

Tetrathiafulvalene. XXVIII [1]

Diastereoselektive Bildung unsymmetrisch substituierter Tetrathiafulvalene

E. Fanghänel, L. Van Hinh, G. Schukat und A. Herrmann

Merseburg, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie

Eingegangen am 8. November 1995 bzw. 24. Januar 1996

Herrn Prof. Dr. Rudolf Taube zum 65. Geburtstag gewidmet

Tetrathiafulvalenes. XXVIII.

Diastereoselective Formation of Unsymmetrically Substituted Tetrathiafulvalenes

Abstract. As a part of our work on chemistry of tetrathiafulvalenes, we make a contribution to elucidate the mechanism of forming tetrathiafulvalenes starting from 1,3-dithiole derivatives. We describe the synthesis of unsymmetrically substituted tetrathiafulvalenes (**8a–i**) starting with the 2H-1,3-dithiolium salt (**7a–i**)/*tert.* amine, 2-ethylthio-1,3-dithiolium salt (**5a–i**)/triphenylphosphine or 1,3-dithiole-2-thione (**4a–i**)/triethyl phosphite. If the 1,3-dithiole derivatives are substituted by bulky groups the isolation of the *cis*- and *trans*-isomers was possible due to differences in the solubility. In these cases (**8c–i**) the predominant formation of the *cis*-isomer is

observed in the reaction of 2-ethylthio-1,3-dithiolium salts (**5c–i**) with triphenylphosphine or 1,3-dithiole-2-thiones (**4c–i**) with triethyl phosphite. This result is in agreement with the formation of an intermediate, analogously to the Wittig reaction. In the reaction of 2H-1,3-dithiolium salts (**7a–i**) with tertiary amines the relation of isolated *cis*- and *trans*-isomers is not 1:1 and depends on the bulkiness of the tertiary amine. These observations exclude in these three reactions a carbene mechanism for the dimerization of the 1,3-dithiole units to tetrathiafulvalenes.

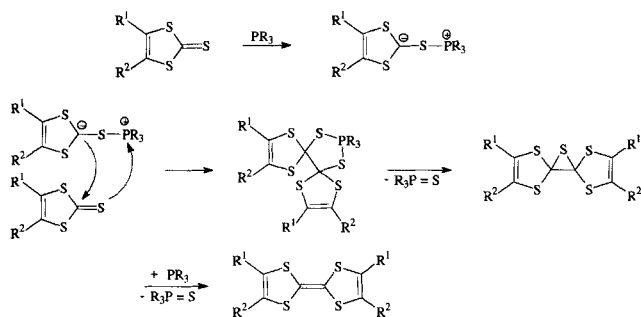
Tetrathiafulvalene mit unsymmetrischem Substitutionsmuster lassen sich nur in Ausnahmefällen in die *cis/trans* Isomeren trennen [2]. Die von uns beschriebene Trennbarkeit der Diastereomeregemische von Tetrathiafulvalenen mit großen Flügelgruppen, die sich sterisch behindern (α -Naphthylstruktur) [1, 3], läßt sich verallgemeinern, wie in dieser Arbeit an unterschiedlichen Substitutionsmustern gezeigt wird. Darüber hinaus wird erstmalig eine ausgeprägte Diastereoselektivität bezüglich der Bildung von *cis*-Tetrathiafulvalenen beobachtet.

Dieser Aspekt wurde an der Bildung von substituierten Tetrathiafulvalenen aus 2-Ethylthio-1,3-dithioliumsalzen/Triphenylphosphin, 1,3-Dithiol-2-thionen/Triethylphosphit und 2H-1,3-Dithioliumsalzen/*tert.* Amin sowie in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Lösungsmittel untersucht.

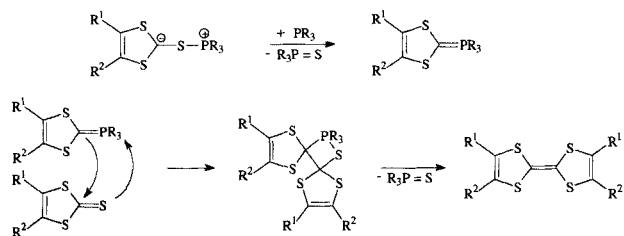
Die beobachtete Diastereoselektivität wird im Zusammenhang bisheriger Vorstellungen zu den Mechanismen der Bildung von Tetrathiafulvalenen diskutiert.

Vorstellungen zum Mechanismus zur Bildung von Tetrathiafulvalenen aus 1,3-Dithiol-Derivaten und trivalenten Phosphorverbindungen [4–10]

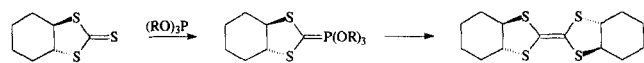
Die Bildung von Tetrathiafulvalenen aus 1,3-Dithiol-2-thionen und trivalenten Phosphorverbindungen wird durch einen thiophilen Angriff der Phosphorverbindung am Thion unter Ausbildung eines 1,3-Dipols beschrieben, der mit einem weiteren Thionmolekül in einer Cycloeliminierungsreaktion ein Thiiran liefert, das zum Tetrathiafulvalen-System entschweifelt wird [4].



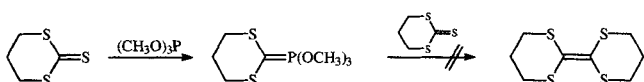
Andererseits wird auch die Umwandlung des 1,3-Dithiols in ein Ylid formuliert, das in einer Wittig-Reaktion mit dem Thion das Tetrathiafulvalen-Gerüst bildet [5, 6].



Analog erklärt man auch die Dimerenbildung aus Trithiocarbonaten mit Trialkylphosphiten über die Zwischenstufe eines Ylids [7].



