

Chem. Ber. 118, 4857–4868 (1985)

1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioloniumsalze, V¹⁾

Bestimmung der relativen Reaktivität von 1,3-Dithian-2-ylum-tetrafluoroboraten durch intermolekularen Hydrid-Ionen-Transfer

Ingfried Stahl

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

Eingegangen am 28. März 1985

Die 1,3-Dithienium- bzw. 1,3-Dithiolonium-tetrafluoroborate **4** ($n = 3, 2$) reagieren in guten Ausbeuten mit den aus β -Dicarbonylverbindungen erhältlichen (Trimethylsiloxy)alkenen **3** zu den 2-substituierten 1,3-Dicarbonylverbindungen **5**. Infolge der Bildung der Difluoroborsäureester **8** als Konkurrenzprodukte muß **3** allerdings im Überschuß eingesetzt werden. Umsetzung von **4** ($n = 3$) mit 1,3,5-Cycloheptatrien (**10**) führt zu den 1,3-Dithianen **11** und dem stabileren Tropylium-tetrafluoroborat (**12**). Die Bestimmung der entsprechenden Reduktionsgeschwindigkeiten gestattet in einfacher Weise die Ermittlung der relativen Reaktivitäten von **4**. Während die Reaktivitäten der arylsubstituierten Vertreter von **4** eine befriedigende Korrelation entsprechend der Hammett-Beziehung zeigen, kann die Reaktivitätsabstufung der alkylsubstituierten Salze **4** auf der Basis hyperkonjugativer Stabilisierung erklärt werden.

1,3-Dithienium- and 1,3-Dithiolonium Salts, V¹⁾

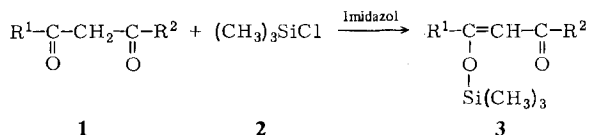
Determination of the Relative Reactivity of 1,3-Dithian-2-ylum Tetrafluoroborates by Intermolecular Hydride Ion Transfer

The 1,3-dithienium- and 1,3-dithiolonium tetrafluoroborates **4** ($n = 3, 2$) react in good yields with the (trimethylsiloxy)alkenes **3** available from β -dicarbonyl compounds to give the 2-substituted 1,3-dicarbonyl compounds **5**. Owing to the formation of the difluoroboron acid esters **8** as competition products **3** has to be employed in excess, however. Reaction of **4** ($n = 3$) with 1,3,5-cycloheptatriene (**10**) leads to the 1,3-dithianes **11** and the more stable tropylium tetrafluoroborate (**12**). The determination of the corresponding rates of reduction allows in a simple manner the ascertainment of the relative reactivities of **4**. Whereas the reactivities of the aryl-substituted representatives of **4** show a sufficient correlation corresponding to the Hammett relationship, the variations of the reactivities of the alkyl substituted salts **4** can be explained on the basis of hyperconjugative stabilization.

Silylenolether stellen außerordentlich wichtige Reagenzien für Synthesen dar^{2,3)}. Sie verfügen infolge der sich vom O-Atom leicht wieder absplittenden Trialkylsilylreste über wertvolle Schutzgruppeneigenschaften zur Stabilisierung labiler Hydroxyverbindungen. IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen⁴⁾ haben

dabei bestätigt, daß Einführung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung die Si—O-Kraftkonstante um ca. 25% erniedrigt und somit eine hohe Reaktivität der Silicium-Sauerstoff-Bindung in Silylenolethern erwarten läßt. Vermutlich das wichtigste gegenwärtige Untersuchungsfeld der Silylenolether-Chemie behandelt die Reaktionen mit Kohlenstoff-Elektrophilen, die im allgemeinen zu spezifisch alkylierten, alkylidenierten, hydroxyalkylierten oder acylierten Ketonen, Estern usw. führen⁵⁾. Im Prinzip werden dabei für alle diese Umsetzungen Elektrophile benötigt, die leicht in kationische Spezies übergeführt werden können; so lassen sich derartige C-Alkylierungen von Silylenolethern bequem mit z. B. tertiären Halogenalkanen in Gegenwart von Lewis-Säuren wie TiCl₄⁶⁾ oder ZnCl₂ durchführen⁷⁾. Die zusätzliche Verwendung von Lewis-Säuren ist dann entbehrlich, wenn als Kohlenstoff-Elektrophile Carbeniumsalze per se eingesetzt werden. So lassen sich in guten Ausbeuten 1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioloniumsalze^{8–12)} mit Silylenolethern^{12,13)} bzw. Ketensilylacetalen¹⁴⁾ zu synthetischen Vorstufen von 1,3-Diketonen und 1,3-Ketocarbonsäureestern umsetzen. Ein Nachteil dieser Reaktionen^{13,14)} besteht jedoch darin, daß jeweils überschüssige Äquivalente der Silylverbindungen zur vollständigen Alkylierung der dithiostabilisierten Carbeniumsalze benötigt werden.

Ich habe jetzt die Umsetzung der Carbeniumsalze **4** mit Silylenolethern **3** von 1,3-Dicarbonylverbindungen **1** eingehender untersucht. Die (Trimethylsiloxy)alkene **3** sind durch Umsetzung von **1** mit Chlortrimethylsilan (**2**) als *E/Z*-Gemische erhältlich¹⁵⁾.

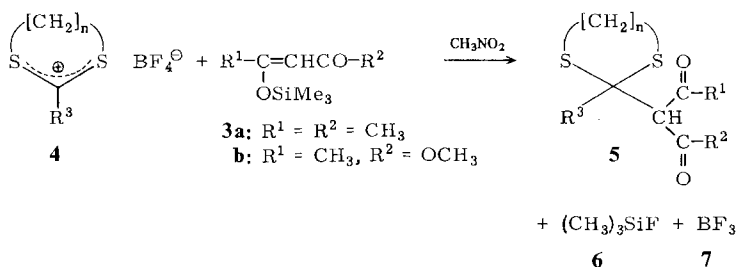


Wie bei den analogen Umsetzungen von **4** mit anderen Silylenolethern¹³⁾ bzw. Ketensilylacetalen¹⁴⁾ sind auch bei den Reaktionen von **3** mit 1,3-Dithian- bzw. 1,3-Dithiolan-2-ylum-tetrafluoroboraten **4** (*n* = 3 bzw. 2) überschüssige Äquivalente zur vollständigen Umsetzung von **4** erforderlich. Dem relativ stabilen Charakter der Silylverbindungen **3** entsprechend muß bei Raumtemperatur oder unter gelindem Erwärmen gearbeitet werden. ¹H-NMR-Spektroskopisch ließ sich die Reaktivitätsabstufung der Carbeniumsalze **4** in Abhängigkeit von der Carbenium-Ionen-stabilisierenden Wirkung des Arylsubstituenten an C-2 qualitativ absichern. Die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht sich in der Reihe **4c**, **4b**, **4d**, **4e**.

