

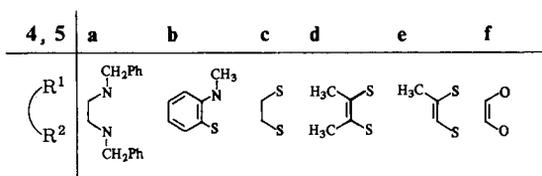
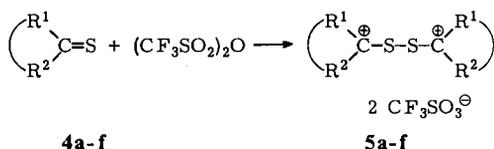


Dieser Befund ist überraschend insofern, als Trifluormethansulfonsäureanhydrid, das ansonsten als kräftiges Elektrophil bekannt ist<sup>5)</sup>, sich hiermit in die lange Liste von Oxidationsmitteln einreicht, mit denen Thiocarbonylverbindungen in Dikation-disulfide **3** umgewandelt werden können<sup>6-10)</sup>.

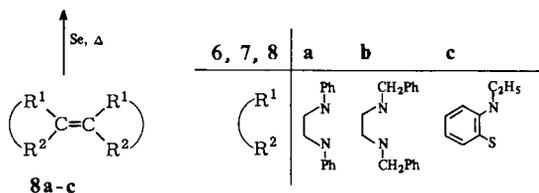
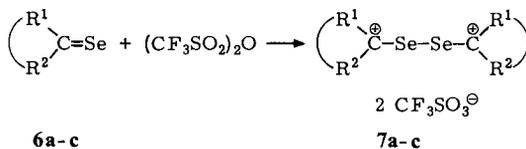
Wir haben unsere früheren Untersuchungen<sup>4)</sup> nun auf weitere heteroatomsubstituierte Thione sowie auf Selone ausgeweitet und gefunden, daß die oxidative Dimerisierung durch  $\text{Tf}_2\text{O}$  eine generelle Reaktion ist. Über Synthese und Eigenschaften der somit erhaltenen Dikation-dichalkogenide vom Typ **3** und einige Vergleiche mit den unabhängig dargestellten Dikation-chalkogeniden vom Typ **2** berichtet die vorliegende Arbeit.

### Dikation-disulfide und -diselenide

Die Umsetzung der N,N-, N,S-, S,S- bzw. O,O-substituierten Thione **4a-f** mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  in Methylenechlorid führt in glatter Reaktion zu den Dikation-disulfiden **5a-f**.



Auch von Selenoharnstoff ist bekannt, daß er durch gängige Oxidationsmittel wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  oder  $\text{Ag}^+$  in das C,C'-Diselenobis(formamidinium)-Salz umgewandelt werden kann<sup>11)</sup>. Ob auch hier  $\text{Tf}_2\text{O}$  seine oxidativen Eigenschaften entfaltet, wurde an den Selonen **6a-c** getestet, welche nach einer literaturbekannten Methode<sup>12)</sup> aus den elektronenreichen Olefinen **8a-c** und elementarem Selen zugänglich sind. Wie im Fall der analogen Thione fand auch hier eine oxidative Dimerisierung statt; die Dikation-diselenide **7a-c** wurden in Ausbeuten von 70–87% isoliert.

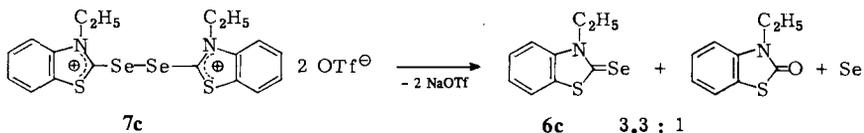
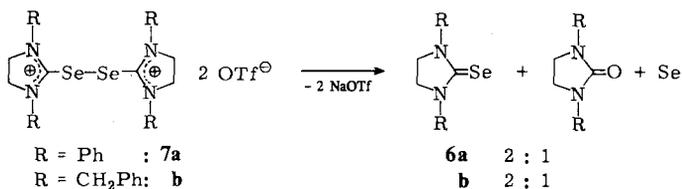
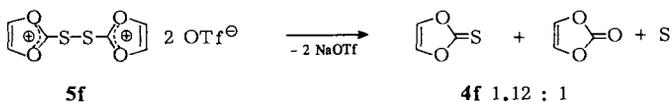
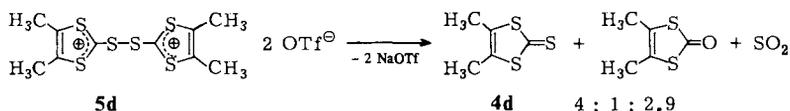
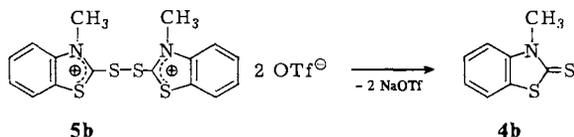
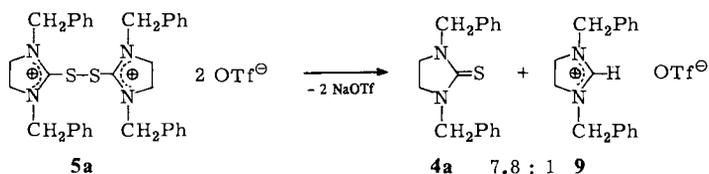


Zur Synthese von **5a-f** und **7b** wurden Thion bzw. Selon und  $\text{Tf}_2\text{O}$  im molaren Verhältnis 2:1 umgesetzt, während sich für **7a** und **c** die Verwendung äquimolarer Edukt-

mengen als vorteilhaft erwiesen hat. Es sei daran erinnert, daß zwei mögliche, aber nicht notwendigerweise vollständige mechanistische Vorschläge<sup>4)</sup> eine 1:1-Stöchiometrie für diese Reaktionen vorsehen.

Man erwartet, daß die Dikation-dichalkogenide **5** und **7** durch geeignete Reduktionsmittel wieder in die zugrundeliegenden Thione bzw. Selone gespalten werden. In der Tat gelingt dies quantitativ bereits mit Natriumiodid in Acetonitril, wie an **5a**, **b**, **7a** und **c** getestet wurde. Damit unterscheiden sich diese Systeme etwa vom Thioharnstoff/Bis(formamidinium)-System, für das sich in Gegenwart von  $I_2/I^-$  ein Gleichgewicht einstellt<sup>6)</sup>.

Schema 1. Produkte der alkalischen Hydrolyse (0.1 N NaOH) von Dikation-disulfiden und -diseleniden. Die Produktverhältnisse wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt



Die Hydrolyseempfindlichkeit der Dikation-dichalkogenide **5** und **7** ist recht unterschiedlich. Während Derivate mit Formamidinium- oder Imidazolium-Substituenten (**5a**, **7a**, **b**) gegen Wasser stabil sind<sup>4,7-9,11</sup>, ist dies bei den anderen Heteroatom-substituierten Carbenium-Ionen nicht mehr der Fall. Die Hydrolyseneigung nimmt von N,S- über S,S- zu O,O-substituierten Systemen zu. Das Dioxolium-disulfid **5f** ist bereits so feuchtigkeitsempfindlich, daß es selbst durch Feuchtigkeitsspuren in „trockenen“ Lösungsmitteln und unter Argonatmosphäre innerhalb kurzer Zeit quantitativ hydrolysiert wurde.

Diese Befunde weisen übrigens auf einen Vorteil bei der Verwendung von  $\text{Tf}_2\text{O}$  als Oxidationsmittel hin, den es mit  $\text{NO}^+$ -Salzen oder der elektrochemischen Oxidation<sup>9</sup> teilt: Es wird das bei der Synthese von Dikation-dichalkogeniden mit vielen anderen Oxidationsmitteln notwendige Arbeiten im wäßrigen Medium vermieden, so daß auch hydrolyseempfindliche Dikation-dichalkogenide bequem zugänglich sind.