Die Ylidbildung wurde durch Abfangreaktion mit Benzaldehyd wahrscheinlich gemacht [5, 7]. Die Isolierung des Ylids gelang im Fall des 1,3-Dithiacyclohexan-2-thions [7], wobei allerdings das Ylid mit weiterem 1,3-Dithiacyclohexan-2-thion kein Dimeres bildete [4].

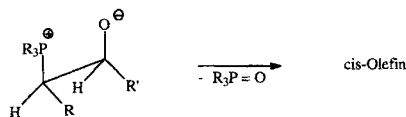


Die bei der Entschwefelung dieser Thionverbindungen mit Trialkylphosphiten auch als Zwischenstufen postulierten Carbene [5, 8] konnten nicht nachgewiesen werden [4].

2-Alkylthio-, 2-Arylthio- oder 2-Alkylseleno-1,3-dithioliumsalze bilden mit dreiwertigen Phosphorverbindungen ebenfalls die entsprechenden Tetrathiafulvalen-Derivate [9]. Auch hier wird die Bildung von Addukten zwischen Dithioliumsalz und dreiwertiger

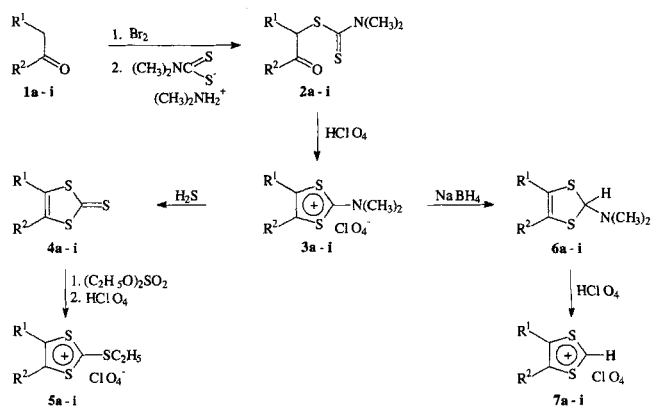
Phosphorverbindung formuliert, an die sich die Bildung eines Ylids anschließt, das mit weiterem Dithioliumsalz – analog zum 1,3-Dithiol-2-thion (vgl. Schema 1) – ein Tetrathiafulvalen liefert.

Werden sowohl bei der Reaktion von 1,3-Dithiol-2-thionen als auch 2-Alkylthio-, 2-Arylthio- oder 2-Alkylseleno-1,3-dithioliumsalzen mit trivalenten Phosphorverbindungen Ylide als Zwischenstufen durchlaufen, so sollte die Stereochemie dieser Reaktion der Wittig-Reaktion ähnlich sein. Bei der Wittig-Reaktion von Yliden mit Carbonylverbindungen bilden sich unter spezifischen Bedingungen bevorzugt Betaine in der *erythro*-Form, die das *cis*-Olefin liefern [10].



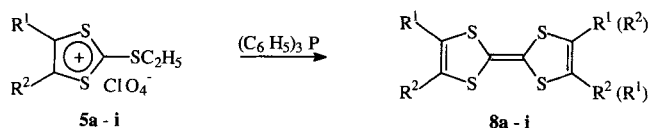
Ergebnisse und Diskussion

Die für die Untersuchungen notwendigen 1,3-Dithiol-2-thione (**4**), 2-Ethylthio-1,3-dithioliumsalze (**5**) und 2H-1,3-Dithioliumsalze (**7**) wurden nach Standardverfahren [1, 3, 9] synthetisiert:

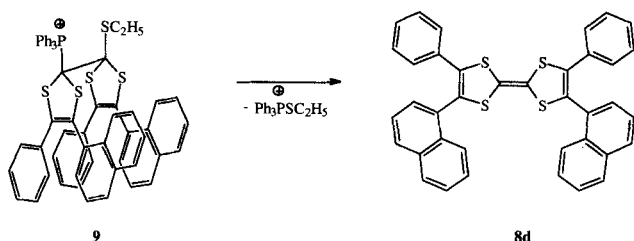


	a	b	c	d	e
R ¹	H	Me	Ph	Ph	Ph
R ²	5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl			1-Naphthyl	2-Naphthyl
	f	g	h	i	
R ¹	Ph	Me	Me	Ph	
R ²	4-Biphenyl	Acenaphten,3-yl	Acenaphten,5-yl		

Wir fanden, daß sich unter kinetischer Kontrolle (Raumtemperatur) 2-Ethylthio-1,3-dithioliumperchlorate (**5**) mit raumfüllenden Substituenten mit Triphenylphosphin in Acetonitril fast ausschließlich zu *cis*-Tetrathiafulvalenen (**8**) umsetzen lassen (Tabelle 1).



Die der Bildung von *cis*-Tetrathiafulvalenen vorangehende Zwischenstufe **9** bzw. deren Übergangszustand könnte durch eine π - π -Wechselwirkung zwischen sich entsprechenden Substituenten R¹ und R² maximal stabilisiert und so kinetisch bevorzugt gebildet werden. Die Arylsubstituenten eines Dithiolringes in **9** sind aus sterischen Gründen gegeneinander verdrillt, und die freie Drehbarkeit sollte stark eingeschränkt sein.



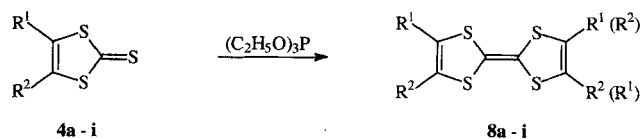
Bei höheren Temperaturen entsteht neben dem *cis*-Produkt auch in unterschiedlichen Mengen das *trans*-Produkt. Das *cis/trans*-Verhältnis entspricht dabei allerdings annähernd dem, das durch thermische Isomerisierung der *cis*-Verbindung unter vergleichbaren Bedingungen erhalten wird, so daß kinetisch kontrollierte Bildung des *cis*-Isomeren mit anschließender *cis-trans* Isomerisierung wahrscheinlich ist.