Die neuen Dithioacetale **5** sind Vorstufen von β-Dicarbonylverbindungen, die üblicherweise durch C-Acylierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen¹⁶⁾ erhalten werden. Auch direkte C-Acylierung der Silylenolether **3** führt in eleganter Weise zum gleichen Resultat¹⁷⁾. Der Schutzgruppeneffekt des Thioacetalringes in **5** dürfte jedoch erweiterte präparative Möglichkeiten der Chemie von β-Tricarbonylverbindungen eröffnen.

Die Reaktionen von **4** mit **3** sind von der Bildung die Bruttostöchiometrie erheblich überschreitender Mengen Fluortrimethylsilan (**6**) begleitet. ¹H-NMR-

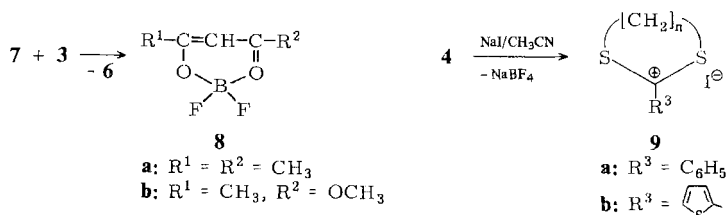
Spektroskopisch wird nämlich parallel zur allmählichen Umsetzung des Carbokationengerüsts von **4** stets ein intensiver werdendes Dublett ($^3J = 7$ Hz, $^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-^{19}\text{F}$ -Kopplung) bei $\delta = 0.20^{18}$) registriert. Demgegenüber scheidet ein formal mögliches Gleichgewicht $4 + 3 \rightleftharpoons 5 + 6 + 7$ als Erklärung für die Notwendigkeit überschüssiger Äquivalente von **3** eindeutig aus, da im ^1H -NMR-Experiment nie überschüssige Silylenolverbindung nachweisbar war, solange nicht das Kation von **4** vollständig C-alkyliert worden war. Das bei der Basisreaktion freigesetzte Bortrifluorid (**7**), das zunächst neben stöchiometrischen Mengen Fluortrimethylsilan (**6**) bei der Bildung von **5** entsteht, verhält sich, wie Kontrollexperimente mit Bortrifluorid-Diethyl- bzw. -Dimethylether zeigten, keineswegs indifferent zu Silylenolverbindungen und bildet mit letzteren ebenfalls **6**.

Tab. 1. Dargestellte Dithioacetale **5** aus **3** und **4**

Edukt	n	Produkt	R ¹	R ²	R ³	Ausb. (%)
4a	3	5a	CH ₃	CH ₃	H	36
4b	3	5b	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	62
4c	3	5c	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	58
4d	3	5d	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl-(4)	62
4e	3	5e	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	69
4b	3	5f	CH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅	46
4f	2	5g	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	76
4g	2	5h	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl-(4)	77
4f	2	5i	CH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅	72

7 ergibt mit **3** stabile isolierbare Difluoroborsäureester **8**, die ihre ungewöhnliche Stabilität intramolekularer Chelatisierung verdanken¹⁹). Die Synthese von Vergleichspräparaten **8** bestätigt die Vermutung, daß die konkurrierende Bildung von **8** aus bei der Basisreaktion freigesetztem **7** und **3** den Überschuß an **3** bei der Gesamtumsetzung erklärt. **8a** ließ sich aus Bortrifluorid-Methylether und **3a** mit 75% Ausb. auch direkt synthetisieren, desgleichen **8b** aus **3b** (Ausb. 59%).

Die früher beschriebenen Reaktionen von **4** mit Silylenolethern¹³) bzw. Ketensilylacetalen¹⁴) bedürfen ebenfalls überschüssiger Äquivalente des Nucleophils, auch hier sind Folgereaktionen des Bortrifluorids (**7**) mit den Silylverbindungen unter Bildung von **6** und nicht näher untersuchten Produkten bzw. Produktge-



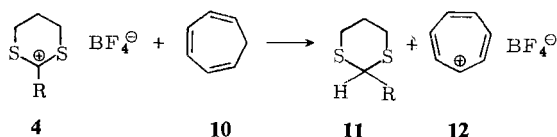
mischen verantwortlich. Ist das Carbeniumsalz **4** jedoch sehr reaktiv, so kann die störende Begleitreaktion von **7** unterdrückt werden, da die Umsetzung von **4** mit den Silylenolethern erheblich rascher ablaufen kann. So reagiert **4a** ($\text{R}^3 = \text{H}$) als das bei weitem reaktivste Carbeniumsalz der Reihe **4** jeweils mit deutlich weniger Äquivalenten an Silylenolethern zu den gewünschten Substitutionsprodukten. Die von *Paterson* und *Price*¹²⁾ beschriebene 1:1-Umsetzung von **4a** mit Silylenolethern ließ sich dagegen dennoch nicht reproduzieren. Selbst bei Reaktionsführung bei -80°C waren wiederum mindestens 1.5 Äquivalente des Silylenolethers zur vollständigen Reaktion mit **4a** erforderlich. Eine ähnliche Abstufung zwischen **4a** und den anderen Salzen **4** wurde im übrigen auch bei deren Umsetzung mit Grignard-Agenzien¹³⁾ beobachtet; **4a** benötigt mindestens 3 Äquivalente der magnesiumorganischen Verbindung für vollständigen Umsatz, die übrigen 2-substituierten Salze **4** dagegen mindestens 5 Äquivalente. Bei diesen Reaktionen konkurrieren jeweils die Bildung von Trialkylboranen²⁰⁾ mit der nucleophilen Substitution am Kohlenstoff-2 des Salzes **4**. So entsteht bei den Umsetzungen mit Methylmagnesiumiodid stets Trimethylboran. Um die Reaktion von **4** mit Nucleophilen präparativ günstiger zu gestalten, ist daher zunächst die Synthese von 1,3-Dithienium- bzw. 1,3-Dithioleniumsalzen mit „einfachen“ Anionen erforderlich. Erste Vertreter dieser Reihe konnten bereits erhalten werden, so die 1,3-Dithian-2-ylidiumiodide **9** in praktisch quantitativen Ausbeuten aus **4** durch Anionenaustausch mit Natriumiodid, deren präparative Einsatzmöglichkeiten derzeit untersucht werden.

