

1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioloniumsalze, VII¹⁾

Synthese von 1,3-Dithian-2-ylum-tribromiden

Ingfried Stahl

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

Eingegangen am 23. Juni 1987

Die 2-substituierten 1,3-Dithiane **1** reagieren in guten Ausbeuten mit Brom in Diethylether zu den 2-substituierten 1,3-Dithian-2-ylum-tribromiden **3**.

1,3-Dithienium and 1,3-Dithiolonium Salts, VII¹⁾. — Synthesis of 1,3-Dithian-2-ylum Tribromides

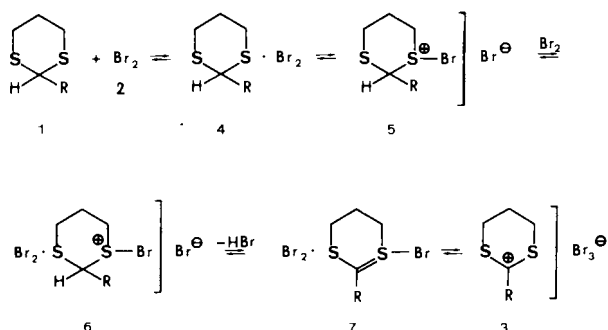
The 2-substituted 1,3-dithianes **1** react in good yields with bromine in diethyl ether to give the 2-substituted 1,3-dithian-2-ylum tribromides **3**.

1,3-Dithian-2-ylum-Salze sind präparativ wertvolle Acylkationen-Äquivalente¹⁾ im Gegensatz zu den Anionen cyclischer Thioacetale, deren Chemie schon seit längerem bekannt ist²⁾. Die Carbeniumsalze lassen sich bekanntlich auf drei Wegen darstellen: 1) Aus 1,3-Dithianen und Keten-dithioacetalen durch Hydridabstraktion mit Trityltetrafluoroborat³⁾. Gute nucleofuge Eigenschaften besitzen auch Alkoxy- und Alkylthioester^{4,5)}. 2) Durch Cyclisierung von Säurechloriden und Alkandithiolen mit BF₃–OEt₂⁶⁾ (oder Orthoestern und anderen Lewis-Säuren). 3) Durch oxidierende Chlorierung von 1,3-Dithianen mit Sulfurylchlorid⁷⁾. In Kenntnis der Arbeiten über die Synthese und Stabilität von S-Bromsulfonylsalzen^{8,9)} habe ich 2-substituierte 1,3-Dithiane direkt mit Brom umgesetzt und nach längerer Einwirkung in Diethylether 1,3-Dithian-2-ylum-tribromide **3** als intensiv rotorangefarbene kristalline Produkte erhalten. Deren Synthese entspricht somit Darstellungsvariante 3.

Die Tatsache, daß bei Verwendung stöchiometrischer Mengen Brom lediglich Rohausbeuten von deutlich weniger als 50% zu erzielen waren, hatte im übrigen bereits zuvor die Vermutung begründet, daß mehr als eine Brommolekel an der Bruttoumsetzung beteiligt sein könnte. Umsetzung mit zwei Äquivalenten molekularen Broms erhöhte dann in der Tat die Rohausbeuten auf praktisch das Doppelte. Alle Produkte **3** erwiesen sich als ¹H-NMR-spektroskopisch rein, in analysenreiner Form wurden sie — allerdings unter deutlichem Ausbeuteverlust — durch Umkristallisieren aus Acetonitril bzw. Acetonitril/Ether erhalten.