Tab. 1 Ausbeuten (%) an *cis*- und *trans*-Tetrathiafulvalenen (TTF) **8a-i** bei der Umsetzung von 2-Ethylthio-1,3-dithioliumperchloraten **5** mit Triphenylphosphin in Acetonitril

	T [°C]	Ausbeute gesamt	Isomerenverhältnis <i>cis</i>	<i>trans</i>
a	85	27 ^{a)}	–	100
b	20	15 ^{a)}	–	100
	85	78	–	100
c	20	77	100	–
	85	78	33	67
d	20	62	100	–
	85	70	80	20
e	20	68	100	–
	85	70	82	18
f	20	72	100	–
	85	78	60	40
g	85	80	89	11
h	85	81	92	8
i	20	30 ^{a)}	100	–

^{a)} daneben entsteht jeweils ein Monomethin-Farbstoff s.[9])

Bei der Reaktion entsprechend substituierter 1,3-Dithiol-2-thione (**4**) mit Triethylphosphit entstehen im unpolaren Lösungsmittel Xylol (oder Toluol) ausschließlich die *cis*-Tetrathiafulvalene (**8**) (Tabelle 2), die in diesem Lösungsmittel thermisch offensichtlich bei der angegebenen Temperatur nicht isomerisieren.



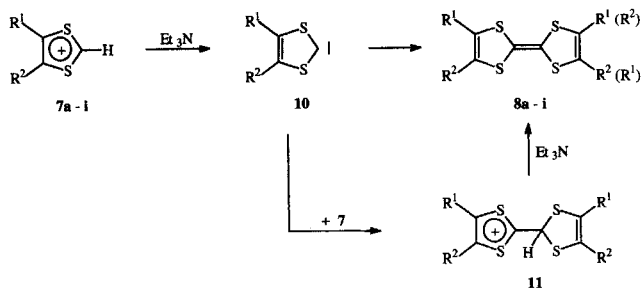
In polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril und Dichlorethan, bilden sich dagegen auch die *trans*-Tetrathiafulvalene (**8**). Die *cis/trans* Verhältnisse entsprechen wieder annähernd denen, die bei der thermischen Isomerisierung der *cis*-Isomeren unter vergleichbaren Bedingungen beobachtet werden.

Sowohl bei der Reaktion von 1,3-Dithiol-2-thionen (**4**) als auch 2-Ethylthio-1,3-ditholiumsalsen (**5**) mit trivalenten Phosphorverbindungen ist nach den vorgestellten Ergebnissen die Bildung der Tetrathiafulvalene über die Dimerisierung von Carbenen auszuschließen, da hier die *cis*- und *trans*-Isomeren jeweils im Verhältnis 1:1 entstehen sollten. Eine Reaktion über ein der Wittig-Reaktion analoges Zwischenprodukt ist dagegen sehr wahrscheinlich.

2H-1,3-Ditholiumsalsen (**7**) werden durch *tertiäre* Amine deprotoniert, wobei man die Bildung von Car-

Tab. 2 Ausbeuten (%) an *cis*- und *trans*-Tetrathiafulvalenen (TTF) **8a-i** der Umsetzung von 1,3-Dithiol-2-thionen **4** mit Triethylphosphit in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei 85 °C

	Lösungsmittel	Reaktionszeit [h]	Ausb. gesamt	Isomerenverh. <i>cis</i>	<i>trans</i>
a	Xylol	6	48	–	100
b	Xylol	6	49	–	100
c	Acetonitril	4	51	47	53
	Dichlorethan	3	56	44	56
	Xylol	6	53	100	–
d	Acetonitril	4	59	79	21
	Dichlorethan	4	59	85	15
	Xylol	6	58	100	–
e	Acetonitril	4	59	62	38
	Dichlorethan	4	59	65	35
	Xylol	4	58	100	–
f	Acetonitril	4	67	70	30
	Xylol	6	66	100	–
g	Acetonitril	6	59	52	48
	Xylol	6	53	100	–
h	Acetonitril	6	56	52	48
	Xylol	6	54	100	–
i	Xylol	6	63	100	–



benen (10) formuliert, die entweder dimerisieren oder mit weiterem 2H-1,3-Dithioliumsalz (7) Zwischenprodukte (11) bilden, die unter Deprotonierung in Tetrathiafulvalene (8) übergehen [11, 12]. Der letztere Weg wird dabei favorisiert, wie das auch neuere Ergebnisse mit analogen Thiazoliumsalzen bestätigen [13].

Unsere Untersuchungen mit unterschiedlich substituierten 2H-1,3-Dithioliumsalzen (7) schließen die Bildung von Tetrathiafulvalenen durch Dimerisierung von Carbenen ebenfalls aus, da das Verhältnis von gebildetem *cis*- und *trans*-Isomer von 1:1 abweicht, das für eine Carbendimerisierung zu erwarten wäre (Tabelle 3). Die Ergebnisse zeigen darüber hinaus, daß mit der Zunahme der sterischen Abschirmung des Stickstoffatoms in der Base der Anteil an gebildetem *cis*-Isomer ansteigt.