Gegen verdünnte Natronlauge sind auch **5a**, **7a** und **b** nicht stabil. Eine Untersuchung der alkalischen Hydrolysen für diese und die anderen Dikation-dichalkogenide ergab sehr unterschiedliche Produktverteilungen, die in Schema 1 zusammengestellt sind.

Das Produktbild der Hydrolyse von **5a** hat seine Parallelen in der Hydrolyse anderer Formamidinium- bzw. Imidazolium-disulfide<sup>4</sup> sowie von Bis(2,3-diaminocyclopropenylum)-disulfiden<sup>10</sup>.

Stets wird das Thion in großem Überschuß gegenüber dem schwefelfreien Carbenium-Ion gefunden. Bemerkenswerterweise erhält man ein anderes Resultat für die Hydrolyse der zu **5a** analogen Dikation-diselenide **7a** und **b**: Hier entsteht neben rotem Selen und dem jeweiligen Selon auch die zugehörige Carbonylverbindung in geringerem Umfang. Thion und Keton findet man auch bei der alkalischen Hydrolyse der Dikation-disulfide **5d** und **f**. Nicht nur das unterschiedliche Mengenverhältnis dieser Produkte in den zwei Hydrolysen, sondern auch die unterschiedlichen anorganischen Beiprodukte (Schwefeldioxid im Fall von **5d**, Schwefel für **5f**) sprechen für einen uneinheitlichen Hydrolysemechanismus.

Zur Deutung der unterschiedlichen Befunde kann man davon ausgehen, daß der Angriff eines Nucleophils am Dikation-dichalkogenid prinzipiell am Carbenium-Zentrum und am Schwefel bzw. Selen erfolgen kann (Schema 2).

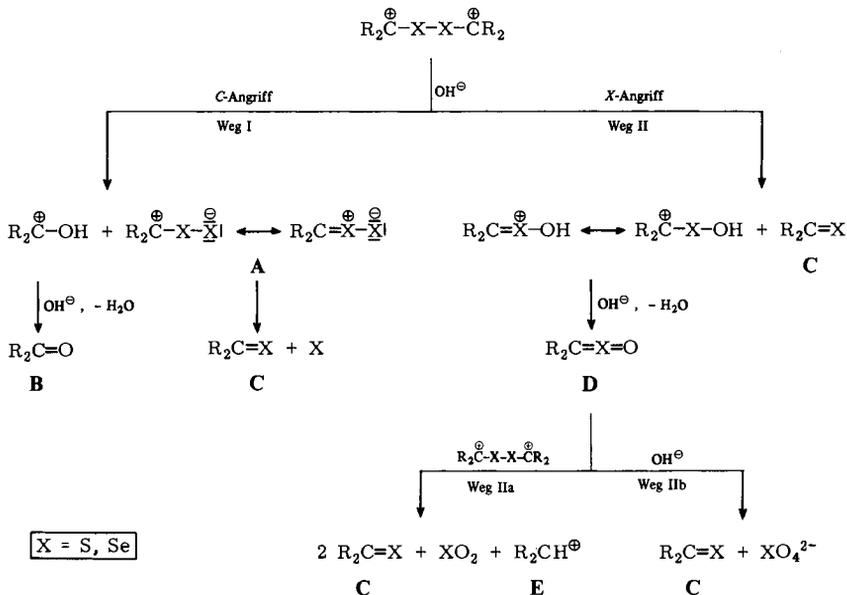
Der Angriff am Carbenium-Ion (Weg I) verursacht die Fragmentierung des Dikation-dichalkogenids in das Ylid **A** und Carbonylverbindung **B**, wovon ersteres in Thion (Selon) **C** und Schwefel (Selen) zerfällt. Man erwartet ein Molverhältnis der Fragmentierungsprodukte von 1:1:1. Der Angriff eines Nucleophils an der XX-Brücke (Weg II) ist eine wohlbekannte Reaktion neutraler Disulfide<sup>13-15</sup> bzw. Diselenide<sup>16</sup>. Für die entsprechende Reaktion der Dikation-dichalkogenide mit  $\text{OH}^-$  erwartet man neben dem Thion (Selon) **C** das Thion- bzw. Selonoxid **D**. Nach einem Vorschlag von *Yoshida*<sup>10</sup> reagiert **D** mit noch vorhandenem Dikation-dichalkogenid, wobei schließlich weiteres Thion (Selon) **C**,  $\text{SO}_2$  ( $\text{SeO}_2$ ) und das Carbenium-Ion **E** entstehen (Weg IIa). Eine andere Möglichkeit (Weg IIb) ist die alkalische Hydrolyse des Sulfin **D**, die zu Thion (Selon) und eventuell anderen Spaltprodukten wie z. B.  $\text{XO}_4^{2-}$  führt. Als relativ langsame Reaktion wurde dies für Thioacetamid-S-oxid bereits beobachtet<sup>17</sup>.

**5a** scheint überwiegend nach Weg IIa gespalten zu werden, wenn auch das gefundene Produktverhältnis (Thion/Formamidiniumsalz) größer ist als 3:1, wie es nach *Yoshida's* Mechanismus gefordert wird – ein Befund, der sich bisher in allen bekannten Fällen<sup>4,9,10</sup> ergab. Zusammen

mit dem Hydrolyseergebnis von **5b**, wo lediglich Thion als Spaltprodukt gefunden wurde, deutet dies möglicherweise darauf hin, daß donorstibuierte Sulfine vom Typ **D** auch anders als durch Weg IIa, b angedeutet ins Thion umgewandelt werden können. Ob bei diesen Hydrolysen auch  $\text{SO}_2$  gebildet wurde, wurde nicht überprüft.

Eine Konkurrenz zwischen den Hydrolysewegen I und II läßt sich aus dem Produktbild für **5d** ableiten, wenn sich auch die Produktverhältnisse wiederum nicht mit der aus Schema 2 abzuleitenden Stöchiometrie decken. Insbesondere überrascht die beträchtliche Menge an Schwefeldioxid, das in diesem Fall quantitativ nachgewiesen wurde. Relativ einheitlich nach Weg I dürfte **5f** hydrolysiert werden, da man hier Thion, Keton und elementaren Schwefel in etwa äquimolaren Mengen findet.

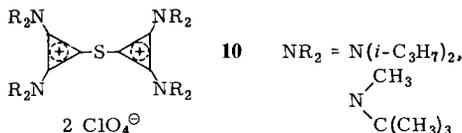
Schema 2. Hydrolysewege für Dikation-dichalkogenide



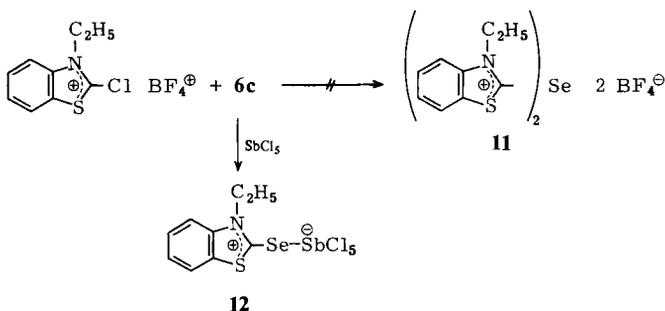
Das Auftreten von elementarem Selen bei den alkalischen Hydrolysen der Dikation-diselenide weist hingegen auf einen Mechanismus nach Weg I hin. Da jedoch das Selon/Keton-Verhältnis immer größer als 1 ist, dürfte hier ein Teil des Edukts nach Weg II reagieren, d. h. das Nucleophil  $\text{OH}^-$  kann sowohl am Selen als auch am Carbenium-Zentrum angreifen. Es sei darauf verwiesen, daß sich das unterschiedliche Verhalten der Disulfide und Diselenide bei gleichen Kationsubstituenten durchaus mit den Erwartungen auf der Basis des HSAB-Konzepts<sup>18,19</sup> deckt, wonach Se eine weichere Base als S ist und somit die Wechselwirkung von  $\text{OH}^-$  mit dem ebenfalls relativ weichen Carbenium-Zentrum in den Diseleniden an Bedeutung gewinnt. Eine ähnliche Betrachtung für die unterschiedlich substituierten Disulfide in Schema 1 läßt in der Reihenfolge von N,N-, N,S-, S,S- und O,O-Substitution eine zunehmende Bedeutung des  $\text{C}^+$ -Angriffs seitens des  $\text{OH}^-$ -Ions erwarten, da in dieser Sequenz das Carbenium-Zentrum zunehmend härter wird. Das Produktbild der Hydrolyse von **5a**, **b**, **d** und **f** ist mit dieser Anschauung im Einklang, da die aus einem  $\text{C}^+$ -Angriff abzuleitende Bildung der jeweiligen Carbonylverbindung für **5a** und **b** unterbleibt, für **5d** in untergeordnetem Maße beobachtet wird und für **5f** laut Produktverhältnis die dominierende Reaktion ist. Diese Aussagen gelten unter dem Vorbehalt, daß die in Schema 2 formulierten Hydrolysemechanismen zutreffen und das Reaktionsgeschehen zumindest dominieren.