Die Carbeniumsalze **3** müssen naturgemäß unter Schutzgas isoliert und aufbewahrt werden, sie sind wochenlang bei Raumtemperatur haltbar. Der kationische Charakter von **3** ist eindeutig durch die ¹H-NMR-Spektren (CD₃CN) abgesichert. Wie auch bei den übrigen 1,3-Dithian-2-ylum-Kationen gefunden^{6,7,10)}, erscheinen die SCH₂-Protonen bei für die Carbeniumsalzstruktur typischem tiefen Feld. Die Struktur des Anions in diesen Verbindungen — entweder Br₃[⊖] oder Assoziatstruktur Br₂ · Br[⊖] — läßt sich dagegen auf der Basis der Fourier-Transform-Infrarotspektren ableiten. Alle Substanzen **3** zeigen, wie nach IR- und Raman-Studien^{11,12)} über Polyhalogenid-Anionen zu erwarten war, charakteristische intensive Absorptionsbanden um 189 cm⁻¹, die der antisymmetrischen Valenzschwingung ν₃ (Symmetrierasse Σ_u) einer linearen Br–Br–Br-Einheit (Punktgruppe D_{∞h}) zugeordnet werden und in der Kombination mit den Raman-aktiven Schwingungen ν₁ anderer organischer Tribromide — die gemäß Lit.¹¹⁾ bei etwa 162 cm⁻¹ registriert wurden — die Berechnung der Kraftkonstanten und der Wechselwirkungskonstanten zwischen den beiden Elongationskoordinaten ermöglichen sollten. Die für Br₃[⊖]-Struktureinheiten in **3** zu erwartenden ν₁-Absorptionen (symmetrische Valenzschwingungen der Rasse Σ_g) im Ramanspektrum ließen sich jedoch infolge unzureichender Löslichkeit in Acetonitril bislang nicht ermitteln.

Das Tribromid-Anion (Br₃[⊖]) ist bereits sehr eingehend beschrieben. So sind Pyridiniumhydrobromid-perbromid¹³⁾ und Phenyltrimethylammonium-tribromid¹⁴⁾ (PTAB) präparativ interessante Bromierungsmittel, die überraschende Unterschiede gegenüber „direkten“ Bromierungen mit elementarem Brom aufweisen, sich andererseits als kristalline Bromkomplexe leicht darstellen und handhaben lassen¹⁵⁾. Es lassen sich mit diesen Agenzien z. B. saubere α-Bromierungen cyclischer Acetale sowie selektive Bromierungen von Ketonacetalen der Steroidreihe ohne konkurrierende Addition an



Tab. 1. Aus den 1,3-Dithianen **1** durch Umsetzung mit Brom (**2**) erhaltene 1,3-Dithian-2-ylum-tribromide **3**

	R	Ausb. (%)		R	Ausb. (%)
3a	C ₆ H ₅	76	3f	C ₆ H ₄ F-(4)	61
3b	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	69	3g	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	79
3c	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	57	3h	C ₆ H ₄ NO ₂ -(3)	81
3d	C ₆ H ₄ Br-(4)	75	3i	C(CH ₃) ₃	70
3e	C ₆ H ₄ Cl-(4)	70			

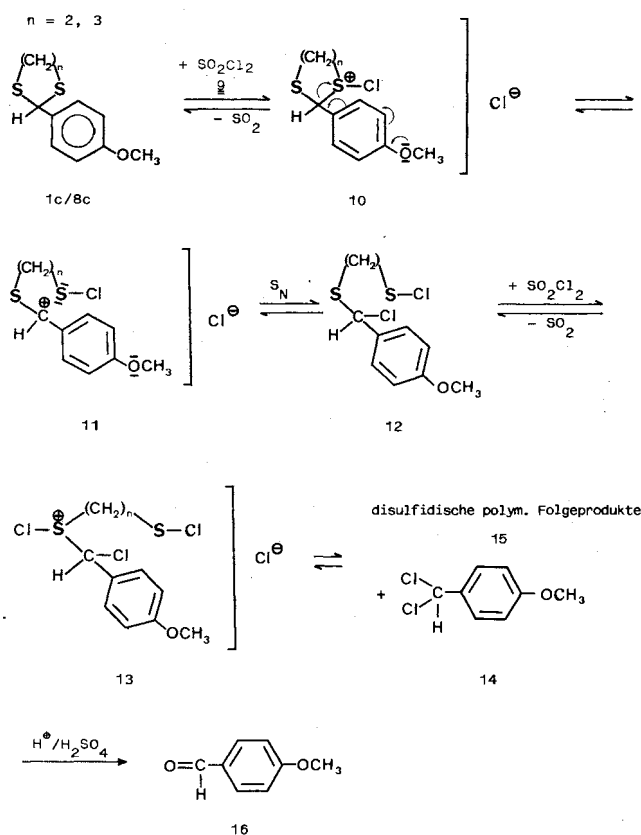
eine im Stereoidteil vorhandene Doppelbindung durchführen. Exemplarisch ließ sich übrigens auch mit **3c** im Mikromaßstab die analoge α -Bromierung an C-4 von 5α -Cholestan-3-on analog Lit.¹⁵⁾ durchführen. Zum anderen gelingt, wie mit **3e** demonstriert, die Reduktion des 1,3-Dithienium-Ions mit Natriumborhydrid zum zugrundeliegenden 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian (**1e**). Die Stabilität von Tribromid-Anionen hängt sehr stark von der Natur des Gegenions — also des Kations — ab¹⁶⁾, andererseits ist aber auch die Lösungsmittelpolarität von großer Bedeutung. Röntgenographisch exakt analysiert als „organisches Tribromid“ wurde bislang Tetraphenylarsonium-tribromid; die Anionen sind im Kristallverband nahezu symmetrisch angeordnet und linear gebaut¹⁷⁾. Die Bindungsabstände Br—Br—Br sind mit 254 pm in Übereinstimmung mit den aus den Schwingungsspektren erhaltenen Kraftkonstanten erwartungsgemäß gegenüber denjenigen in molekularem Brom (*d* 228.4 pm) deutlich vergrößert entsprechend einer Bindungsordnung von 0.69 und einer Ladungsverteilung $-0.494, +0.013, -0.494$ für das lineare Anion.