Tab. 3 Ausbeuten (%) an *cis*- und *trans*-Tetrathiafulvalenen (TTF) 8a–h^a bei der Umsetzung von 2H-1,3-Dithioliumsalzen 7 mit Basen in Aceton bei Raumtemperatur

	Base ^b)	Ausbeute gesamt	Isomerenverhältnis	
			<i>cis</i>	<i>trans</i>
a	Triethylamin	74	–	100
b	Triethylamin	80	–	100
c	Triethylamin	88	15	85
	DCHMA	89	27	73
	DBU	81	44	56
d	Triethylamin	81	47	53
	DCHMA	75	55	45
	DBU	74	76	24
e	Triethylamin	78	52	48
	DCHMA	76	56	44
	DBU	74	63	37
f	Triethylamin	73	37	63
	DCHMA	72	46	54
	DBU	69	55	45
g	Triethylamin	73	51	49
	DCHMA	72	55	45
	DBU	70	61	39
h	Triethylamin	73	34	66
	DCHMA	71	58	42
	DBU	69	68	32

^a) Bei **i** entsteht ein schlecht trennbares Gemisch der beiden Isomeren (Fp. 160–255 °C)

^b) DCHMA: Dicyclohexylmethylamin, DBU: 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en

Tab. 4 Absorptionsmaxima der substituierten Tetrathiafulvalene (TTF) 8a–i in Toluol sowie ihrer Mono- und Dikationen in Acetonitril

	TTF λ _{max} [nm] (ε)	Monokation ^a) λ _{max} [nm]	Dikation λ _{max} [nm]
a	413 (5410), 336 (19600)	711, 463, 440 sh	533, 272
b	490 (430), 385 sh (4030)		
	335 sh (14420)	688, 469, 340	505, 260
c-cis	514 sh (710), 410 (3880)	723, 451, 280 sh	557, 260
c-trans	514 sh (790), 412 (4410)		
d-cis	500 sh (550), 400 sh (3830)	717, 453, 295 sh	470, 320 sh
d-trans	500 sh (620), 400 sh (4290)		
e-cis	532 sh (1015), 419 (4845)	721, 451, 220	532, 257
e-trans	532 sh (1065), 425 (5100)		
f-cis	518 sh (1050), 420 (4900)	720, 457, 252	551, 252
f-trans	520 sh (1105), 424 (4990)		
g-cis	485 (410), 380 sh (4405)	675, 446, 330	420, 333
g-trans	485 (455), 386 sh (4485)		
h-cis	485 (240), 381 sh (2360)	677, 444, 303	435 sh, 330
h-trans	485 (345), 385 sh (2730)		
i-cis	505 sh (400), 411 sh (4660)	715, 450, 315	491, 340 sh
i-trans	515 sh (850), 412 sh (4250)		

^a) Die Spektren von Mono- und Dikation sind unabhängig davon, ob vom *cis*- oder *trans*-Isomeren ausgegangen wurde.

Dies weist auf den wesentlichen Einfluß der Base auf den Übergangszustand des produktbildenden Schrittes hin und schließt ebenfalls die Bildung von Tetrathiafulvalenen über Carbene aus.

Die *cis*- und die *trans*-Tetrathiafulvalene 8 unterscheiden sich wesentlich in ihrer Löslichkeit (was die Trennung ermöglicht), sowie im Schmelzpunkt und geringfügig in der UV-Vis-Absorption. Die Extinktionskoeffizienten der längerwelligen Übergänge der *trans*-Isomeren sind etwas größer als die der *cis*-Isomeren (Tabelle 4). Die UV-Vis-Absorptionen der entsprechenden Radikalkationen und Dikationen sind erwartungsgemäß identisch (Tabelle 4). Auffallend ist, daß die phenylsubstituierten Vertreter (8c–f, i) bei deutlich größeren Wellenlängen absorbieren als die entsprechenden Kationen der methylsubstituierten Tetrathiafulvalene.

Nur geringe Unterschiede weisen auch die ¹H-NMR-Spektren der Isomeren auf, wie am Beispiel von 8c zu ersehen ist (s. exp. Teil).

Keine oder auch nur geringe Unterschiede zeigen die Halbstufenoxidationspotentiale der entsprechenden *cis*- und *trans*-Isomeren der substituierten Tetrathiafulvalene (Tabelle 5).

Es ist bemerkenswert, daß das thermodynamische Gleichgewicht bei den substituierten Tetrathiafulvalenen mit starker sterischer Wechselwirkung in den Flügelgruppen (z.B. 8c) nicht zu 100% auf der Seite der *trans*-Isomeren liegt.

Tab. 5 Halbstufenoxidationspotentiale der substituierten Tetrathiafulvalene **8a–i** in 1,2-Dichlorethan, 0,1 M Tetrabutylammoniumperchlorat, gegen die GKE, 20 °C

	$E^1_{1/2}$ [V]	$E^2_{1/2}$ [V]
a	0,46	0,89
b	0,39	0,82
c-cis	0,45	0,84
c-trans	0,45	0,84
d-cis	0,51	0,87
d-trans	0,51	0,87
e-cis	0,50	0,87
e-trans	0,50	0,87
f-cis	0,50	0,87
f-trans	0,51	0,88
g-cis	0,42	0,84
g-trans	0,42	0,83
h-cis	0,41	0,83
h-trans	0,41	0,83
i-cis	0,46	0,85
i-trans	0,46	0,85

Oxidiert man die *cis*-Form des Tetrathiafulvalens **8c** mit Iod zum Radikalkation und reduziert es anschließend mit Zink wieder zum Tetrathiafulvalen **8c**, so erhält man ein *cis/trans*-Isomeregemisch (71% *trans*) mit der annähernd gleichen Zusammensetzung wie bei der Oxidation der *trans*-Form des Tetrathiafulvalens **8c** zum Radikalkation und anschließender Reduktion mit Zink (74% *trans*), vgl. auch [1]. Diese Zusammensetzung entspricht auch der, die man als Gleichgewichtszusammensetzung bei der thermischen Behandlung der *cis*-Form des Tetrathiafulvalens **8c** in Acetonitril erhält (71% *trans*).

Vermindert man die sterische Wechselwirkung in den Flügelgruppen, indem man den Phenylrest in **8c** durch Wasserstoff ersetzt, so wird nach allen drei Verfahren – auch nach dem Versuch der thermischen Isomerisierung bzw. der Oxidation des Tetrathiafulvalen-Derivates mit sich anschließender Reduktion – immer nur ein scharf schmelzendes Isomer erhalten, dem wir die *trans*-Struktur zuordnen.