## Dikation-sulfide und -selenide

Dikation-chalkogenide sind, wie soeben beschrieben, nicht analog zur Dikation-ether-Synthese aus Thionen (Selonen) und  $\text{Tf}_2\text{O}$  zugänglich. Die einzigen bislang bekannten Dikation-sulfide (**10**) wurden aus den entsprechenden Chlorcyclopropenylum-Salzen und Cyclopropenthionen hergestellt<sup>10,20</sup>.



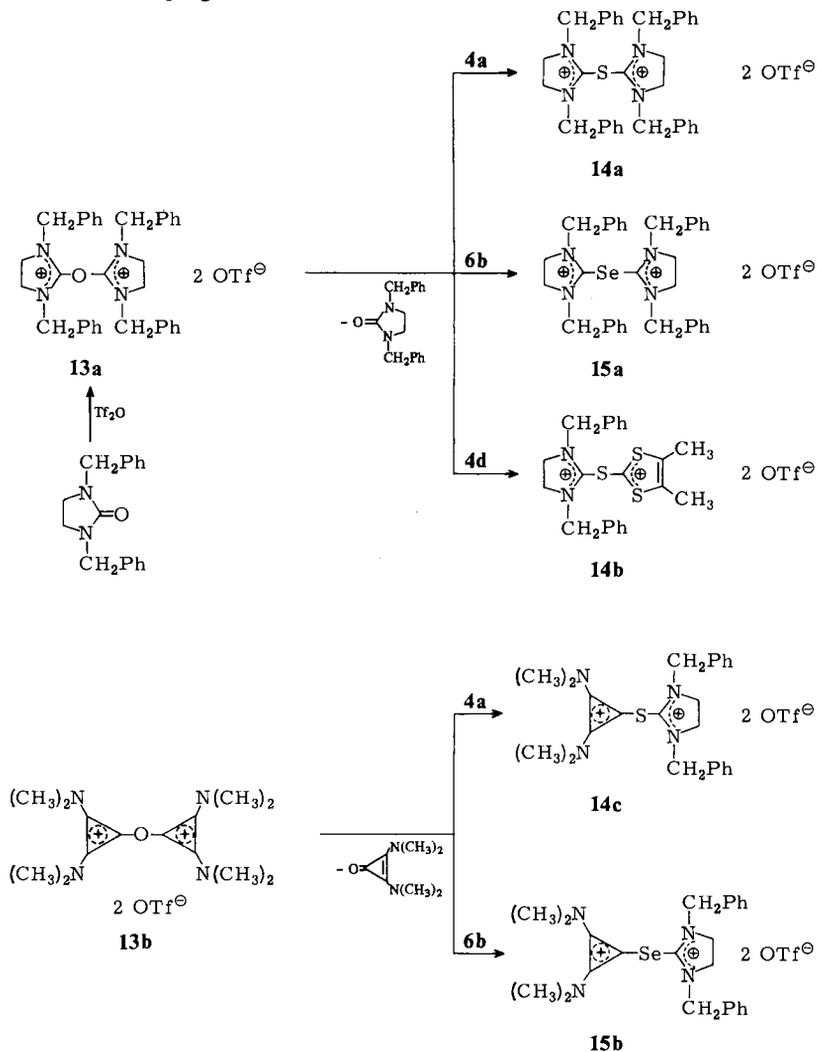
Allerdings ist diese Synthese auf die nucleophilsten Thione beschränkt. Sie gelingt bereits nicht mehr, wenn die Aminogruppen am Dreiring durch *tert*-Butylgruppen ersetzt werden<sup>3</sup>). Diese Erfahrungen mußten auch wir machen beim Versuch, das Dikation-selenid **11** aus dem Selon **6c** und dem 2-Chlor-3-ethylbenzothiazolium-Ion herzustellen. Die Reaktion läßt sich auch nicht in Gegenwart von  $\text{SbCl}_5$  erzwingen, stattdessen erhält man lediglich das Addukt **12** von **6c** mit der Lewis-Säure – eine Reaktion, die erwartungsgemäß ohne Beteiligung des Benzothiazolium-Salzes abläuft.



Einen brauchbaren Zugang zu Dikation-sulfiden und -seleniden fanden wir jedoch in der Umsetzung von Thionen bzw. Selonen mit Dikation-ethern. Die symmetrischen Verbindungen **14a** und **15a** sowie die gemischt-substituierten Dikation-chalkogenide **14b, c** und **15b** wurden auf diese Weise aus den Dikation-ethern **13a, b** unter nucleophiler Verdrängung der zugehörigen Carbonylverbindung synthetisiert.

Entsprechend der höheren Nucleophilie von Selonen lassen sich Dikation-selenide nicht nur durch Umsetzung mit Dikation-ethern, sondern auch mit Dikation-thioethern erhalten. Beispielsweise setzen sich **14a** und das Selon **6b** mit **15a** und dem Thion **4a** ins Gleichgewicht; bei Raumtemperatur in Acetonitril beobachtet man ein 3:2-Verhältnis von **15a** zu **14a**. Die in der Reihe **6b** > **4a** > **4b** abnehmende Nucleophilie<sup>21</sup>) der eingesetzten Thione bzw. Selone spiegelt sich auch in den Reaktionszeiten wider (siehe exp. Teil); diese Abstufung ist sicherlich auch der Grund dafür, daß sich **14b** mit überschüssigem Thion **4d** nicht zum symmetrischen Bis(dithiolium)sulfid um-

setzen läßt, denn dabei freigesetztes Imidazolidinthion **4a** ist nucleophiler als **4d** und verschiebt das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Edukte. Somit ist die Synthese symmetrischer Dikation-chalkogenide auf Fälle beschränkt, in denen der zugehörige Dikation-ether zugänglich ist.



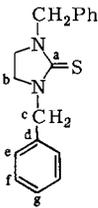
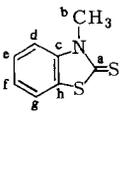
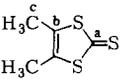
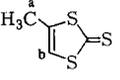
### $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Vergleich von Dikation-dichalkogeniden und -chalkogeniden

Erwartungsgemäß äußert sich die kationische Natur der Substituenten in den Dichalkogeniden und Sulfiden (Seleniden) in einer Tieffeldverschiebung aller Protonensignale gegenüber den zugrundeliegenden Thionen (Selonen), wovon lediglich die benzyllischen Protonen von **5a**, **7b** und **15a** eine Ausnahme machen (Tab. 1). In den Cycloprope-

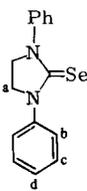
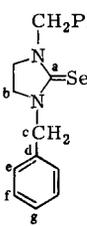
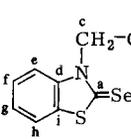
nylium-substituierten Systemen **14c** und **15b** äußert sich die kationische Natur auch in einer behinderten Rotation um die C=NMe<sub>2</sub>-Bindungen, und man beobachtet bei Gerätetemperatur im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Singulets für die Methylgruppen. Dieses Phänomen wird auch beim Dikation-ether **13b** und anderen aminosubstituierten Cyclopropenyliumsalzen<sup>20</sup> angetroffen.