Da Tetraphenylarsonium-Ionen¹⁸⁾ wie auch 1,3-Dithienium-Ionen⁷⁾ zur Bildung stabiler Hydrogendichloride befähigt sind, liegt in den nun synthetisierten Salzen **3** ein weiterer Fall ähnlicher struktureller bzw. elektronischer Vorbedingungen für das Kationskelett vor, an das die Existenz stabiler Tribromid-Ionen zu knüpfen ist. Als Ausgangsstruktur der zu **3** führenden Synthese kann der Thioacetal-Brom CT-Komplex **4** angenommen werden¹⁹⁾, worauf der beim Zutropfen von Brom in die Lösung von **1** jeweils primär ausfallende und sich dann wieder auflösende Niederschlag hinweist. In der Literatur sind meines Wissens bislang noch keine α -Bromierungen von Sulfiden mit Brom beschrieben. Offenkettige Dithioacetale werden dagegen, wie man schon lange weiß, durch Brom in wasserfreiem Medium unter Spaltung der C—S-Bindung zu α -Bromsulfiden und Sulfenylbromiden umgesetzt²⁰⁾.

Das im Sulfoniumsalz **5** acidifizierte C-2-Proton wird — möglicherweise auch aus der Bromadduktstufe **6** heraus — durch Bromid-Ionen zum Sulfuran **7** deprotoniert, das letztlich unter 1,2-Verschiebung des Broms das stabile 2-substituierte 1,3-Dithian-2-ylum-tribromid **3** ergibt. Dieser Darstellungsmodus verläuft lediglich in den Fällen erfolgreich, in denen hinreichend stabile Carbeniumsalze **3** entstehen (*R* = Aryl, substituiertes Aryl, *tert*-Butyl). Er versagt allerdings bei 1,3-Dithianen mit primären und sekundären Alkylsubstituenten am C-2-Atom. In diesen Fällen ist durch nicht näher untersuchte Folgereaktionen mit Produkten zu rechnen, die sich durch S-Ringöffnung aus **5** bzw. **6** und begleitende Deprotonierung am aliphatischen C-2-Substituenten ableiten. Die Substratselektivität der hier beschriebenen Synthesen von **3** zeigt die erheblich uneinheitlicher verlaufende Bromierungsreaktion bei analogen 1,3-Dithiolanen auf. In Übereinstimmung mit kürzlich publizierten Ergebnissen italienischer Autoren²¹⁾ wurden hierbei wesentliche Nebenproduktbildungen in Form „polymerer Disulfide“ beobachtet, so daß die zu erwartenden 2-substituierten 1,3-Dithiolan-2-ylum-tribromide infolge deren ebenfalls festzustellenden Schwerlöslichkeit nicht analysenrein zu erhalten waren. Dennoch sichert z.B. das FT-IR-Spektrum des Rohproduktes der Umsetzung von 2-Phenyl-1,3-dithiolan mit Brom eindeutig das Vorliegen einer Br_3^- -