Die Synthese dithiostabilsierter Carbeniumsalze^{21,22)} hat ganz allgemein die Chemie cyclischer Thioacetale^{23,24)} präparativ erheblich bereichert.

Die relativ leicht erhältlichen 1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioleniumsalze^{1,9–14,25–29)} insbesondere stellen brauchbare „Acylation-Äquivalente“ dar, ihre präparative Bedeutung als Synthone für Carbonylgruppen ließ sich durch Überführung in 1,3-Diketone¹³⁾, 1,3-Ketocarbonsäureester¹⁴⁾ und 1-Deuterioaldehyde¹⁾ experimentell manifestieren. Auch Deprotonierungen zu 2-Alkyliden-1,3-dithianen¹¹⁾ sowie C-Alkylierungen mit Grignard-Agenzien^{13,21)} im Sinne von Ketonhomologisierungen sind in guten Ausbeuten möglich. Bislang nicht untersucht ist die relative Reaktivität von 1,3-Dithian- und 1,3-Dithiolan-2-ylidiums Salzen in Abhängigkeit von der Natur des Substituenten am Kohlenstoffatom-2, da bisher nur sehr reaktionsfähige Agenzien eingesetzt wurden, die in rascher Umsetzung zu den gewünschten Produkten führten.

Die auf der Basis theoretischer Betrachtungen zu prognostizierenden Reaktivitätsunterschiede der dithiostabilisierten Carbeniumsalze wurden daher von mir am Beispiel einer hinreichend langsamen und somit ¹H-NMR-spektroskopisch bei

Raumtemperatur verfolgbaren intermolekularen Hydridübertragungsreaktion³⁰⁾ zwischen 1,3,5-Cycloheptatrien (**10**) und einer Reihe von 2-substituierten 1,3-Dithian-2-ylum-tetrafluorboraten **4** experimentell ermittelt. Der Reaktionsverlauf entspricht der Reduktion von **4** zu den 2-substituierten 1,3-Dithianen **11** unter Bildung von Tropylium-tetrafluorborat (**12**).



a-e und h-n siehe Tab. 2

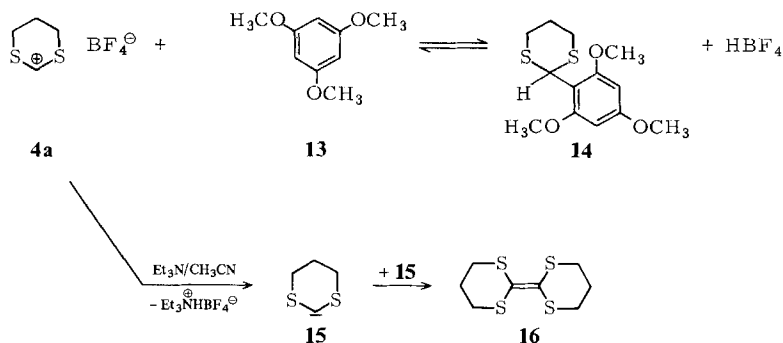
Dem praktisch vollständig zu den Produkten **11** und **12** führenden Reaktionsablauf liegt zugrunde, daß das Tropylium-Ion – verglichen mit den 1,3-Dithienium-Ionen – als einer der stabilsten Carbenium-Ionen-Vertreter³¹⁾ über die weitaus größere thermodynamische Stabilität verfügt. Alle Reaktionen wurden in CD₃CN unter äquimolaren Bedingungen durchgeführt, der Reaktionsverlauf ließ sich dabei leicht anhand der Abnahme des Integrals für das α -CH₂-Protonenmultiplett bei $\delta \approx 3.9$ (AA'BB'-Teil des AA'BB'CD-Gesamtsystems³²⁾, 4 Protonen) in Abhängigkeit von der Zeit quantitativ verfolgen (Tab. 2).

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten des Hydrid-Ionen-Transfers zwischen **4** und **10** in CD₃CN

Edukt (n = 3)	R	Anfangs- konzentration von 4 bzw. 10 [mol · l ⁻¹]	k_2 [l · mol ⁻¹ · s ⁻¹] ^{a)}
4a	H	0.587	$3.8 \cdot 10^{-2}$
4b	C ₆ H ₅	0.403	$1.2 \cdot 10^{-4}$
4c	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	0.512	$6.6 \cdot 10^{-5}$
4d	C ₆ H ₄ Cl-(4)	0.395	$2.0 \cdot 10^{-4}$
4e	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	0.446	$1.1 \cdot 10^{-3b}$
4h	C ₆ H ₄ Cl-(3)	0.445	$3.2 \cdot 10^{-4}$
4i	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	0.456	$3.1 \cdot 10^{-5}$
4j	C ₂ H ₅	0.488	$5.2 \cdot 10^{-4}$
4k	C ₃ H ₇	0.507	$3.1 \cdot 10^{-4}$
4l	C ₄ H ₉	0.486	$3.6 \cdot 10^{-4}$
4m	CH(CH ₃) ₂	0.507	$4.5 \cdot 10^{-4}$
4n	C(CH ₃) ₃	0.589	$6.5 \cdot 10^{-4}$

^{a)} Meßtemperatur $28 \pm 1^\circ\text{C}$. – ^{b)} Die Reaktionsgeschwindigkeit in CD₃NO₂ beträgt $k_2 = 2.1 \cdot 10^{-3}$; **1a** fungiert weder gegenüber Triphenylmethan noch Xanthen als Hydridacceptor. Bestätigung des Zeitgesetzes 2. Ordnung durch die Halbwertszeitmethode^{33,34)}. Ermittlung von k_2 durch lineare Regressionsanalyse der transformierten Daten (reziproke Konzentration gegen Zeit); Datenpaarwichtung³⁵⁾; Genauigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 infolge geschätzter systematischer Fehler ca. $\pm 10\%$.