Beim Vergleich der Daten von **7b** mit **15a** oder von **5a** mit **14a** fällt auf, daß die Signale des Dikation-sulfids (-selenids) bei höherem Feld erscheinen als die des zugehörigen Dikation-disulfids (-diselenids). Es scheint sich hier eine bei neutralen Sulfiden (Seleniden) des Typs RS<sub>n</sub>R (RSe<sub>n</sub>R) vorhandene Gesetzmäßigkeit wiederzufinden, wonach mit steigendem n eine zunehmende Tieffeldverschiebung der Protonensignale in den aliphatischen oder aromatischen Substituenten R zu verzeichnen ist<sup>23,24</sup>. Diese Verschiebung ist mit ca. 0.15–0.20 ppm am größten beim Übergang von n = 1 zu n = 2 und strebt mit wachsendem n einem Grenzwert zu.

Tab. 1. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten<sup>a)</sup> der Dikation-dichalkogenide, -chalkogenide und zugehörigen Thione (Selone). Die <sup>1</sup>H-Daten stehen in der linken, die <sup>13</sup>C-Daten in der rechten Spalte zu jeder Verbindung

	Thion/Selon		Dikation-dichalkogenid		symm. Dikation-chalkogenid	
	<b>4a</b>		<b>5a</b>		<b>14a</b>	
	a	184.4		164.9	158.8	
	b	3.36 46.4	3.84	50.1	3.76 50.8	
	c	4.80 52.1	4.85	54.0	4.76 54.3	
	d	138.5		133.9	132.8	
	e, f, g	7.36 128.7, 129.1, 129.8	7.46	130.4(2×), 129.9	7.40 130.5(2×), 129.9	
		<b>4b<sup>b)</sup></b>		<b>5b<sup>b)</sup></b>		
		a	190.4		175.8	
		b	3.75 33.8	4.35	39.5	
		c	143.4		144.9	
d-g		7.10–7.65 114.1, 125.9, 122.3, 128.1	7.73–8.40	118.3, 130.7, 125.4, 131.9		
h		128.1		131.9		
	<b>4c</b>		<b>5c</b>			
	a	4.02	4.50			
	<b>4d</b>		<b>5d</b>			
	a	213.9				
	b	136.7				
	<b>4e</b>		<b>5e</b>			
	a	2.27 <sup>c)</sup>		2.94 <sup>d)</sup>		
	b	6.78 <sup>c)</sup>		8.92		
	<b>4f</b>		<b>5f</b>			
	a	7.65	8.52			

Tab. 1 (Fortsetzung)

		Thion/Selon	Dikation-dichalkogenid	symm. Dikation-chalkogenid		
		<b>6a</b>	<b>7a</b>			
	a	4.11	4.45			
	b-d	7.20- 7.65	7.20- 7.65			
		<b>6b</b>	<b>7b</b>	<b>15a</b>		
	a		183.2	161.8	159.6	
	b	3.40	47.3	3.84	49.9	3.76 50.7
	c	4.89	53.8	4.85	54.9	4.78 55.2
	d		138.0		133.9	133.1
	e-g	7.37	128.8, 129.1, 129.8	7.46	129.5, 130.1(2x)	7.40 129.7, 130.4(2x)
		<b>6c<sup>e,f</sup></b>	<b>7c<sup>e,f</sup></b>			
	a		185.3	170.2		
	b	1.35	12.4	1.58	14.4	
	c	4.55	44.9	4.83	50.8	
	d		143.8		144.9	
	e-h	7.21-	114.8, 126.6,	7.66-	118.5, 130.9,	
	7.71	122.8, 128.8	8.37	125.7, 132.2		
i		132.0		134.6		
<b>Gemischt-substituiertes Dikation-chalkogenid 14b</b>						
a-g wie bei <b>4a</b>		a-c wie bei <b>4d</b>				
a	158.3	a	176.3			
b	4.04 50.6	b	133.8			
c	4.95 54.2	c	2.64 15.2			
d	133.8					
e, f, g	7.39 130.1, 130.3, 130.5					

a) Alle Messungen in  $[D_3]$ Acetonitril, soweit nicht anders vermerkt;  $\delta$ -Skala mit TMS als Standard. - b) Zuordnung in Analogie zu Literaturangaben<sup>22)</sup>. - c)  $|^4J| = 2.5$  Hz. - d)  $|^4J| < 1$  Hz. - e) In  $[D_3]$ Nitromethan. - f) Zuordnung teilweise in Analogie zu mit **4b** verwandten Verbindungen.

Augenfälligste Änderung im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum beim Übergang von den neutralen Thionen (Selonen) zu den Dikationen **7** und **15** ist eine deutliche Hochfeldverschiebung des Signals des ehemaligen  $C=S$  ( $C=Se$ )-Kohlenstoffs. Sie beträgt etwa 15–21.5 ppm beim Übergang zu Dikation-dichalkogeniden und ca. 24–26 ppm für Dikation-chalkogenide (Tab. 1); zwischen **4d** und dem Dikation-thioether **14b** findet man sogar eine Differenz von 37.6 ppm. Eine wesentlich kleinere diamagnetische Verschiebung von lediglich 7.4 ppm beobachtet man zwischen 1,3-Dibenzyl-2-imidazolidinon und dem zugehörigen Dikation-ether **13a**. Eine auch größenordnungsmäßig ähnliche Beziehung

zwischen offenen oder cyclischen Harnstoffen (Thioharnstoffen) und Uronium-(Thiouronium-) Salzen ist bereits bekannt<sup>25)</sup>. In diesen Systemen wurde gefunden, daß die Resonanz des Carbenium-Kohlenstoffs um so mehr hochfeldverschoben wird, je stärker die Ladungsdelokalisierung innerhalb des Amidiniumsystems ist, was mit der Situation in einfachen Ketonen und Amidinen kontrastiert, wo die Zunahme positiver Ladung sich in der erwarteten Tieffeldverschiebung des  $C_{sp^2}$ -Kohlenstoff-Signals dokumentiert. Als Gründe für die mangelnde Korrelation zwischen  $C^+$ -Ladungsdichte und chemischer Verschiebung werden das Dominieren von Bindungsordnungstermen im paramagnetischen Verschiebungsparameter<sup>26)</sup> oder dessen Beeinflussung durch die Änderung der mittleren Anregungsenergie  $\Delta E$  beim Übergang von den neutralen  $>C=X$ -Verbindungen zu  $>C^+ - X - R$  angesehen<sup>25)</sup>.

Im Einklang mit der Beobachtung, daß durch Akzeptorsubstituenten am Schwefelatom von Thiouroniumsalzen eine weitere Hochfeldverschiebung des Signals des  $C_{sp^2}^+$ -Kohlenstoffs hervorgerufen wird<sup>25)</sup>, findet man das Signal des Carbenium-Kohlenstoff der Dikation-sulfide (-selenide) in Tab. 1 immer bei höherem Feld als in den Dikation-disulfiden (-diseleniden).

Abschließend sei noch erwähnt, daß das Kohlenstoffatom der  $CF_3SO_3^-$ -Gegenionen zu den in Tab. 1 aufgeführten Dikationen als Quartett bei  $\delta = 122.0 - 122.7$  mit einer  $^1J(C,F)$ -Kopplung von 312 – 320 Hz beobachtet wird.