Einheit durch eine charakteristische Absorptionsbande bei 189.0 cm^{-1} ab. Praktisch ausschließlich unter Bildung polymerer Disulfide der Struktur $(\text{SSCH}_2\text{CH}_2)_x$ verläuft dagegen die Umsetzung von 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dithiolan (**8c**) mit Brom, was als Effekt der Donoraryl-funktion interpretiert werden kann.

Elektronendonatoren in 4-Position des Arylringes (z.B. OCH_3) hatten bereits bei der Umsetzung 2-substituierter 1,3-Dithiane **1** bzw. 1,3-Dithiolane **8** mit Sulfurylchlorid (**9**)⁶⁾ zur Bildung von unerwünschten Konkurrenzprodukten geführt. Unter bevorzugter Öffnung der C-2— S^\oplus -Bindung werden an der Luft stabile und — im Gegensatz zu den erwarteten Hydrogendichloriden — nicht mehr hygroskopische und in den üblichen Lösungsmitteln unlösliche Pulver isoliert.



Vermutlich liegen auch hier im wesentlichen „polymere Disulfide“ vor. Das nach Aufarbeitung erhaltene Filtrat enthält neben wenig 4-Methoxybenzaldehyd (**16**) ein $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als 1-(Dichlormethyl)-4-methoxybenzol (**14**) charakterisierbares Hauptprodukt. Das geminale Dichlorid **14** läßt sich schließlich, wie exemplarisch für 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dithiolan (**8c**) gezeigt wurde, in 47proz. Ausbeute mit konz. Schwefelsäure zu 4-Methoxybenzaldehyd (**16**) hydrolysieren. Der im Gegensatz zu den in erwünschtem Sinne verlaufenden Hydrogendichlorid-Synthesen aus **1** bzw. **8** und SO_2Cl_2 bei den aryldonorsubstituierten S-Acetalen **1/8** abweichende Reaktionsverlauf läßt sich wie folgt interpretieren: ausgehend von der S-Chlorsulfoniumstufe **10** erfolgt wegen der hohen Stabilisierungsmöglichkeit

für die entsprechenden Carbenium-Ionen eine bevorzugte Heterolyse der C-2-S⁺-Bindung zum Carbenium-Salz **11**, das zunächst S_N1-artig durch Chlorid-Ionen zum Thio-derivat **12** weiterreagiert. **12** kann durch weiteres SO₂Cl₂ zu **13** S-chloriert werden, das schließlich durch S_N-Reaktion am benzyli-schen Kohlenstoff das geminale Dichlorid **14** und polymere Folgeprodukte des S-Ringfragmentes **15** ergibt. Als Strukturbeleg für **15**, das allerdings hierbei nicht in befriedigend analysenreiner Form gewonnen werden kann, zeigt das IR-Spektrum (KBr) bei Abwesenheit von Arylbanden die für aliphatische Sulfide charakteristische recht intensive Valenzschwingungsbande νC-S bei 663 cm⁻¹. Schwach ausgeprägt ist dagegen νS-S im Bereich um 500 cm⁻¹. Dies entspricht prinzipiell den Erwartungen für aliphatische Disulfide²².

Analoge Konkurrenzreaktionen sind auch bei den erfolglos verlaufenden Synthesen der 1,3-Dithian-2-yl-tribromide **3** sowie bei den Bromierungen von 2-substituierten 1,3-Dithiolanen^{21,23} anzunehmen. Die Bildung polymerer Organoschwefelverbindungen wird übrigens auch beobachtet bei der milden Oxidation von 1,2-Ethandithiol mit Iod/Triethylamin²⁴.