Erwartungsgemäß erwies sich der unsubstituierte Vertreter **4a** als das bei weitem reaktivste Carbeniumsalz, da eine Stabilisierung der positiven Ladung an C-2 lediglich durch den π -Donoreffekt der beiden flankierenden Schwefelatome³⁶⁾ erfolgen kann. Darüber hinaus ist bei **4a** auch die Möglichkeit einer sterischen Behinderung des intermolekularen Hydrid-Ionen-Transfers – die Literatur postuliert hierfür kolineare³⁴⁾ oder triangulare³⁷⁾ Übergangszustände – praktisch zu vernachlässigen. Der Sondercharakter der Reaktivität von **4a** wird auch durch einige experimentelle Resultate nachgewiesen, die mit den übrigen substituierten Vertretern von **4** nicht zu erhalten waren. So gelingt z. B. auch die elektrophile Substitution des elektronreichen Aromaten 1,3,5-Trimethoxybenzol (**13**) zum Dithioacetal **14**. Ferner führt Einwirkung von Triethylamin in Acetonitril unter Deprotonierung an C-2 zum dithiostabilisierten Carben **15**, das unter Dimerisierung das stabile Alken **16** ergibt³⁸⁾.



Die arylsubstituierten 1,3-Dithian-2-ylum-tetrafluoroborate **4b, c, d, e, h, i** zeigen in Abhängigkeit von der Natur des Substituenten im Arylkern signifikante Geschwindigkeitsunterschiede der Hydrid-Ionen-Übertragung, und es läßt sich eine Korrelation der k_2 -Werte mit der Hammett-Beziehung³⁹⁾ herstellen; die Korrelation entspricht den Erwartungen (Abb. 1). Eingesetzt werden die σ^- - bzw. σ^+ -Parameter nach Lit.^{40,41)}

Eine zunehmende Destabilisierung nachbarständiger positiver Reaktionszentren in der Reihe primäre Alkyl-, sekundäre Alkyl- und tertiäre Alkylsubstitution ist bekannt. Auch bei den hier untersuchten Reduktionen mit Tropiliden (**10**) wird eine analoge Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe **4j, 4m** nach **4n** beobachtet. Diese Reihenfolge korreliert mit der Anzahl α -Wasserstoffatome, an denen sich ein Teil der positiven Ladung tatsächlich befindet. Die beobachteten reproduzierbaren Reaktivitätsunterschiede dürften daher als Folge hyperkonjugativer Stabilisierung des Carbeniumzentrums^{42–44)} zu interpretieren sein. Auch die ^{13}C -NMR-Verschiebungen für C-2 von **4j, m** und **n** weisen eine parallele Abstufung zu tieferem Feld auf⁴⁵⁾. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zudem Reduktionen mit **10** im präparativen Maßstab am Beispiel der Umsetzungen von **4a, k, n** (Ausb. 86–45%) durchgeführt.

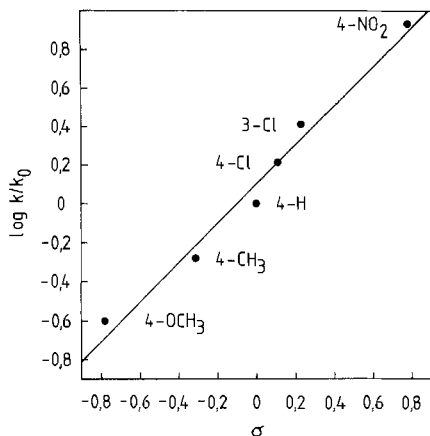


Abb. 1. Hammett-Diagramm zu den Umsetzungen von **4b, c, d, e, h, i** mit **10**

Ich danke der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG-Vorhaben Sta 222/1–3) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Unterstützung mit Sachmitteln. Gedankt sei ferner Herrn *J. Fischer* für engagiert durchgeführte experimentelle Beiträge zu dieser Arbeit, Herrn Dr. *R. Bausch* (Bereich Physikalische Chemie) für Unterstützung bei der Regressionsanalyse sowie Frau *G. Fischer* für die analytischen Bestimmungen. Dank gilt auch den Mikroanalytischen Laboratorien Dr. *E. Pascher* (Bonn) für die Spezialbestimmungen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät 4250 der Firma Beckman. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz). — C,H,N-Bestimmungen: Verbrennungsapparatur EA-410-0 der Firma Heraeus.

1. *4-(Trimethylsilyloxy)-3-penten-2-on (3a)* und *3-(Trimethylsilyloxy)-2-butensäuremethylester (3b)* wurden nach *Veysoglu und Mitscher*¹⁵⁾ aus Acetylaceton bzw. Acetessigsäuremethylester mit Chlortrimethylsilan/Imidazol/Tetrahydrofuran synthetisiert. Die Reindarstellung erfolgte durch fraktionierte Destillation i. Vak. mit Vigreux-Kolonnenaufsatz.

2. *Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Thioacetale 5 aus 3 und 4:* Zur Suspension bzw. Lösung von 5,0 mmol **4** in 4 ml trockenem Nitromethan gibt man unter Argon und Rühren bei Raumtemp. tropfenweise 15 mmol des Silylenolethers **3**. Man läßt einige Zeit weiterrühren, bei Bedarf unter schwachem Erwärmen. Die Vollständigkeit des Reaktionsablaufs läßt sich durch Hinzufügen von trockenem Ether zu einigen Tropfen der Mischung überprüfen. Liegt kein Carbeniumsalz mehr vor, so erfolgt auch keine Ausfällung oder Eintrübung. Danach entfernt man das Lösungsmittel bei 12 Torr im Rotationsverdampfer. Die hinterbleibenden Öle kristallisieren mit wenig Ethanol (5–10 ml) in der Kälte (Eis/Natriumchlorid-Mischung bei –18°C) und werden nach Absaugen in der Kälte erneut aus wenig Ethanol unter Abkühlen auf –30°C umkristallisiert.

3. *3-(1,3-Dithian-2-yl)-2,4-pentandion (5a):* Man tropft unter Argon zu einer Mischung von 0,66 g (3,83 mmol) **3a** und 5 ml wasserfreiem Dichlormethan bei –70°C unter Rühren innerhalb von 3 min eine Lösung von 0,43 g (2,09 mmol) 1,3-Dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**4a**) in 2 ml trockenem Nitromethan. Unter Rühren läßt man den Ansatz innerhalb von 2 h auf 0°C aufwärmen, nimmt dann mit 50 ml Ether auf und wäscht je zweimal mit

zunächst 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser. Nach Trocknen der etherischen Phase über MgSO_4 wird bei 12 Torr/50°C eingedampft. Der Rückstand kristallisiert in der Kälte (-20°C) mit 1 ml Ethanol: 0.165 g (36%) farbloses feinkristallines Pulver vom Schmp. 94°C (aus Ethanol unter Abkühlen auf -30°C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.47$ (d, $^3J = 14$ Hz, 1H, CH), 4.27 (d, $^3J = 14$ Hz, 1H, CH), 3.12–2.75 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.18 (s, 6H, CH_3), 2.45–1.85 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$). — IR (KBr): 1688 (CO), 911 cm^{-1} (Dithian).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$ (218.3) Ber. C 49.51 H 6.46 Gef. C 49.85 H 6.58