Wir danken Frau *M. Alester* für die Elementaranalysen und die Anfertigung von IR-Spektren. Herrn Prof. Dr. *M. Regitz* schulden wir Dank für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. An den experimentellen Arbeiten waren Herr cand. chem. *P. Kau* und Herr cand. chem. *P. Sebald* im Rahmen von Fortgeschrittenenarbeiten beteiligt. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät Mettler FP 5. – Zersetzungspunkte: Kupferblock. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elemental Analyzer 240; alle hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden unter Schutzgas in Aluminium-Kapseln abgefüllt. – IR-Spektren: Beckman Acculab 3. –  $^1H$ -NMR: Varian EM 390 (90 MHz), TMS als interner Standard. –  $^{13}C$ -NMR: Bruker WP 200 (50.19 MHz), TMS als Standard. –  $^{19}F$ -NMR: Varian EM 390 (56.45 MHz), Hexafluorbenzol als Standard. – Alle Synthesen der Dikation-dichalkogenide und -chalkogenide wurden unter  $N_2$ - oder Ar-Atmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet. Trifluormethansulfonsäureanhydrid<sup>27)</sup> wurde vor Gebrauch von Phosphorpentoxid destilliert.

### Thione und Selone

*1,3-Dibenzyl-2-imidazolidinithion (4a)*: Für diese bereits bekannte Verbindung<sup>28)</sup> wurde eine neue Synthese erarbeitet: 6.05 g (12.1 mmol) **8b**<sup>29)</sup> und 0.77 g (24.2 mmol) Schwefel werden vermisch und 45 min auf 160 °C erhitzt. Nach kurzem Abkühlen nimmt man die Schmelze in 50 ml siedendem Ethanol auf und läßt dann bei –30 °C auskristallisieren. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 4.90 g (72%) schwachgelbes **4a** vom Schmp. 87 °C (Lit.<sup>28)</sup> 93 °C). – IR (KBr): 3050 (w, br), 2900 (w, br), 1505 (s), 1450 (s), 1365 (m), 1340 (s), 1275 (s), 1245 (s), 1085 (w), 1040 (s), 960 (s), 735 (m), 700 (m), 680 (w), 640 (w)  $cm^{-1}$ .

$C_{17}H_{18}N_2S$  (282.4) Ber. C 72.29 H 6.42 N 9.92 Gef. C 72.3 H 6.48 N 9.9

*1,3-Diphenyl-2-imidazolidinelson (6a)*: 3.00 g (6.75 mmol) **8a**<sup>30)</sup> und 1.07 g (13.55 mmol) Selen werden vermischt und 60 min auf 250 °C erhitzt. Die weitere Aufarbeitung analog **4a** liefert nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol 1.50 g (37%) braunglänzende Kristalle vom Schmp. 186 °C. – IR (KBr): 3040 (w), 2920 (w), 1600 (s), 1495 (s), 1465 (m), 1425 (m), 1400 (s), 1330 (s), 1290 (s), 1260 (s), 1075 (w), 750 (s), 685 (s) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Se (301.2) Ber. C 59.80 H 4.68 N 9.29 Gef. C 59.9 H 4.85 N 9.4

*1,3-Dibenzyl-2-imidazolidinelson (6b)*: 2.13 g (4.26 mmol) **8b**<sup>29)</sup> und 0.67 g (8.52 mmol) Selen werden vermischt und 45 min auf 170–180 °C erhitzt. Die weitere Aufarbeitung analog **4a** ergibt 1.45 g (52%) grauglänzendes **6b** vom Schmp. 113 °C. – IR (KBr): 3040 (w), 2950 (w), 1510 (s), 1455 (m), 1430 (s), 1350 (m), 1320 (s), 1300 (m), 1240 (m), 1210 (s), 1080 (w), 1030 (w), 995 (m), 935 (m), 810 (w), 760 (s), 700 (s) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Se (329.3) Ber. C 62.00 H 5.51 N 8.50 Gef. C 62.1 H 5.57 N 8.5

*3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolselelon (6c)*: 10.09 g (30,9 mmol) **8c**<sup>31)</sup> und 4.88 g (61,8 mmol) Selen werden 30 min auf 170 °C erhitzt. Die weitere Aufarbeitung analog **4a** liefert 10,6 g (71%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 85 °C. – IR (KBr): 3000 (m), 1460, 1370, 1315, 1240, 1130, 1105, 1080, 985, 905, 745 (alle s) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NSSe (242.2) Ber. C 44.63 H 3.75 N 5.78 Gef. C 44.3 H 3.79 N 5.7

## Dikation-disulfide und -diselenide

*2,2'-Dithiobis(1,3-dibenzyl-2-imidazolinium)-bis(trifluormethansulfonat) (5a)*: Zu 0.70 g (2.48 mmol) **4a** in 3 ml Dichlormethan tropft man bei –10 °C eine Lösung von 0.21 ml (1.24 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 2 ml Dichlormethan, rührt noch 1 h und fällt mit Ether: Ausb. 0.88 g (82%) als farbloses Pulver vom Schmp. 122 °C. – IR: 3080 (w), 1595/1570 (s, C=N), 1500 (m), 1455 (m), 1430 (w), 1365 (w), 1260 (s, br)/1225 (sh)/1150 (s)/1030 (s) (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 925 (w), 730, 700, 630 (alle m) cm<sup>-1</sup>. – <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 85.7.

C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>4</sub> (862.9) Ber. C 50.10 H 4.20 N 6.49 Gef. C 49.6 H 4.29 N 6.6

*2,2'-Dithiobis(3-methylbenzothiazolium)-bis(trifluormethansulfonat) (5b)*: Bei 0 °C tropft man 0.24 ml (1.38 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 5 ml Dichlormethan zu einer Lösung von 0.50 g (2.76 mmol) **4b**<sup>31)</sup> in 5 ml Dichlormethan, wobei eine leichte Trübung auftritt. Vorsichtiges Fällen mit Ether ergibt 0.81 g (89%) farbloses **5b** vom Schmp. 148 °C. – IR (KBr): 3100 (w), 3040 (w), 1600 (w), 1510, 1480, 1455, 1405 (alle m), 1280/1255/1230/1160/1035 (alle s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1060 (m), 820 (m), 765 (s), 645 (s) cm<sup>-1</sup>. – <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 85.2.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>6</sub> (660.7) Ber. C 32.72 H 2.14 N 4.24 Gef. C 32.2 H 2.14 N 4.2

*2,2'-Dithiobis(1,3-dithiolanium)-bis(trifluormethansulfonat) (5c)*: Zur Lösung von 2.72 g (20 mmol) **4c** in 45 ml Dichlormethan tropft man bei 0 °C 1.7 ml (10 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 10 ml Dichlormethan und rührt noch 30 min bei dieser Temp. Nach Absaugen und Waschen mit Ether erhält man 4.10 g (72%) blaßgelbes, hydrolyseempfindliches **5c**, das sich ab 63 °C zersetzt. – IR (Acetonitril): 1670 (w), 1640 (m), 1270/1225/1160/1070/ (alle s)/1020 (m) (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Bereich), 890 (m), 830 (m), 760 (w), 640 (s) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (570.6) Ber. C 16.84 H 1.41 Gef. C 16.50 H 1.41

*2,2'-Dithiobis(4,5-dimethyl-1,3-dithiolium)-bis(trifluormethansulfonat) (5d)*: Zur Lösung von 0.40 g (2.48 mmol) **4d**<sup>32)</sup> in 4 ml Dichlormethan tropft man bei 0 °C 0.22 ml (1.24 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 1 ml Methylenchlorid und rührt noch 1 h bei dieser Temp. Nach Absaugen und mehrmaligem Waschen mit Ether erhält man 0.62 g (82%) gelbes, hydroly-

seempfindliches **5d** vom Schmp. 125 °C. – IR (KBr): 1495 (w), 1260 (s, br)/1230 (m)/1175 (s)/1065 (w)/1040 (s) ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Bereich), 645 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 85.4$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_8$  (622.7) Ber. C 23.15 H 1.94 Gef. C 23.60 H 2.00

**2,2'-Dithiobis(4-methyl-1,3-dithiolium)-bis(trifluormethansulfonat)** (**5e**): Die Umsetzung von **4e**<sup>33</sup> mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid analog zur Synthese von **5d** ergibt **5e** als feuchtigkeitsempfindliches, gelbes Pulver, das sich ab 95 °C zersetzt, Ausb. 65%. – IR (Nujol): 3120, 3090, 1520 (alle m), 1260 (s, br)/1230 (sh)/1150 (s, br)/1030 (s) ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 995 (m), 830 (m), 630 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_8$  (594.6) Ber. C 20.2 H 1.35 Gef. C 21.2 H 1.39