1,3-Dithian-2-yl-ium-Salze mit komplexen Triiodid-Anionen wurden kürzlich durch iodierende Spaltung 2-substituierter 1,3-Dithiane beschrieben²⁵.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Vorhaben Sta 222/1-3) für finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln. Gedankt sei ferner Frau S. Schneider (Fachbereich Chemie der Universität Marburg) für die Aufnahme der FT-IR-Spektren sowie den Mikroanalytischen Laboratorien Dr. E. Pascher (Remagen) für die Durchführung der Spezialanalysen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät IFS 88 Fourier Transform-Technik der Firma Bruker (Fachbereich Chemie der Universität Marburg). — ¹H-NMR-Spektren: Gerät EM 360 der Firma Varian (60 MHz). — C,H,N-Bestimmungen: Verbrennungsapparat EA-410-0 der Firma Heraeus.

1. *Allgemeines Verfahren zur Darstellung der 2-substituierten 1,3-Dithian-2-yl-ium-tribromide 3 aus 1*: In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Kolben werden 15 mmol des Thioacetals **1** in 50 ml absol. Ether gelöst und unter Kühlen bei -10 bis 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 1.53 ml (4.79 g, 30 mmol) Brom (**2**) in 10 ml wasserfreiem Chloroform versetzt. Beim Zutropfen bildet sich an der Eintropfstelle sofort ein zumeist orangefarbener Niederschlag, der sich aber wieder auflöst. Nach Beendigung der Zugabe läßt man unter Rühren langsam auf Raumtemp. erwärmen, wobei allmählich Eintrübung der klaren Lösung erfolgt unter zunehmender Abscheidung gelber bis orangefarbener Kristalle bzw. ähnlich gefärbter Öle, die aber nach geraumer Zeit kristallisieren. Das auskristallisierte Salz **3** wird nach 18 h unter Hindurchdrücken mit Argon in der Argonfritte isoliert, mit wenig kaltem wasserfreiem Acetonitril und schließlich wasserfreiem Ether gewaschen und im Argonstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Salze **3** lassen sich unter Ausbeuteverlust aus wenig wasserfreiem Acetonitril umkristallisieren bzw. nach Lösen in heißem Acetonitril und Abkühlen mit Ether umfällen.

2. *2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl-ium-tribromid (3a)*: Nach Verfahren 1. aus 2.94 g (15 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian (**1a**) und 4.79 g (30 mmol) Br₂: 5.0 g (76%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 105–112°C (Zers.) (aus Acetonitril). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.60–7.50 (m, 5H, C₆H₅), 3.97–3.67 (m, 4H, SCH₂), 2.80–2.09 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S). — IR (Nujol): 181.3 cm⁻¹ (Br₃).

C₁₀H₁₁Br₃S₂ (435.0) Ber. C 27.61 H 2.55 Br 55.10 S 14.74
Gef. C 27.68 H 2.58 Br 55.3 S 14.6

3. *2-(4-Methylphenyl)-1,3-dithian-2-yl-ium-tribromid (3b)*: Entsprechend Verfahren 1. aus 3.16 g (15 mmol) 2-(4-Methylphenyl)-1,3-dithian (**1b**) und 4.79 g (30 mmol) Br₂; es erfolgt primär Abscheidung eines rötlichen Öls, das allmählich zu einem orangefarbenen Pulver kristallisiert: 4.65 g (69%) orangefarbene glitzernde Nadeln vom Schmp. 100–103°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.21–7.53 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 4.0–3.62 (m, 4H, SCH₂), 2.80–2.25 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S), 2.51 (s, 3H, CH₃). — IR (Nujol): 189.0 cm⁻¹ (Br₃).

C₁₁H₁₃Br₃S₂ (449.1) Ber. C 29.42 H 2.92 Br 53.38 S 14.28
Gef. C 29.14 H 2.89 Br 53.5 S 14.3

4. *2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dithian-2-yl-ium-tribromid (3c)*: Nach dem unter 1. angegebenen Verfahren aus 3.40 g (15 mmol) 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dithian (**1c**) und 4.79 g (30 mmol) Br₂: 3.94 g (57%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 119–121°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.30–7.18 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 4.03 (s, 3H, OCH₃), 3.93–3.66 (m, 4H, SCH₂), 2.82–2.28 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S). — IR (Nujol): 189.0 cm⁻¹ (Br₃).