4. 3-(2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)-2,4-pentandion (**5b**): Entsprechend dem allgemeinen Verfahren 2. aus 1.41 g (5.00 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluorborat (**4b**) und 2.58 g (15 mmol) **3a**; man rührt 1.5 h bei Raumtemp.: 0.92 g (62%) farblose Kristalle vom Schmp. $108-109^\circ\text{C}$ (aus Ethanol). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.29-7.42$ (m, 5H, C_6H_5), 4.21 (s, 1H, CH), 2.88–2.55 (m, 4H, SCH_2), 2.18 (s, 6H, CH_3), 2.25–1.80 (m, 2H, SCH_2CH_2). — IR (KBr): 1690 (CO), 905 cm^{-1} (Dithian).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ (294.4) Ber. C 61.19 H 6.16 Gef. C 61.57 H 6.12

5. 3-[2-(4-Methylphenyl)-1,3-dithian-2-yl]-2,4-pentandion (**5c**): Nach Methode 2. aus 1.48 g (5.00 mmol) 2-(4-Methylphenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluorborat (**4c**) und 2.58 g (15 mmol) **3a**; man rührt 2 h bei Raumtemp.: 0.90 g (58%) farblose Kristalle vom Schmp. 86°C (aus Ethanol). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.15-7.21$ (m, AA'XX', 4H, C_6H_4), 4.21 (s, 1H, CH), 2.93–2.58 (m, 4H, SCH_2), 2.40 (s, 3H, CH_3), 2.18 (s, 6H, CH_3CO), 2.2–1.75 (m, 2H, SCH_2CH_2). — IR (KBr): 1688 (CO), 905 cm^{-1} (Dithian).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$ (308.5) Ber. C 62.30 H 6.54 Gef. C 62.70 H 6.69

6. 3-[2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-yl]-2,4-pentandion (**5d**): Analog zu 2. aus 1.58 g (5.00 mmol) 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluorborat (**4d**) und 2.58 g (15 mmol) **3a** nach 2 h Rühren bei Raumtemp.: 1.02 g (62%) farblose Kristalle vom Schmp. $73-74^\circ\text{C}$ (aus Ethanol). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.20-7.35$ (m, AA'XX', 4H, C_6H_4), 4.22 (s, 1H, CH), 2.89–2.56 (m, 4H, SCH_2), 2.20 (s, 6H, CH_3CO), 2.25–1.75 (m, 2H, SCH_2CH_2). — IR (KBr): 1687 (CO), 898 cm^{-1} (Dithian).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ClO}_2\text{S}_2$ (328.9) Ber. C 54.78 H 5.21 Gef. C 54.29 H 5.35

7. 3-[2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithian-2-yl]-2,4-pentandion (**5e**): Nach der allgemeinen Vorschrift 2. aus 1.64 g (5.00 mmol) 2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluorborat (**4e**) und 2.58 g (15 mmol) **3a**; es wird lediglich 0.5 h bei Raumtemp. gerührt: 1.17 g (69%) farbloses feinkristallines Pulver vom Schmp. 122°C (aus Ethanol). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.30$ (s, 4H, C_6H_4), 4.33 (s, 1H, CH), 2.92–2.59 (m, 4H, SCH_2), 2.25 (s, 6H, CH_3CO), 2.25–1.77 (m, 2H, SCH_2CH_2). — IR (KBr): 1687 (CO), 1510, 1350 (NO_2), 898 cm^{-1} (Dithian).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}_2$ (339.4) Ber. C 53.08 H 5.05 N 4.13 Gef. C 52.72 H 5.21 N 3.98

8. 3-Oxo-2-(2-phenyl-1,3-dithian-2-yl)butansäure-methylester (**5f**): Entsprechend Verfahren 2. aus 1.41 g (5.00 mmol) **4b** und 2.83 g (15 mmol) **3b**; es wird 4 h bei 50°C gerührt: 0.71 g (46%) farblose Kristalle vom Schmp. $63-64.5^\circ\text{C}$ (aus Petrolether Sdp. $50-70^\circ\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.29-7.26$ (m, 5H, C_6H_5), 4.06 (s, 1H, CH), 3.60 (s, 3H, OCH_3), 2.96–2.58 (m, 4H, SCH_2), 2.25 (s, 3H, CH_3CO), 2.19–1.69 (m, 2H, SCH_2CH_2). — IR (KBr): 1690 (CO), 905 cm^{-1} (Dithian).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2$ (310.4) Ber. C 58.04 H 5.84 Gef. C 58.48 H 5.98

9. 3-(2-Phenyl-1,3-dithiolan-2-yl)-2,4-pentandion (**5g**): Gemäß Vorschrift 2. aus 1.34 g (5.00 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithiolan-2-ylum-tetrafluorborat (**4f**) und 2.58 g (15 mmol) **3a**; man rührt 0.5 h bei Raumtemp.: 1.06 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 93–94.5°C (aus Ethanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.15–7.28 (m, 5H, C₆H₅), 4.81 (s, 1H, CH), 3.55–3.0 (m, 4H, SCH₂), 2.23 (s, 6H, CH₃CO). — IR (KBr): 1692 cm⁻¹ (CO).

C₁₄H₁₆O₂S₂ (280.4) Ber. C 59.97 H 5.75 Gef. C 60.22 H 5.58

10. 3-[2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithiolan-2-yl]-2,4-pentandion (**5h**): In Anlehnung an Vorschrift 2. aus 1.51 g (5.00 mmol) 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithiolan-2-ylum-tetrafluorborat (**4g**) und 2.58 g (15 mmol) **3a**; man rührt 0.5 h bei Raumtemp.: 1.22 g (77%) farblose Kristalle vom Schmp. 85–86°C (aus Ethanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.15–7.37 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 4.81 (s, 1H, CH), 3.56–3.0 (m, AA'BB', 4H, SCH₂), 2.29 (s, 6H, CH₃CO). — IR (KBr): 1685 cm⁻¹ (CO).

C₁₄H₁₅ClO₂S₂ (314.9) Ber. C 53.41 H 4.80 Gef. C 53.73 H 4.93

11. 3-Oxo-2-(2-phenyl-1,3-dithiolan-2-yl)butansäure-methylester (**5i**): Nach Methode 2. aus 1.34 g (5.00 mmol) **4f** und 2.83 g (15 mmol) **3b**; man rührt 18 h bei Raumtemp.: 1.07 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 98–99°C (aus Ethanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.10–7.28 (m, 5H, C₆H₅), 4.67 (s, 1H, CH), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 3.5–3.2 (m, AA'BB', 4H, SCH₂), 2.25 (s, 3H, CH₃CO). — IR (KBr): 1745, 1710 cm⁻¹ (CO).