**2,2'-Dithiobis(1,3-dioxolium)-bis(trifluormethansulfonat)** (**5f**): Die Umsetzung von **4f**<sup>33</sup> mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid analog zu **5d** liefert **5f** als farbloses, äußerst hydrolyseempfindliches Pulver, das sich ab 60 °C zersetzt, Ausb. 62%. Die Aufnahme eines IR-Spektrums gelang nicht.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_6\text{O}_{10}\text{S}_4$  (502.4) Ber. C 19.12 H 0.80 Gef. C 18.2 H 0.92

**2,2'-Diselenobis(1,3-diphenyl-2-imidazolinium)-bis(trifluormethansulfonat)** (**7a**): Zur Lösung von 0.47 g (1.56 mmol) **6a** in 3 ml Dichlormethan tropft man bei 0 °C 0.27 ml (1.59 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 2 ml Dichlormethan, wobei sich die Lösung rot färbt. Nach Fällen mit Ether und Waschen des Niederschlags mit Ether erhält man 0.51 g (70%) gelbes **7a** vom Schmp. 173 °C. – IR (KBr): 1550 (s), 1490 (w), 1260 (s)/1225 (m)/1155 (s)/1030 (s) ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 760 (m), 690 (m), 634 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Se}_2$  (900.6) Ber. C 42.68 H 3.13 N 6.22 Gef. C 42.4 H 3.28 N 6.3

**2,2'-Diselenobis(1,3-dibenzyl-2-imidazolinium)-bis(trifluormethansulfonat)** (**7b**): Man versetzt eine Lösung von 2.45 g (7.44 mmol) **6b** in 10 ml Dichlormethan mit 0.63 ml (3.72 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid. Die rote Lösung wird auf –30 °C gekühlt und **7b** nach 1 h mit Ether gefällt; 3.10 g (87%) hellgelbes Pulver vom Schmp. 142 °C. – IR (KBr): 3000 (w), 1565 (s), 1495 (m), 1450 (m), 1430 (w), 1350 (m), 1255 (s, br)/1220/1155/1025 (alle s,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 915 (w), 800 (w), 735 (w), 690 (m), 630 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 85.5$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Se}_2$  (956.7) Ber. C 45.19 H 3.79 N 5.85 Gef. C 44.7 H 3.81 N 5.8

**2,2'-Diselenobis(3-ethylbenzothiazolium)-bis(trifluormethansulfonat)** (**7c**): Zu einer auf –60 °C gekühlten Lösung von 1.21 g (5.0 mmol) **6c** in 15 ml Dichlormethan tropft man 0.85 ml (5.0 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 2 ml Methylenchlorid. Nach ca. 30 min fällt aus der roten Lösung ein gelber Niederschlag aus; die Fällung wird mit Ether vervollständigt. Nach Absaugen und Waschen mit Ether verbleiben 1.56 g (80%) blaßgelbes **7c** vom Schmp. 162 °C. – IR (KBr): 1500 (w), 1435 (m), 1315 (sh), 1270 (s, br)/1230/1160/1035 (alle s,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 1115 (w), 765 (m), 640 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 85.3$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4\text{Se}_2$  (782.5) Ber. C 30.70 H 2.30 N 3.58 Gef. C 30.40 H 2.30 N 3.60

#### *Alkalische Hydrolysen von Dikation-disulfiden und -diseleniden (Schema 1)*

Sofern nicht anders vermerkt, wurde die Identität der Spaltprodukte durch NMR-, IR- und Schmp.-Vergleich mit authentischen Proben sichergestellt. Natriumtrifluormethansulfonat wurde immer nur IR-spektroskopisch identifiziert (in KBr: 1610 (m, br), 1255 (s), 1230 (sh), 1165 (s), 1035 (s), 645 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Hydrolyse von 5a**: Die Lösung von 829 mg (0.96 mmol) **5a** in wenig Acetonitril wird mit 19.2 ml 0.1 N NaOH versetzt. 397 mg (1.41 mmol) **4a** fallen dabei aus und werden abfiltriert. Das wäßrige Filtrat wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand in 70 ml Dichlormethan aufgenommen. 325 mg (1.89 mmol) Natriumtrifluormethansulfonat bleiben dabei ungelöst. Nach Trocknen des Dichlormethan-Extrakts über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels

verbleibt ein Öl, das bei Zugabe von Pentan kristallisiert. Mit Ether werden aus dem Feststoff noch Spuren von **4a** herausgewaschen, worauf 75 mg (0.18 mmol) *1,3-Dibenzyl-1-imidazolium-trifluormethansulfonat* (**9**) vom Schmp. 74°C übrigbleiben. – IR (KBr): 3080 (w), 1660 (s, C=N), 1450 (s), 1370 (m), 1260/1230/1150/1035 (alle s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 750 (m), 710 (m), 645 (m) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.73 (s, 4H, Ring-CH<sub>2</sub>), 4.60 (s, 4 benzyl. H), 7.40 (10 arom. H), 8.20 (1H, <sup>+</sup>CH).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (400.4) Ber. C 53.99 H 4.78 N 6.99 Gef. C 53.1 H 4.73 N 6.8

**Hydrolyse von 5b:** Zur Lösung von 341 mg (0.52 mmol) **5b** in 10 ml Acetonitril gibt man 10.4 ml 0.1 N NaOH. Man extrahiert mit 4 × 20 ml Dichlormethan, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Es verbleiben 174 mg (0.96 mmol) **4b** vom Schmp. 83–84°C (authentisches **4b**: 89–90°C). Die wäßrige Phase wird zur Trockene eingedampft und liefert 181 mg (1.05 mmol) Natriumtrifluormethansulfonat.

**Hydrolyse von 5d:** Zur Lösung von 2.35 g (3.78 mmol) **5d** in 80 ml Acetonitril gibt man 100 ml dest. Wasser und dann 78.5 ml 0.1 N NaOH. Die gelbe Suspension wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet; nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 1.17 g eines Gemischs aus Thion **4d** und *4,5-Dimethyl-1,3-dithiol-2-on*<sup>34</sup>) im Molverhältnis ≈ 3.2:1 (NMR-spektroskopisch in [D<sub>6</sub>]Benzol). Die wäßrige Phase wird zur Trockene eingedampft und ergibt 1.29 g (7.5 mmol) Natriumtrifluormethansulfonat.

Zum quantitativen Nachweis von Schwefeldioxid gibt man zur Lösung von 2.705 g (4.34 mmol) **5d** in 100 ml Acetonitril 121 ml 0.1 N NaOH (pH 9), versetzt mit 2.5 ml Perhydrol, bringt mit konz. Salzsäure auf pH 2–3 und erhält nach Zugabe von 9 ml 0.5 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung einen Niederschlag von 0.948 g (4.06 mmol) Bariumsulfat. Die mehrmalige Extraktion des wäßrigen Filtrats mit Dichlormethan ergibt 1.131 g eines Gemischs aus Thion **4d** und *4,5-Dimethyl-1,3-dithiol-2-on*<sup>34</sup>) im Molverhältnis ≈ 4:1, d. h. 5.69 mmol **4d** und 1.42 mmol der Carbonylverbindung.

**Hydrolyse von 5f:** Zur Lösung von 0.630 g (1.26 mmol) **5f** in 20 ml Acetonitril gibt man 26 ml 0.1 N NaOH. Man versetzt mit 100 ml dest. Wasser und schüttelt mit 3 × 50 ml Dichlormethan aus. Die getrockneten vereinigten organischen Phasen werden bei 100 Torr/Raumtemp. eingedampft und liefern 0.230 g eines Gemischs aus **4f** und Vinylcarbonat im Molverhältnis 1.12:1 (NMR-spektroskopisch), d. h. 1.29 bzw. 1.15 mmol. Während der Extraktion bleibt Schwefel ungelöst und scheidet sich an den Gefäßwänden ab. Da er in Schwefelkohlenstoff weitgehend unlöslich ist (amorpher Schwefel), ist eine quantitative Bestimmung nicht möglich.