C₁₁H₁₃Br₃OS₂ (465.1) Ber. C 28.41 H 2.82 Br 13.79 S 51.54
Gef. C 28.46 H 2.83 Br 13.6 S 51.7

5. *2-(4-Bromphenyl)-1,3-dithian-2-yl-ium-tribromid (3d)*: Analog Methode 1. aus 4.13 g (15 mmol) 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dithian (**1d**) und 4.79 g (30 mmol) Br₂: 5.77 g (75%) rotorangefarbene Blättchen vom Schmp. 157–159°C (Zers.) (aus Acetonitril). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.07–7.73 (m, 4H, C₆H₄), 3.92–3.69 (m, 4H, SCH₂), 2.77–2.30 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S). — IR (Nujol): 189.0 cm⁻¹ (Br₃).

C₁₀H₁₀Br₄S₂ (513.9) Ber. C 23.37 H 1.96 Br 62.19 S 12.48
Gef. C 23.40 H 1.97 Br 62.4 S 12.5

6. *2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-yl-ium-tribromid (3e)*: Wie unter 1. beschrieben aus 3.46 g (15 mmol) 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian (**1e**) und 4.79 g (30 mmol) Br₂; rasch bildet sich eine gelbe Suspension: 4.94 g (70%) gelbe Kristalle vom Schmp. 136–138°C (Zers.) (aus Acetonitril). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.15–7.67 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 3.97–3.70 (m, 4H, SCH₂), 2.80–2.22 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S). — IR (Nujol): 189.0 cm⁻¹ (Br₃).

C₁₀H₁₀Br₃ClS₂ (469.5) Ber. C 25.58 H 2.15 Br 51.06 S 13.66
Gef. C 24.78 H 2.16 Br 51.7 S 14.2

7. *2-(4-Fluorphenyl)-1,3-dithian-2-yl-ium-tribromid (3f)*: Entsprechend der allgemeinen Methode 1. aus 3.21 g (15 mmol) 2-(4-Fluorphenyl)-1,3-dithian (**1f**) und 4.79 g (30 mmol) Br₂: 4.14 g (61%) gelbes Pulver vom Schmp. 109–111°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.44–7.26 (m, 4H, C₆H₄), 4.01–3.71 (m, 4H, SCH₂), 2.86–2.17 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S). — IR (Nujol): 192.9 cm⁻¹ (Br₃).

C₁₀H₁₀Br₃FS₂ (453.0) Ber. C 26.51 H 2.23 Br 52.91 S 14.16
Gef. C 26.53 H 2.27 Br 53.1 S 14.2

8. *2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithian-2-yl-ium-tribromid (3g)*: Der Vorschrift 1. folgend aus 3.62 g (15 mmol) 2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithian (**1g**) und 4.79 g (30 mmol) Br₂; die zunächst rotbraune Suspension hellt sich im Verlaufe mehrerer Stunden allmählich auf: 5.65 g (79%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 150–152°C (Zers.) (aus Acetonitril). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.68–8.01 (m, AA'XX',

4H, C₆H₄), 4.03–3.77 (m, 4H, SCH₂), 2.88–2.20 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S). – IR (Nujol): 192.9 cm⁻¹ (Br₃).

C₁₀H₁₀Br₃NO₂S₂ (480.0) Ber. C 25.02 H 2.10 Br 49.94 S 13.36
Gef. C 25.01 H 2.12 Br 49.9 S 13.4

9. 2-(3-Nitrophenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tribromid (**3h**): Wie unter dem allgemeinen Verfahren 1. beschrieben aus 3.62 g (15 mmol) 2-(3-Nitrophenyl)-1,3-dithian (**1h**) und 4.79 g (30 mmol) Br₂: 5.81 g (81%) bräunliche, glitzernde Kristalle vom Schmp. 143–145°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.94–7.71 (m, 4H, C₆H₄), 4.03–3.77 (m, 4H, SCH₂), 2.84–2.28 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S). – IR (Nujol): 189.0 cm⁻¹ (Br₃).