C₁₄H₁₆O₃S₂ (296.4) Ber. C 56.73 H 5.44 Gef. C 56.76 H 5.49

12. Difluoro(2,4-pentandionato)bor (**8a**): Unter Argon und Rühren werden bei Raumtemp. zu einer Lösung von 1.72 g (10 mmol) **3a** in 10 ml trockenem Nitromethan 1.14 g (10 mmol) frisch destillierter Bortrifluorid-Dimethylether getropft. Unter Bläßgelbfärbung tritt Erwärmung ein. Nach 5 min wird das Lösungsmittel bei 12 Torr/60°C im Rotationsverdampfer entfernt. Den Rückstand löst man in 20 ml Ether, filtriert und versetzt mit 50 ml Petrolether (Sdp. 50–70°C). Es erfolgt Kristallisation: 1.11 g (75%) farbloses Pulver vom Schmp. 40–42°C (Lit.⁴⁶ 43°C) (aus Ether/Petrolether Sdp. 50–70°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.07 (s, 1H, CH), 2.31 (s, 6H, CH₃). — IR (KBr): 1548 (CO), 1382 (BO), 1200–1000 cm⁻¹ (BO und BF).

13. Difluoro[1-(methoxycarbonyl)-2-propanonato]bor (**8b**): Zu einer Lösung von 9.40 g (50 mmol) **3b** in 25 ml trockenem Nitromethan werden unter Rühren rasch 5.70 g (50 mmol) Bortrifluorid-Dimethylether gegeben. Man rührt bei Raumtemp. 24 h, entfernt dann bei 50°C/12 Torr das Lösungsmittel und fraktioniert i. Vak. durch Kurzwegdestillation: 4.86 g (59%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 93–95°C/0.15 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.51 (s, 1H, CH), 4.10 (s, 3H, OCH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃); (CD₃NO₂): δ = 5.63 (s, 1H, CH), 4.15 (s, 3H, OCH₃), 2.21 (s, 3H, CH₃). — IR (KBr): 1250–950 cm⁻¹ (BO und BF).

C₅H₇BF₂O₃ (163.9) Ber. C 36.64 H 4.30 Gef. C 36.91 H 4.42

14. **8a** aus **3a** und **4d**: Man gibt zu einer Lösung von 12.64 g (40 mmol) 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluorborat (**4d**) in 40 ml Nitromethan unter Rühren bei Raumtemp. tropfenweise innerhalb von 5 min 20.64 g (120 mmol) **3a**. Die Mischung erwärmt sich leicht, man rührt 90 min weiter, entfernt dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (50°C/12 Torr) und fraktioniert den öligen dunkelroten Rückstand i. Vak.: 2.5 g (42%) gelbliches Öl vom Sdp. 78–80°C/0.01 Torr (Lit.¹⁹ 129–131°C/10 Torr). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.07 (s, 1H, CH), 2.31 (s, 6H, CH₃); (CD₃NO₂): δ = 6.33 (s, 1H, CH), 2.36 (s, 6H, CH₃).

15. 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-iodid (**9a**): Zu einer Lösung von 1.0 g (3.54 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluorborat (**4b**) in 15 ml wasserfreiem Acetonitril wird unter Rühren rasch eine Lösung von 0.60 g (4.0 mmol) Natriumiodid in 5 ml Acetonitril getropft. Es fällt sofort ein orangefrotes Pulver aus, das unter Argon in einer Glasfritte isoliert wird.

Zunächst wird mit absol. Acetonitril, dann mit trockenem Ether gewaschen. Die Substanz-trocknung erfolgt im Argonstrom: 0.97 g (85%) orangefarbenes feinkristallines Pulver vom Schmp. 129–131 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.30–7.50 (m, 5H, C₆H₅), 4.25–3.75 (m, 4H, SCH₂), 2.80–2.35 (m, 2H, SCH₂CH₂).

C₁₀H₁₁IS₂ (322.2) Ber. C 37.27 H 3.44 I 39.38 Gef. C 37.11 H 3.43 I 39.4

16. 2-(2-Thienyl)-1,3-dithian-2-ylum-iodid (**9b**): Analog dem Verfahren 15. aus 1.0 g (3.47 mmol) 2-(2-Thienyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat und 0.60 g (4.0 mmol) Natriumiodid: 1.10 g (97%) prächtige purpurrote Blättchen vom Schmp. 123–125 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 9.10–7.60 (m, 3H, C₄H₃), 4.20–3.70 (m, 4H, SCH₂), 2.75–2.35 (m, 2H, SCH₂CH₂).

C₈H₉IS₃ (328.3) Ber. C 29.27 H 2.76 I 38.66 Gef. C 28.88 H 2.78 I 38.2

17. 2-Propyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**4k**): Nach dem in Lit.¹³) beschriebenen allgemeinen Verfahren aus 5.33 g (50 mmol) Butyrylchlorid und 5.41 g (50 mmol) 1,3-Propandithiol in 25 ml Bortrifluorid-Diethylether. Man läßt das Reaktionsgemisch 3 d bei Raumtemp. rühren, destilliert die flüchtigen Anteile bei 0.01 Torr/60 °C Badtemp. ab und digeriert den blaßgelben öligen Rückstand dreimal mit je 20 ml wasserfreiem Ether. Das nach erneutem Trocknen bei 0.01 Torr erhaltene Öl ist ¹H-NMR-spektroskopisch rein und wird aus Dichlormethan/Ether umgefällt: 10.8 g (87%) gelbliches Öl (aus Dichlormethan/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.83–3.47 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 3.21 (t, 2H, CH₂), 2.67–2.18 (m, 2H, CD-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.13–1.50 (m, 2H, CH₂), 1.03 (t, 3H, CH₃). – IR (Nujol): 1050 cm⁻¹ (BF₄).

C₇H₁₃BF₄S₂ (248.1) Ber. C 33.89 H 5.28 **4k**: Gef. C 33.39 H 5.17

4m: Gef. C 33.25 H 5.32

18. 2-Isopropyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**4m**): Entsprechend Verfahren 17. aus 5.33 g (50 mmol) Isobutyrylchlorid und 5.41 g (50 mmol) 1,3-Propandithiol in 25 ml Bortrifluorid-Diethylether: 5.2 g (42%) gelbliche partiell kristalline Masse (aus Dichlormethan/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.90–3.58 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 3.50 (sept, 1H, CH), 2.70–2.23 (m, 2H, CD-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 1.49 (d, 6H, CH₃). – IR (Nujol): 1045 cm⁻¹ (BF₄).