Für finanzielle Förderung wird der BASF AG, dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie sowie dem Kultusministerium des Landes Sachsen-Anhalt gedankt.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte (korrigiert): Mikroheiztisch nach Boëtius. IR: Philips PU 9600 FTIR-Spektrometer; KBr-Preßling. UV-Vis: 3101 PC Shimadzu. ¹H NMR: Varian Gemini (300 MHz) mit HMDS als interner Standard. CV: Metrohm Autolab PGSTAT

20. Die Elementaranalysenwerte der neu hergestellten Verbindungen entsprachen den Erwartungen. Die Perchlorate (**3**, **5**, **7**) wurden nicht elementaranalytisch charakterisiert.

Das 1-(5,6,7,8-Tetrahydronaphthalen-2-yl)-ethanon (**1a**) [14], 1-(5,6,7,8-Tetrahydronaphthalen-2-yl)-propanon (**1b**) [15], 2-Phenyl-1-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-ethanon (**1c**) [16], 1-Naphthalen-1-yl-2-phenyl-ethanon (**1d**) [17], 1-Naphthalen-2-yl-2-phenyl-ethanon (**1e**) [17], 1-Biphenyl-4-yl-2-phenyl-ethanon (**1f**) [18], 1-Acenaphthen-3-yl-propanon (**1g**) [19], 1-Acenaphthen-5-yl-propanon (**1h**) [19] und 1-Acenaphthen-5-yl-2-phenyl-ethanon (**1i**) [20] wurden jeweils durch Acylierung der Kohlenwasserstoffe gewonnen.

In Anlehnung an bereits früher beschriebene Standardverfahren [1, 3, 9] erfolgte die Bromierung der entsprechenden Ketone in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff zu den α -Bromketonen, die ohne Reinigung zu den *N,N*-Dimethyldithiocarbaminsäureestern **2** umgesetzt wurden.

N,N-Dimethyldithiocarbaminsäureester (**2a–i**)

Variante A

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter löst man 0,02 mol des entsprechenden α -Bromketons in 25 ml Methanol (**c**, **e**) bzw. 25 ml Dioxan (**f**, **i**) bei 60 °C und tropft eine Lösung von 4,0 g (0,024 mol) *N,N*-Dimethylammonium-*N,N*-dimethyldithiocarbamat in 40 ml Methanol unter Rühren zu. Man rührt noch 30 Minuten bei dieser Temperatur, läßt abkühlen, saugt ab und kristallisiert um.

Variante B

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter löst man 4,0 g (0,024 mol) *N,N*-Dimethylammonium-*N,N*-dimethyldithiocarbamat in 40 ml Methanol bei 50–60 °C und tropft eine Lösung von 0,02 mol des entsprechenden α -Bromketons (**a**, **b**, **d**, **g**, **h**) in 50 ml Diethylether unter Rühren zu. Man erhitzt noch 45 Minuten unter Rückfluß, läßt abkühlen, saugt ab und kristallisiert um.

2-(*N,N*-Dimethylaminothiocarbonylmercapto)-1-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-ethanon (**2a**)

C₁₅H₁₉NOS₂ (293,44), Ausb.: 79% d.Th., Fp. 94–95 °C (Ethanol). IR: 1685 cm⁻¹ (C=O)

2-(*N,N*-Dimethylaminothiocarbonylmercapto)-1-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-propanon (**2b**)

C₁₆H₂₁NOS₂ (307,47), Ausb.: 91% d.Th., Fp. 88–89 °C (Ethanol). IR: 1690 cm⁻¹ (C=O)

2-(*N,N*-Dimethylaminothiocarbonylmercapto)-2-phenyl-1-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-ethanon (**2c**)

C₂₁H₂₃NOS₂ (369,54), Ausb.: 86% d.Th., Fp. 148–149 °C (*n*-Butanol). IR: 1680 cm⁻¹ (C=O)

2-(*N,N*-Dimethylaminothiocarbonylmercapto)-2-phenyl-1-naphthalen-1-yl-ethanon (**2d**)

C₂₁H₁₉NOS₂ (365,51), Ausb.: 88% d.Th., Fp. 135–136 °C (Ethanol). IR: 1680 cm⁻¹ (C=O)

2-(*N,N*-Dimethylaminothiocarbonylmercapto)-2-phenyl-1-naphthalen-2-yl-ethanon (**2e**)

C₂₁H₁₉NOS₂ (365,51), Ausb.: 89% d.Th., Fp. 152–153 °C (*n*-Butanol). IR: 1675 cm⁻¹ (C=O)

2-(*N,N*-Dimethylaminothiocarbonylmercapto)-2-phenyl-1-biphenyl-4-yl-ethanon (**2f**)

C₂₃H₂₁NOS₂ (391,55), Ausb.: 76% d.Th., Fp. 180–181 °C (*n*-Butanol). IR: 1695 cm⁻¹ (C=O)

2-(*N,N*-Dimethylaminothiocarbonylmercapto)-1-acenaphthen-3-yl-propanon (**2g**)

C₁₈H₁₉NOS₂ (329,47), Ausb.: 94% d.Th., Fp. 110–111 °C (Ethanol). IR: 1680 cm⁻¹ (C=O)

2-(*N,N*-Dimethylaminothiocarbonylmercapto)-1-acenaphthen-5-yl-propanon (**2h**)

C₁₈H₁₉NOS₂ (329,47), Ausb.: 81% d.Th., Fp. 104–105 °C (Ethanol). IR: 1680 cm⁻¹ (C=O)

2-(*N,N*-Dimethylaminothiocarbonylmercapto)-2-phenyl-1-acenaphthen-5-yl-ethanon (**2i**)

C₂₃H₂₁NOS₂ (391,55), Ausb.: 89% d.Th., Fp. 172–173 °C (*n*-Butanol). IR: 1680 cm⁻¹ (C=O)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-1,3-dithioliumperchlorate (3a–i)

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler erhitzt man nach [21] 0,02 mol *N,N*-Dimethyldithiocarbaminsäureester **2** und 36 ml 70proz. Perchlorsäure unter Rühren 20 Minuten (**i**) bzw. eine Stunde (**a–h**) auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Eiswasser (**b–f**, **h**, **i**) bzw. einer Mischung aus 50 ml Essigester und 50 ml Diethylether (**a**, **g**), saugt ab und kristallisiert um oder fällt mit Acetonitril/Diethylether um.