**Hydrolyse von 7a:** Zur Lösung von 226 mg (0.25 mmol) **7a** in 2 ml Acetonitril gibt man 5.1 ml 0.1 N NaOH. Dabei fallen 17 mg (0.22 mmol) rotes Selen aus. Die Lösung wird nach Zugabe von 100 ml dest. Wasser mit 4 × 30 ml Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen des Lösungsmittels verbleiben 158 mg eines festen Rückstandes, der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch als Gemisch von **6a** und *1,3-Diphenyl-2-imidazolidinon*<sup>35</sup>) im Molverhältnis 2:1 identifiziert wurde. Die wäßrige Phase liefert nach Eindampfen 79 mg (0.46 mmol) Natriumtrifluormethansulfonat.

**Hydrolyse von 7b:** Zur Lösung von 255 mg (0.27 mmol) **7b** in 10 ml Acetonitril gibt man nacheinander 5.3 ml 0.1 N NaOH und 250 ml dest. Wasser, wobei 123 mg eines Gemischs aus rotem Selen und **6b** ausfallen. Das wäßrige Filtrat wird eingedampft und der Rückstand in 180 ml Dichlormethan aufgenommen. 79 mg (0.46 mmol) Natriumtrifluormethansulfonat bleiben ungelöst und werden abfiltriert. Der Dichlormethan-Extrakt liefert 50 mg eines Gemischs von *1,3-Dibenzyl-2-imidazolidinon*<sup>36</sup>) und **6b** im Verhältnis 94:6. Daraus errechnet sich für das Keton eine Menge von 47 mg (0.18 mmol). Unter der Annahme, daß eine zur Hydrolyse von **7a** äquivalente Menge (0.24 mmol) Selen gebildet wird, ergibt sich die Gesamtmenge an **6b** zu 107 mg (0.32 mmol).

**Hydrolyse von 7c:** 711 mg (0.91 mmol) **7c** in 2 ml Acetonitril werden mit 18.2 ml 0.1 N NaOH versetzt; dabei fallen 63 mg (0.71 mmol) rotes *Selen* aus. Die Lösung wird nach Zugabe von 100 ml dest. Wasser mit 5 × 30 ml Dichlormethan extrahiert; der nach Trocknen der organischen Phase und Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand von 390 mg enthält **6c** und *3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon*<sup>37)</sup> im Molverhältnis 3.3:1 (NMR-spektroskopisch), d. h. 1.42 bzw. 0.43 mmol. Aus der wäßrigen Phase erhält man nach Eindampfen 318 mg (1.85 mmol) Natriumtrifluormethansulfonat.

### Dikation-sulfide und -selenide

**Antimonpentachlorid-Addukt 12 von 6c** (Versuchte Synthese von **11**): Eine Lösung von 0.34 g (1.19 mmol) 2-Chlor-3-ethylbenzothiazolium-tetrafluoroborat<sup>38)</sup> und 0.29 g (1.19 mmol) **6c** in Acetonitril wurde mit 0.31 ml (2.44 mmol) Antimonpentachlorid versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Bei Zugabe von Ether fiel **12** als blaßgelbes Pulver vom Schmp. 137 °C aus, das nicht ganz analysenrein war. – IR (KBr): 1585 (m), 1495 (m), 1465 (s), 1425 (s), 1405 (sh), 1320 (m), 1240 (w), 1155 (m), 1140 (m), 1110 (s), 1090 (m), 1050 (m), 1015 (w), 935 (w), 765 (s) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.60 (t, 3H), 4.82 (q, 2H), 7.70–8.37 (m, 4H).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>NSSbSe (541.2) Ber. C 19.95 H 1.68 N 2.59 Gef. C 18.5 H 1.59 N 2.3

Unabhängig aus **6c** und Antimonpentachlorid synthetisiertes **12** war in jeder Hinsicht identisch mit obigem Produkt.

**2,2'-Oxybis(1,3-dibenzyl-2-imidazolinium-bis(trifluormethansulfonat) (13a):** Die Lösung von 3.85 g (14.5 mmol) 1,3-Dibenzyl-2-imidazolidinon<sup>36)</sup> und 1.23 ml (7.24 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 30 ml Tetrachlormethan wird 3 h zum Rückfluß erhitzt, wobei sie eine violette Farbe annimmt. Nach Abkühlen wird Ether zugegeben und der erhaltene Niederschlag aus Acetonitril/Ether umgefällt: 3.40 g (58%) farbloses pulvriges **13a** vom Zers.-P. 186 °C. – IR (KBr): 1665 (m), 1555, 1510, 1470 (alle w), 1265 (s)/1230 (sh)/1165 (s)/1040 (s) (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 710 (w), 645 (w) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.80 (s, Ring-CH<sub>2</sub>), 4.70 (s, Benzyl-CH<sub>2</sub>), 7.48 (Aromaten-CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 4.78 (C-4, -5), 51.8 (Benzyl-C), 132.1 (*ipso*-C), 130.2, 130.4, 130.5 (*o,m,p*-C). – <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 85.3.

C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub> (814.8) Ber. C 53.07 H 4.45 N 6.82 Gef. C 52.9 H 4.44 N 6.8

**2,2'-Thiois(1,3-dibenzyl-2-imidazolinium)-bis(trifluormethansulfonat) (14a):** Die Lösung von 3.25 g (3.99 mmol) **13a** und 1.13 g (3.99 mmol) **4a** in 15 ml Acetonitril wird 3 d bei Raumtemp. gerührt und anschließend 1 h zum Rückfluß erhitzt. Der nach Zugabe von Ether erhaltene Niederschlag wird aus Acetonitril/Ether umgefällt: 2.77 g (83%) farbloses, feuchtigkeitsempfindliches **14a** vom Schmp. 206 °C. – IR (KBr): 1575 (s, C=N), 1510 (m), 1470 (sh), 1450 (m), 1370 (w), 1260 (s, br)/1230 (sh)/1170 (s, br)/1040 (s) (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 645 (m) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (830.9) Ber. C 52.04 H 4.37 N 6.74 Gef. C 51.8 H 4.38 N 6.7

**1,3-Dibenzyl-2-[4,5-dimethyl-1,3-dithiol-2-*io*]thio]imidazolinium-bis(trifluormethansulfonat) (14b):** Die Lösung von 417 mg (0.51 mmol) **13a** und 83 mg (0.51 mmol) **4d**<sup>32)</sup> in 15 ml Acetonitril wird 5 d bei Raumtemp. gerührt, wobei sie sich von gelb nach tiefrot verfärbt. **14b** wird mit Ether gefällt, abgesaugt und mit Ether nachgewaschen: 305 mg (84%) lilafarbenes feuchtigkeitsempfindliches Pulver vom Schmp. 140 °C. – IR (KBr): 1600/1585 (s, C=N), 1505, 1460, 1435 (alle m), 1265 (s, br)/1230/1150/1030 (alle s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 645 (s) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>5</sub> (710.8) Ber. C 40.55 H 3.40 N 3.94 Gef. C 40.1 H 3.40 N 3.9

**1,3-Dibenzyl-2-[[2,3-bis(dimethylamino)cyclopropenyl]thio]imidazolinium-bis(trifluormethansulfonat) (14c):** Die Lösung von 225 mg (0.40 mmol) **13b**<sup>39)</sup> und 113 mg (0.40 mmol) **4a** in 10 ml Dichlormethan wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Mit Ether lassen sich 130 mg (46%) farb-

loses **14c** vom Schmp. 131 °C ausfällen. – IR (KBr): 1910 (m, C<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ring), 1650 (s, C=NMe<sub>2</sub>), 1605 (s)/1580 (m) (C=N, Fünfring), 1460, 1440, 1422 (w), 1260 (vs)/1230 (s)/1155 (vs)/1038 (s) (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 760, 643 (s) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.03, 3.08 (NMe<sub>2</sub>), 4.02 (Ring-CH<sub>2</sub>), 4.84 (Benzyl-CH<sub>2</sub>), 7.44 (Aromaten-CH).