19. 2-Butyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**4l**): Nach Methode 17. aus 6.03 g (50 mmol) Valerylchlorid und 5.41 g (50 mmol) 1,3-Propandithiol in 25 ml Bortrifluorid-Diethylether: 10.4 g (79%) gelbliches Öl (aus Dichlormethan/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.80–3.43 (m, 4H, SCH₂), 3.23 (t, 2H, CH₂), 2.62–2.17 (m, 2H, SCH₂CH₂), 2.10–1.20 (m, 4H, CH₂CH₂), 0.93 (t, 3H, CH₃). – IR (Nujol): 1025 cm⁻¹ (BF₄).

C₈H₁₃BF₄S₂ (262.1) Ber. C 36.65 H 5.77 Gef. C 36.17 H 5.58

20. 2-(3-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**4h**): Entsprechend dem Verfahren 17. aus 17.5 g (100 mmol) 3-Chlorbenzoylchlorid und 10.8 g (100 mmol) 1,3-Propandithiol in 50 ml Bortrifluorid-Diethylether. Man läßt 24 h bei 60 °C rühren, fällt das Carbeniumsalz nach Abkühlen des Ansatzes unter Rühren und Reiben mit dem Glasstab mit 100 ml trockenem Ether aus und isoliert **4h** in der Glasfritte unter Argon. Mehrfaches Waschen mit trockenem Ether und Trocknen im Argonstrom führt zu bereits ¹H-NMR-spektroskopisch und CH-analytisch reinem Produkt: 24.0 g (76%) farbloses Pulver vom Schmp. 125 °C (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.10–7.47 (m, 4H, C₆H₄), 4.15–3.60 (m, 4H, SCH₂), 2.82–2.28 (m, 2H, SCH₂CH₂). – IR (Nujol): 1045 cm⁻¹ (BF₄).

C₁₀H₁₀BClF₄S₂ (316.6) Ber. C 37.94 H 3.18 Gef. C 37.44 H 3.08

21. 2-tert-Butyl-1,3-dithian (**11n**) durch Reduktion von **4n** mit **10**: Die Lösung von 3.93 g (15 mmol) **4n** in 30 ml Acetonitril wird unter Rühren mit 1.70 g (17.2 mmol) 1,3,5-Cyclo-

heptatrien (**10**) (GC 93%) versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Man fällt das rohe Tropylium-tetrafluorborat (**12**) mit 100 ml Ether aus: 2.1 g (79%) blaßgelbes Pulver vom Schmp. 195–200°C (Lit.⁴⁷) ca. 210°C) (Zers.). Nach Einengen des Filtrats bei 12 Torr wird der Rückstand erneut in Ether aufgenommen, die Lösung mehrfach mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers bei 12 Torr wird der Rückstand zu **11n** kurzwegfraktioniert: 1.40 g (53%) farbloses Öl vom Sdp. 61°C/0.6 Torr (Lit.²³) 61°C/0.4 Torr).

22. *2-Propyl-1,3-dithian (11k) durch Reduktion von 4k mit 10*: Entsprechend Verfahren 21. aus 3.79 g (15.3 mmol) **4k** und 1.70 g (17.2 mmol) **10** (GC 93%) in 30 ml Acetonitril. Nach Abtrennen des rohen **12** (2.1 g) wird das Filtrat analog destillativ zu **11k** aufgearbeitet: 1.11 g (45%) farbloses Öl vom Sdp. 56–58°C/0.8 Torr (Lit.⁴⁸) 51°C/0.5 Torr).

23. *1,3-Dithian (11a) durch Reduktion von 4a mit 10*: Zu einer Lösung von 1.68 g (17 mmol) **10** (GC 93%) in 10 ml Acetonitril wird tropfenweise unter Rühren und Kühlen mit Eis/Wasser eine Lösung von **4a** (3.09 g, 15 mmol) in 15 ml Acetonitril gegeben. Man rührt die gelbliche Lösung noch 3 h und fällt das Tropyliumsalz **12** mit 100 ml Ether aus: 2.3 g (86%) farbloses Pulver vom Schmp. 210–215°C (Lit.⁴⁷) ca. 210°C) (Zers.). Die Aufarbeitung des Filtrates nach Eindampfen im Rotationsverdampfer ergibt eine derbe gelbliche kristalline Masse, die bei 0.01 Torr getrocknet wird: 1.1 g (61%) farblose Kristalle vom Schmp. 51°C (Lit.²³) 52–53°C) (aus Methanol).

24. *2-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)-1,3-dithian (14)*: Zu einer Mischung von 0.538 g (3.2 mmol) 1,3,5-Trimethoxybenzol (**13**) und 0.4 ml Pyridin in 30 ml wasserfreiem Eisessig werden 0.62 g (3.0 mmol) **4a** gegeben. Die orangefarbene Suspension wird nach geraumer Zeit blaßrosa; nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wird auf Wasser gegossen und das farblose Produkt **14** direkt abgesaugt: 0.64 g (74%) farblose Nadeln vom Schmp. 199°C (aus Ethanol/Acetonitril). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.16 (s, 2H, C₆H₂), 5.85 (s, 1H, CH), 3.89 (s, 6H, OCH₃), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 3.22–2.86 (m, 4H, SCH₂), 2.25–1.80 (m, 2H, SCH₂CH₂).

C₁₃H₁₈O₅S₂ (286.4) Ber. C 54.52 H 6.33 Gef. C 54.92 H 6.37

25. *2,2'-Bidithianyliden (16) durch Deprotonierung von 4a*: Zu einer Lösung von 2.06 g (10 mmol) **4a** in 10 ml Acetonitril wird bei Raumtemp. langsam innerhalb von 5 min eine Mischung von 3 ml Triethylamin und 15 ml Acetonitril gegeben. Man läßt 1 h weiterrühren; das mittlerweile auskristallisierte **16** wird direkt abgesaugt: 0.75 g (63%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 141°C (Lit.³⁸) 140–142°C) (aus Ethanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.27–2.83 (m, 8H, SCH₂), 2.50–2.00 (m, 4H, SCH₂CH₂).

¹) IV. Mitteil.: *I. Stahl*, Chem. Ber. **118**, 3166 (1985).

²) Übersichten: *P. Brownbridge*, Synthesis **1983**, 1; *J. K. Rasmussen*, ebenda **1977**, 91.