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-1,3-dithioliumperchlorat (**3a**)

Ausb.: 86% d.Th., Fp. 198–199 °C (*n*-Propanol). IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-5-methyl-1,3-dithioliumperchlorat (**3b**)

Ausb.: 96% d.Th., Fp. 163–164 °C (*n*-Butanol). IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**3c**)

Ausb.: 93% d.Th., Fp. 152–153 °C (Ethanol). IR: 1095 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-naphthalen-1-yl-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**3d**)

Ausb.: 98% d.Th., Fp. 224–225 °C (Ethanol). IR: 1090 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-naphthalen-2-yl-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**3e**)

Ausb.: 96% d.Th., Fp. 122–123 °C (Ethanol). IR: 1085 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-biphenyl-4-yl-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**3f**)

Ausb.: 93% d.Th., Fp. 203–204 °C (Ethanol). IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-acenaphthen-3-yl-5-methyl-1,3-dithioliumperchlorat (**3g**)

Ausb.: 80% d.Th., Fp. 244–245 °C (Acetonitril/Ether). IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-acenaphthen-5-yl-5-methyl-1,3-dithioliumperchlorat (**3h**)

Ausb.: 80% d.Th., Fp. 155–157 °C (Acetonitril/Ether). IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

Dimethylamino)-4-acenaphthen-5-yl-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**3i**)

Ausb.: 84% d.Th., Fp. 205–206 °C (*n*-Butanol). IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

1,3-Dithiol-2-thione (4a–i)

In Anlehnung an [22] suspendiert man 0,02 mol 2-*N,N*-Dimethylamino-1,3-dithioliumperchlorat **3** in einem 100 ml Dreihalskolben mit Rührer, Trockenrohr und Gaseinleitungsrohr in einem Gemisch aus 40 ml Acetonitril und 5 ml trockenem Pyridin. Anschließend wird 30 Minuten ein trockener H₂S-Strom eingeleitet, 15 Minuten nachgerührt, abgesaugt und nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Wasser sowie Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen kristallisiert man um.

4-(5,6,7,8-Tetrahydronaphthalen-2-yl)-1,3-dithiol-2-thion (**4a**)

C₁₃H₁₂S₃ (264,42), Ausb.: 87% d.Th., Fp. 125–126 °C (Ethanol)

4-(5,6,7,8-Tetrahydronaphthalen-2-yl)-5-methyl-1,3-dithiol-2-thion (**4b**)

C₁₄H₁₄S₃ (278,45), Ausb.: 85% d.Th., Fp. 107–108 °C (Ethanol)

4-(5,6,7,8-Tetrahydronaphthalen-2-yl)-5-phenyl-1,3-dithiol-2-thion (**4c**)

C₁₉H₁₆S₃ (340,52), Ausb.: 95% d.Th., Fp. 148–149 °C (Essigester)

4-Naphthalen-1-yl-5-phenyl-1,3-dithiol-2-thion (**4d**)

C₁₉H₁₂S₃ (336,48), Ausb.: 82% d.Th., Fp. 119–120 °C (Ethanol)

4-Naphthalen-2-yl-5-phenyl-1,3-dithiol-2-thion (**4e**)

C₁₉H₁₂S₃ (336,48), Ausb.: 83% d.Th., Fp. 140–141 °C (Essigester)

4-Biphenyl-4-yl-5-phenyl-1,3-dithiol-2-thion (**4f**)

C₂₁H₁₄S₃ (362,52), Ausb.: 82% d.Th., Fp. 143–144 °C (*n*-Butanol)

4-Acenaphthen-3-yl-5-methyl-1,3-dithiol-2-thion (**4g**)

C₁₆H₁₂S₃ (300,45), Ausb.: 71% d.Th., Fp. 127–128 °C (*n*-Propanol)

4-Acenaphthen-5-yl-5-methyl-1,3-dithiol-2-thion (**4h**)

C₁₆H₁₂S₃ (300,45), Ausb.: 77% d.Th., Fp. 138–139 °C (*n*-Butanol)

4-Acenaphthen-5-yl-5-phenyl-1,3-dithiol-2-thion (**4i**)

C₂₁H₁₄S₃ (362,52), Ausb.: 91% d.Th., Fp. 169–170 °C (*n*-Butanol)

2-Ethylthio-1,3-dithioliumperchlorate (5a–i)

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler erhitzt man eine Mischung von 0,01 mol 1,3-Dithiol-

2-thion **4** und 10,5 ml (0,08 mol) Diethylsulfat 15 Minuten unter Rühren auf 140–150 °C. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 100 ml Diethylether/Essigester (1:1), saugt ab, trocknet und fällt bzw. kristallisiert um. **5i** ist hygroskopisch und wurde nicht in Substanz isoliert.