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (704.7) Ber. C 44.31 H 4.29 N 7.95 Gef. C 43.8 H 4.39 N 8.2

**2,2'-Selenobis(1,3-dibenzyl-2-imidazolium)-bis(trifluormethansulfonat) (15a)**: Die Lösung von 147 mg (0.18 mmol) **13a** und 59 mg (0.18 mmol) **6b** in 10 ml Acetonitril wird 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Fällen mit Ether und Umfällen aus Acetonitril/Ether erhält man 141 mg (78%) farbloses feuchtigkeitsunempfindliches **15a** vom Schmp. 197 °C. – IR (KBr): 1580 (s, C=N), 1505, 1460, 1445, 1360 (alle w), 1290/1255/1230/1170/1030 (alle s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 645 (s) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Se (877.8) Ber. C 49.25 H 4.13 N 6.38 Gef. C 49.9 H 4.16 N 6.3

**1,3-Dibenzyl-2-[[2,3-bis(dimethylamino)cyclopropenylo]seleno]imidazolium-bis(trifluormethansulfonat) (15b)**: Aus **13b**<sup>39)</sup> und **6b** werden analog zur Synthese von **14c** 120 mg (40%) farbloses **15b** vom Schmp. 161 °C erhalten. – IR (KBr): 1290 (s, C<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ring), 1647 (s, C=NMe<sub>2</sub>), 1600/1580 (s, C=N, Fünfring), 1462, 1442, 1422, 1360 (alle w), 1282/ 1265 (vs)/1232 (s)/1160 (vs)/1038 (vs) (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 760 (m), 642 (s) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.02, 3.08 (NMe<sub>2</sub>), 4.00 (Ring-CH<sub>2</sub>), 4.84 (Benzyl-CH<sub>2</sub>), 7.41 (Aromaten-CH).

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Se (751.6) Ber. C 41.55 H 4.02 N 7.45 Gef. C 40.7 H 4.08 N 7.8

- 1) 1a) N. H. Pirazada und L. A. Summers, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 122 (1976). – 1b) G. E. Ivanov und V. A. Izmail'skii, Khim. Geterosykl. Soedin **1970**, 1119 [Chem. Abstr. **74**, 76294 (1971)].
- 2) C. Priesner, Dissertation, Univ. München 1977.
- 3) 3a) P. J. Stang, G. Maas und T. E. Fisk, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6361 (1980). – 3b) P. J. Stang, G. Maas, D. A. Smith und J. A. McCloskey, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4837 (1981).
- 4) G. Maas und P. J. Stang, J. Org. Chem. **46**, 1606 (1981).
- 5) Übersichten über die Chemie von Trifluormethansulfonsäureanhydrid: 5a) R. D. Howells und J. D. Cown, Chem. Reviews **77**, 69 (1977). – 5b) J. B. Hendrickson, D. D. Sternbach und K. W. Bair, Acc. Chem. Res. **10**, 306 (1977).
- 6) O. Foss, J. Johnson und O. Tvedten, Acta Chem. Scand. **12**, 1782 (1958).
- 7) 7a) K. Al-Mallah, P. Collings und G. Stedman, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 2469. – 7b) P. Collings, K. Al-Mallah und G. Stedman, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 1734.
- 8) D. L. H. Williams, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1977**, 128.
- 9) R. L. Blankespoor, M. P. Doyle, D. M. Hedstrand, W. H. Tamblin und D. A. van Dyke, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7096 (1981).
- 10) Z.-I. Yoshida, H. Konishi und H. Ogoshi, Israel J. Chem. **21**, 139 (1981).
- 11) 11a) P. W. Preisler und T. N. Scortia, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2309 (1958). – 11b) A. Chiesi, G. Grossoni, M. Nardelli und M. R. Vidoni, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 404.
- 12) 12a) J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Baralle und C. Gaurat, Bull. Soc. Chim. Fr. **1964**, 2857. – 12b) H.-W. Wanzlick und B. König, Chem. Ber. **97**, 3513 (1964).
- 13) A. Schöberl und A. Wagner in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IX, S. 75 ff, Thieme, Stuttgart 1955.
- 14) J. L. Kice in Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry (Hrsg. A. Senning), Bd. 1, S. 175 ff, Dekker, New York 1971.
- 15) L. Field in Organic Chemistry of Sulfur (Hrsg. S. Oae) S. 352 ff, Plenum Press, New York 1977.
- 16) K. J. Irgolic und M. V. Kudchadker in Selenium (Hrsg. R. A. Zingaro und W. C. Cooper), Van Nostrand Reinhold Company, New York 1974.
- 17) W. Walter, Liebigs Ann. Chem. **633**, 35 (1960).
- 18) R. G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg (Pennsylvania) 1973.
- 19) 19a) T.-L. Ho, Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry, Academic Press, New York 1977. – 19b) T.-L. Ho, Chem. Rev. **75**, 1 (1975).

- 20) Z.-I. Yoshida, Topics Curr. Chem. **40**, 47 (1973).
- 21) Vgl. dazu die kinetischen Untersuchungen der Methylierung von heteroatomsubstituierten Thionen: M. Arbelot, J. Metzger, M. Chanon, C. Guimon und G. Pfister-Guillouzo, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6217 (1974).
- 22) A. M. Samat, R. J. Guglielmetti und G. J. Martin, Org. Magn. Reson. **8**, 62 (1976).
- 23) J. R. van Wazer und D. Grant, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1450 (1964).
- 24) T. Fujisawa und G. Tsuchihashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 3615 (1970).
- 25) H. O. Kalinowski und H. Kessler, Org. Magn. Reson. **6**, 305 (1974); **7**, 128 (1975).
- 26) R. J. Pugmire und D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc. **90**, 697 (1968).
- 27) P. J. Stang und T. E. Dueber, Org. Synth. **54**, 79 (1974).
- 28) G. Lob, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **55**, 859 (1936).
- 29) H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman und M. Brown, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2055 (1965).
- 30) H.-W. Wanzlick, Org. Synth. **47**, 14 (1967).
- 31) H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, I. Lasch, H. U. Fuldner und H. Steinmaus, Liebigs Ann. Chem. **708**, 155 (1967).
- 32) J. P. Ferraris, T. O. Poehler, A. N. Bloch und D. O. Cowan, Tetrahedron Lett. **1973**, 2553.
- 33) <sup>33a</sup>) N. F. Haley und M. W. Fichtner, J. Org. Chem. **45**, 175 (1980). – <sup>33b</sup>) J. Org. Chem. **45**, 2959 (1980). Statt der hier angegebenen Synthese wählten wir die Umwandlung von 4-Methyl-1,3-dithiol-2-on<sup>33b</sup>) in das Thion mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (2 h in siedendem Toluol, Ausb. 39%), analog zu H. M. Fischler und W. Hartmann, Chem. Ber. **105**, 2769 (1972).
- 34) I. D. Rae, Int. J. Sulfur Chem. **B8**, 273 (1973).
- 35) H.-W. Wanzlick und E. Schikora, Chem. Ber. **94**, 2389 (1961).
- 36) A. E. Martell und A. E. Frost, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1032 (1950).
- 37) Authentisches 3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon wurde aus **8c** und 20proz. Wasserstoffperoxid dargestellt (3 d bei Raumtemp., Ausb. 37%, Sdp. 115–120°C/0.15 Torr). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (t, CH<sub>3</sub>), 4.00 (q, CH<sub>2</sub>), 6.9–7.5 (m, H-aromat.). – IR (Film): 1670, 1580 cm<sup>-1</sup>. Anderer Syntheseweg: H. Balli, Liebigs Ann. Chem. **647**, 11 (1961).
- 38) H. Balli und F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. **647**, 1 (1961).
- 39) G. Maas und P. J. Stang, J. Org. Chem., im Druck.

[62/83]