³) *H. O. House, L. J. Czuba, M. Gäll und H. D. Olmstead*, J. Am. Chem. Soc. **34**, 2324 (1969).

⁴) *A. N. Lazarev, I. S. Ignat'ev, L. L. Schukovskaya und R. I. Pa'chik*, Spectrochim. Acta, Part A **27**, 2291 (1971).

⁵) *I. Fleming*, Chimia **1980**, 265.

⁶) Übersicht: *T. Mukaiyama*, Angew. Chem. **89**, 858 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 817 (1977).

⁷) *M. T. Reetz, W. F. Maier, H. Heimbach, A. Giannis und G. Anastassiou*, Chem. Ber. **113**, 3734 (1980); *M. T. Reetz, K. Schweltnus, F. Hübner, W. Massa und R. E. Schmidt*, ebenda **116**, 3708 (1983).

⁸) *J. P. Marino* in Topics in Sulfur Chemistry, 1. Aufl., Bd. 1, S. 23, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.

⁹) *E. J. Corey und S. W. Walinsky*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8932 (1972).

¹⁰) *I. Stahl und I. Kühn*, Chem. Ber. **116**, 1739 (1983).

¹¹) *J. Klaveness und K. Undheim*, Acta Chem. Scand., Ser. B **37**, 687 (1983).

- ¹²⁾ I. Paterson und S. G. Price, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2829 (1981).
- ¹³⁾ I. Stahl, *Chem. Ber.* **118**, 1798 (1985).
- ¹⁴⁾ I. Stahl, *Chem. Ber.* **118**, 3159 (1985).
- ¹⁵⁾ T. Veysoglu und L. A. Mitscher, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1299 (1981); T. Veysoglu und L. A. Mitscher, ebenda **22**, 1303 (1981).
- ¹⁶⁾ M. Viscontini und K. Adank, *Helv. Chim. Acta* **35**, 1342 (1952); L. Claisen, *Liebigs Ann. Chem.* **277**, 200 (1894).
- ¹⁷⁾ L. Birkofer, A. Ritter und H. Vernaleken, *Chem. Ber.* **99**, 2518 (1966).
- ¹⁸⁾ H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **98**, 83 (1965).
- ¹⁹⁾ F. G. Young, F. C. Frostick, J. J. Sanderson und C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3635 (1950); A. N. Sagredos, *Liebigs Ann. Chem.* **700**, 29 (1966).
- ²⁰⁾ Die Umsetzung von Bortrifluorid mit Grignard-Agenzien ist eine übliche Synthesemethode für Trialkylborane: R. Köster in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. XIII/3a, S. 97, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- ²¹⁾ Übersicht: H. Prinzbach und E. Futterer, *Adv. Heterocycl. Chem.* **7**, 103 (1966).
- ²²⁾ J. P. Marino in *Topics in Sulfur Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 1, S. 23, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- ²³⁾ Übersicht: D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17.
- ²⁴⁾ R. M. Wilson und D. W. Buchanan in *Methodicum Chemicum*, 1. Aufl., Bd. 7, S. 665, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- ²⁵⁾ J. Klaveness und K. Undheim, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **37**, 258 (1983).
- ²⁶⁾ T. Okuyama, *Tetrahedron Lett.* **23**, 2665 (1982).
- ²⁷⁾ T. Okuyama, W. Fujiwara und T. Fueno, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 657 (1984).
- ²⁸⁾ J. Nakayama, K. Fujiwara und M. Hoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 3567 (1976).
- ²⁹⁾ K. Sakamoto, N. Nakamura, M. Oki, J. Nakayama und M. Hoshino, *Chem. Lett.* **1977**, 1133.
- ³⁰⁾ Übersicht über intermolekulare Hydridtransfer-Reaktionen: C. D. Nenitzescu in *Carbonium Ions* (G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. II, S. 463, Wiley Interscience, New York 1970.
- ³¹⁾ Übersicht über Cycloheptatrienylium-Ionen: K. M. Harmon in *Carbonium Ions* (G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. IV, S. 1592, Wiley Interscience, New York 1973.
- ³²⁾ D. J. Cane, W. A. G. Graham und L. Vancea, *Can. J. Chem.* **56**, 1538 (1978).
- ³³⁾ R. Ebisch, E. Fanghänel, W. D. Habicher, R. Hahn und K. Unverferth in *Chemische Kinetik, Arbeitsbuch* 6, S. 26, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- ³⁴⁾ N. C. Deno, G. Saines und M. Spangler, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3295 (1962).
- ³⁵⁾ P. R. Bevington in *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, S. 106, Mc Graw-Hill Book Company, New York 1969.
- ³⁶⁾ Ab initio MO-Berechnungen für α -Thiocarbokationen finden sich bei F. Bernardi, A. Mangini, N. D. Epiotis, J. R. Larson und S. J. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7465 (1977); F. Bernardi, I. G. Csizmadia, H. B. Schlegel und S. Wolfe, *Can. J. Chem.* **53**, 1144 (1975).
- ³⁷⁾ E. S. Lewis und M. C. R. Symons, *Q. Rev., Chem. Soc.* **12**, 230 (1958).
- ³⁸⁾ D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett und N. D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2258 (1971).
- ³⁹⁾ G. W. Klumpp in *Reaktivität in der organischen Chemie I*, 1. Aufl., Bd. 2, S. 98, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- ⁴⁰⁾ Ähnliche Korrelationen bei intermolekularen Hydrid-Ionen-Transfers unter Verwendung von ΔpK_{R+} -Parametern sind bekannt; siehe z. B. Lit.³⁴⁾
- ⁴¹⁾ O. Exner in *Advances in Linear Free Energy Relationships* (N. B. Chapman und J. Shorter), S. 1, Plenum Press, New York 1972.
- ⁴²⁾ L. Radom, D. Poppinger und R. C. Haddon in *Carbonium Ions* (G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. V, S. 2351, Wiley Interscience, New York 1976.
- ⁴³⁾ T. G. Taylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton und R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5715 (1971).
- ⁴⁴⁾ N. S. Isaacs in *Reaktionsstufen in der Organischen Chemie*, 1. Aufl., S. 142, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- ⁴⁵⁾ H. O. Kalinowski und I. Stahl, Publikation in Vorbereitung.
- ⁴⁶⁾ N. M. D. Brown und P. Bladon, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 526.
- ⁴⁷⁾ H. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Harmon und D. L. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4557 (1957).
- ⁴⁸⁾ D. Seebach und E. M. Wilka, *Synthesis* **1976**, 476.

[50/85]