2-Ethylthio-4-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-1,3-dithioliumperchlorat (**5a**)

Ausb.: 92% d.Th., Fp. 139–140 °C (Acetonitril/Diethylether)

2-Ethylthio-4-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-5-methyl-1,3-dithioliumperchlorat (**5b**)

Ausb.: 94% d.Th., Fp. 132–133 °C (Acetonitril/Diethylether)

2-Ethylthio-4-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**5c**)

Ausb.: 94% d.Th., Fp. 137–138 °C (Acetonitril/Diethylether)

2-Ethylthio-4-naphthalen-1-yl-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**5d**)

Ausb.: 94% d.Th., Fp. 167–168 °C (Eisessig)

2-Ethylthio-4-naphthalen-2-yl-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**5e**)

Ausb.: 76% d.Th., Fp. 75 °C (Zers.) (Methanol/Diethylether)

2-Ethylthio-4-biphenyl-4-yl-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**5f**)

Ausb.: 84% d.Th., Fp. 162–163 °C (Ethanol)

2-Ethylthio-4-acenaphthen-3-yl-5-methyl-1,3-dithioliumperchlorat (**5g**)

Ausb.: 80% d.Th., Fp. 178–180 °C (Acetonitril/Diethylether)

2-Ethylthio-4-acenaphthen-5-yl-5-methyl-1,3-dithioliumperchlorat (**5h**)

Ausb.: 81% d.Th., Fp. 152–154 °C (Acetonitril/Diethylether)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-1,3-dithiole (**6a–i**)

In Analogie zu [23] fügt man zu 0,02 mol 2-(*N,N*-Dimethylamino)-1,3-dithioliumperchlorat (**3**) und 50 ml Ethanol in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer unter Eiskühlung (Temperatur 20 bis 25 °C) portionsweise 2,3 g (0,06 mol) Natriumtetrahydroborat zu, rührt noch eine Stunde bei Raumtemperatur und versetzt mit 100 ml Wasser. Danach saugt man ab, trocknet und kristallisiert um (**c–f, i**) oder extrahiert mit Diethylether, engt ein und verarbeitet ohne Isolierung weiter (**a, b, g, h**).

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-5-phenyl-1,3-dithiol (**6c**)

C₂₁H₂₃NS₂ (353,54), Ausb.: 93% d.Th., Fp. 104–105 °C (Ethanol)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-naphthalen-1-yl-5-phenyl-1,3-dithiol (**6d**)

C₂₁H₁₉NS₂ (349,51), Ausb.: 92% d.Th., Fp. 115–116 °C (Ethanol)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-naphthalen-2-yl-5-phenyl-1,3-dithiol (**6e**)

C₂₁H₁₉NS₂ (349,51), Ausb.: 96% d.Th., Fp. 143–144 °C (Ethanol)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-biphenyl-4-yl-5-phenyl-1,3-dithiol (**6f**)

C₂₃H₂₁NS₂ (375,55), Ausb.: 90% d.Th., Fp. 164–165 °C (*n*-Propanol)

2-(*N,N*-Dimethylamino)-4-acenaphthen-5-yl-5-phenyl-1,3-dithiol (**6i**)

C₂₃H₂₁NS₂ (375,55), Ausb.: 81% d.Th., Fp. 175–176 °C (*n*-Propanol)

1,3-Dithioliumperchlorate (**7a–i**)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter mit Druckausgleich löst man 0,02 mol 2-(*N,N*-Dimethylamino)-1,3-dithiol (**6**) in 100 ml Ethanol (**c–e**) oder 50 ml Dioxan (**f, i**) oder 100 ml Diethylether (**a, b, g, h**). Unter Rühren und Eiskühlung (Temperatur bei 5–10 °C) tropft man innerhalb von 30 Minuten 20 ml 60proz. Perchlorsäure (**c–f, i**) bzw. ein Gemisch aus 20 ml 60proz. Perchlorsäure und 20 ml Ethanol (**a, b, g, h**) zu. Man rührt noch 30 Minuten bei Raumtemperatur, saugt ab (**a, b, g, h**) oder fällt mit 150 ml Diethylether (**c–e**) bzw. einem Gemisch aus 20 ml Ethanol und 150 ml Diethylether (**f, i**) aus. Nach dem Absaugen fällt man aus Acetonitril/Diethylether um.

4-(5,6,7,8-Tetrahydronaphthalen-2-yl)-1,3-dithioliumperchlorat (**7a**)

Ausb.: 78% d.Th., Fp. 153–154 °C. IR: 1080 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

4-(5,6,7,8-Tetrahydronaphthalen-2-yl)-5-methyl-1,3-dithioliumperchlorat (**7b**)

Ausb.: 84% d.Th., Fp. 156–157 °C. IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

4-(5,6,7,8-Tetrahydronaphthalen-2-yl)-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**7c**)

Ausb.: 95% d.Th., Fp. 218–219 °C. IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

4-Naphthalen-1-yl-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**7d**)

Ausb.: 86% d.Th., Fp. 228–229 °C. IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

4-Naphthalen-2-yl-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**7e**)

Ausb.: 80% d.Th., Fp. 166–167 °C. IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

4-Biphenyl-4-yl-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**7f**)

Ausb.: 82% d.Th., Fp. 188–189 °C. IR: 1085 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

4-Acenaphthen-3-yl-5-methyl-1,3-dithioliumperchlorat (**7g**)

Ausb.: 75% d.Th., Fp. 135–137 °C. IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

4-Acenaphthen-5-yl-5-methyl-1,3-dithioliumperchlorat (**7h**)

Ausb.: 84% d.Th., Fp. 160–161 °C. IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

4-Acenaphthen-5-yl-5-phenyl-1,3-dithioliumperchlorat (**7i**)

Ausb.: 84% d.Th., Fp. 225–226 °C (Zers.). IR: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻)

Tetrathiafulvalene (**8a–i**) aus 2*H*-1,3-Dithioliumsalzen (**7a–i**)

Man bringt in einen 250 ml Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter 0,01 mol 2*H*-1,3-Dithioliumsalz **7** und 100 ml Aceton. Unter Rühren tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung aus 0,02 mol Amin und 25 ml Aceton zu und rührt noch eine Stunde. Danach wird das ausgefallene Tetrathiafulvalen (**a, b, i**) bzw. *trans*-Isomer (**c–h**) abgesaugt, mit Aceton

gewaschen und umkristallisiert bzw. umgefällt. Nach dem Absaugen der *trans*-Isomeren werden durch Zutropfen von Methanol zum Filtrat die *cis*-Isomeren ausgefällt und durch Umläufen aus Aceton/Methanol bzw. Methylenchlorid/Methanol gereinigt.