C₁₀H₁₀Br₃NO₂S₂ (480.0) Ber. C 25.02 H 2.10 Br 49.94 S 13.36
Gef. C 24.76 H 2.09 Br 50.1 S 13.3

10. 2-tert-Butyl-1,3-dithian-2-ylum-tribromid (**3i**): Nach der generellen Vorschrift 1. aus 2.65 g (15 mmol) 2-tert-Butyl-1,3-dithian (**1i**) und 4.79 g (30 mmol) Br₂; an der Eintropfstelle bildet sich spontan ein gelber Niederschlag: 4.36 g (70%) orangefarbene perlmuttartige Blättchen vom Schmp. 94–95°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.88–3.59 (m, 4H, SCH₂), 2.65–2.19 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S), 1.58 [s, 3H, C(CH₃)₃]. – IR (Nujol): 177.4 cm⁻¹ (Br₃).

C₈H₁₅Br₃S₂ (415.0) Ber. C 23.15 H 3.64 Br 57.76 S 15.45
Gef. C 23.10 H 3.70 Br 57.6 S 15.2

11. Reaktion von 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dithiolan (**8c**) mit Sulfurylchlorid (**9**): Unter den in Lit.⁷⁾ angegebenen Standardbedingungen werden 4.25 g (20 mmol) **8c** mit 2.70 g (20 mmol) **9** in 40 ml Ether umgesetzt. Man läßt 1 d bei Raumtemp. stehen und isoliert den gelben Niederschlag (2.5 g) unter Argon in einer Glasfritte. Das bei 12 Torr eingedampfte Filtrat (3.5 g violettes Öl) enthält gemäß ¹H-NMR wenig Anisaldehyd (**16**) und als Hauptprodukt 1-(Dichlormethyl)-4-methoxybenzol (**14**). Unter Eiskühlung und Rühren versetzt man nun das Öl langsam mit 28 g konz. Schwefelsäure, worauf heftiges Aufschäumen erfolgt. Es wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann auf Eis gegossen und mit 50 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wird schließlich mit gesättigter wäßriger NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen und nach Trocknen mit MgSO₄ im Rotationsverdampfer eingedampft. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste bei 12 Torr hinterbleibt eine blaßgelbe Flüssigkeit, die ¹H-NMR-spektroskopisch reiner Anisaldehyd (**16**) ist: 1.27 g (47%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 9.87 (s, 1H, CHO), 7.78, 7.10 („d,d“, AA'XX', 4H, C₆H₄), 3.88 (s, 3H, OCH₃).

Das in der Glasfritte isolierte blaßgelbe Pulver wird im Becherglas mit 100 ml Ethanol unter Rühren aufgekocht und heiß abgesaugt. Nachgewaschen wird mit trockenem Ether: 2.1 g farbloses Pulver [im wesentlichen polymeres (SSCH₂CH₂)_x] vom Schmp. 121–135°C (Lit.²⁶⁾ 82–87°C, Lit.²⁷⁾ 153°C). – IR (KBr): 2940, 2900 (CH₂), 1396 (δCH), 1173 (CH₂-wagg.), 663 (νC-S), 500 cm⁻¹ (νS-S).

12. Umsetzung von 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dithiolan (**8c**) mit Brom: Analog dem allgemeinen Verfahren 1. aus 3.18 g (15 mmol) **8c** und 4.79 g (30 mmol) Br₂: 1.3 g (95%) blaßgelbes Pulver [polymeres (SSCH₂CH₂)_x] vom Schmp. 170–180°C (Zers.). – IR (KBr): 2955, 2910 (CH₂), 1400 (δCH), 675 (C-S), 503 (S-S) cm⁻¹.

C₂H₄S₂)_x (92.2)_x Ber. C 26.06 H 4.37 Gef. C 25.41 H 4.62

CAS-Registry-Nummern

1a: 5425-44-5 / **1b**: 56637-44-6 / **1c**: 24588-72-5 / **1d**: 58928-91-9 / **1e**: 10359-09-8 / **1f**: 57009-75-3 / **1g**: 24588-74-7 / **1h**: 35531-57-8 / **1i**: 6007-21-2 / **3a**: 111997-76-3 / **3b**: 111997-77-4 / **3c**: 111997-78-5 / **3d**: 111997-80-9 / **3e**: 111997-81-0 / **3f**: 111997-83-2 / **3g**: 111997-84-3 / **3h**: 111997-86-5 / **3i**: 111997-87-6 / **8c**: 6712-20-5 / **8c** (homopolymer): 111997-88-7 / **14**: 21185-25-1 / **16**: 123-11-5 / (SSCH₂CH₂)_x: 42557-03-9

¹⁾ VI. Mitteilung: I. Stahl, *Chem. Ber.* **120** (1987) 135.

²⁾ Übersichten: D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17; B. T. Gröbel, D. Seebach, *ibid.* **1977**, 357; D. Seebach, *Angew. Chem.* **91** (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 239.

³⁾ E. J. Corey, S. W. Walinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8932; Y. Hashimoto, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1986**, 755.

⁴⁾ J. Nakayama, K. Fujiwara, M. Hoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 3567.

⁵⁾ S. Tanimoto, Y. Matsumara, T. Sugimoto, M. Okano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 665.

⁶⁾ I. Stahl, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1798.

⁷⁾ I. Stahl, I. Kühn, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1739.

⁸⁾ H. Böhme, E. Boll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **290** (1957) 17.

⁹⁾ P. S. Magee in A. Senning, *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Bd. 1, S. 261 (The Sulfur Bromine Bond), Marcel Dekker, New York 1971.

¹⁰⁾ J. Klaveness, K. Undheim, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37** (1983) 687.

¹¹⁾ W. B. Person, G. R. Anderson, J. N. Fordemwalt, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 908.

¹²⁾ W. Gabes, H. Gerding, *J. Mol. Struct.* **14** (1972) 267; K. Nakamoto in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3. Aufl., S. 118, John Wiley & Sons, New York 1978.

¹³⁾ L. F. Fieser, M. Fieser in *Reagents for Organic Synthesis*, Bd. 1, S. 967; Bd. 5, S. 568; Bd. 6, S. 499; Bd. 9, S. 399; Bd. 10, S. 333; John Wiley & Sons, New York.

¹⁴⁾ A. Marquet, J. Jaques, *Tetrahedron Lett.* **1959**, 24; G. Rosini, G. Baccolini, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 826; S. Visweswariah, G. Prakash, V. Bhushan, S. Chandrasekaran, *Synthesis* **1982**, 309.

¹⁵⁾ C. Djerassi, C. R. Scholz, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 417.

¹⁶⁾ E. Bienvenue, R. Msika, E. J. Dubois, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **77** (1980) 803.

¹⁷⁾ J. Ollis, V. J. James, D. Ollis, M. P. Bogaard, *Cryst. Struct. Commun.* **5** (1976) 39.

¹⁸⁾ F. F. Blicke, E. Monroe, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 720; H. F. Herbrandson, R. T. Dickerson, *ibid.* **81** (1959) 4102; R. West, *ibid.* **79** (1957) 4568.

¹⁹⁾ G. Allegra, G. E. Wilson jr., E. Benedetti, C. Pedone, R. Albert, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4002.

²⁰⁾ B. Gauthier, J. Maillard, *C. R. Acad. Sci.* **236** (1953) 1890; B. Gauthier, *Ann. Pharm. Franc.* **12** (1954) 281.

²¹⁾ R. Caputo, C. Ferreri, G. Palumbo, *Tetrahedron* **42** (1986) 2369.

²²⁾ M. Avram, G. D. Mateescu in *Infrared Spectroscopy*, S. 292, Wiley-Interscience, New York 1972.

²³⁾ Methyltriphenylphosphonium-tribromid ist übrigens ein sehr effizientes mildes und hochselektives Dethioacetalisierungsreagens für bestimmte 1,3-Dithiane: H. J. Cristau, A. Bazbouz, P. Morand, E. Toreilles, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2965.

²⁴⁾ E. Weissflog, *Phosphorus and Sulfur* **15** (1983) 27.

²⁵⁾ J. Klaveness, F. Rise, K. Undheim, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) 189.

²⁶⁾ B. Nakhdjavan, G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1683.

²⁷⁾ I. B. Douglass, B. S. Farah, E. G. Thomas, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 1996.

[185/87]