Bei **8i** konnte das *cis*-Isomer nur durch Soxhlet-Extraktion mit Aceton vom *trans*-Isomer abgetrennt werden. Nur das schwerlösliche *trans*-Isomer wurde als reines Isomer isoliert.

2-(4-[5,6,7,8-Tetrahydronaphthalen-2-yl]-1,3-dithiol-2-yliden)-4-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-1,3-dithiol (**8a**)
C₂₆H₂₄S₄ (464,72), Fp. 212–214 °C (Cyclohexan)

2-(4-[5,6,7,8-Tetrahydronaphthalen-2-yl]-5-methyl-1,3-dithiol-2-yliden)-4-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-5-methyl-1,3-dithiol (**8b**)
C₂₈H₂₈S₄ (492,77), Fp. 209–212 °C (Dioxan)

2-(4-[5,6,7,8-Tetrahydronaphthalen-2-yl]-5-phenyl-1,3-dithiol-2-yliden)-4-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl)-5-phenyl-1,3-dithiol (**8c**)
C₃₈H₃₂S₄ (616,91), *cis* Fp. 108–109 °C (Aceton/Methanol).
¹H NMR (CDCl₃): δ = 1,722 (s, 8H, CH₂), 2,597 (s, 4H, CH₂), 2,667 (s, 4H, CH₂), 6,838 (s, 4H, Ar-H), 6,928 (s, 2H, Ar-H), 7,210/7,232 (d, 10 H, Ar-H); *trans* Fp.: 220–222 °C (Acetonitril). – ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1,717 (s, 8H, CH₂), 2,593 (s, 4H, CH₂), 2,661 (s, 4H, CH₂), 6,834 (s, 4H, Ar-H), 6,927 (s, 2H, Ar-H), 7,206 (s, 10 H, Ar-H)

2-(4-Naphthalen-1-yl-5-phenyl-1,3-dithiol-2-yliden)-4-naphthalen-1-yl-5-phenyl-1,3-dithiol (**8d**)
C₃₈H₂₄S₄ (608,85), *cis* Fp. 143–144 °C (Aceton/Methanol); *trans* Fp. 258–259 °C (Chloroform/Methanol)

2-(4-Naphthalen-2-yl-5-phenyl-1,3-dithiol-2-yliden)-4-naphthalen-2-yl-5-phenyl-1,3-dithiol (**8e**)
C₃₈H₂₄S₄ (608,85), *cis* Fp. 114–115 °C (Aceton/Methanol); *trans* Fp. 238–239 °C (Chloroform/Methanol)

2-(4-Biphenyl-4-yl-5-phenyl-1,3-dithiol-2-yliden)-4-biphenyl-4-yl-5-phenyl-1,3-dithiol (**8f**)
C₄₂H₃₀S₄ (662,94), *cis* Fp. 134–135 °C (Aceton/Methanol); *trans* Fp. 262–263 °C (Chloroform/Methanol)

2-(4-Acenaphthen-3-yl-5-methyl-1,3-dithiol-2-yliden)-4-acenaphthen-3-yl-5-methyl-1,3-dithiol (**8g**)
C₃₂H₂₄S₄ (536,78), *cis* Fp. 128–130 °C (Aceton/Methanol); *trans* Fp. 225–227 °C (Essigester)

2-(4-Acenaphthen-5-yl-5-methyl-1,3-dithiol-2-yliden)-4-acenaphthen-5-yl-5-methyl-1,3-dithiol (**8h**)
C₃₂H₂₄S₄ (536,78), *cis* Fp. 138–140 °C (Aceton/Methanol); *trans* Fp. 256–257 °C (Chloroform/Methanol)

2-(4-Acenaphthen-5-yl-5-phenyl-1,3-dithiol-2-yliden)-4-acenaphthen-5-yl-5-phenyl-1,3-dithiol (**8i**)
C₄₂H₃₀S₄ (662,94), Ausb.: 83% d.Th. (Et₃N), *trans* Fp. 275–278 °C (Chloroform/Methanol)

Tetrathiafulvalene (8a–i) aus 2-Ethylthio-1,3-dithioliumsalsen (5a–i)

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Magnetriührer suspendiert man 5 mmol 2-Ethylthio-1,3-dithioliumsals **5** in 30 ml Acetonitril, spült

30 Minuten mit Argon, gibt 2,62 g (0,01 mol) Triphenylphosphin zu und rührt 3 Stunden bei 20 °C bzw. erhitzt eine Stunde unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen saugt man das Tetrathiafulvalen-Derivat ab, wäscht mit Methanol, trocknet, kristallisiert (**a**, **b**) oder fällt um (**i**) bzw. trennt *cis*- und *trans*-Isomer wie oben beschrieben.

8i-cis Fp. 128–132 °C (Methylenchlorid/Methanol)

Tetrathiafulvalene (8a–i) aus 1,3-Dithiol-2-thionen (4a–i)

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Magnetriührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr versetzt man 5 mmol 1,3-Dithiol-2-thion **4** mit 15 ml Lösungsmittel und 3 ml (0,02 mol) Triethylphosphit. Unter Einleitung von Argon rührt und erhitzt man die Mischung drei, vier bzw. sechs Stunden auf 85 °C. Anschließend engt man im Vakuum bis zur Hälfte ein, fällt mit Methanol das Tetrathiafulvalen-Derivat aus, saugt ab, wäscht mit Methanol, trocknet, kristallisiert (**a**, **b**) oder fällt um (**i**) bzw. trennt *cis*- und *trans*-Isomer wie oben beschrieben.

Thermische Umwandlung von cis- in trans-Tetrathiafulvalene in Acetonitril

In einem 50 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler erhitzt man 0,1 g **8-cis** in 15 ml Acetonitril unter Lichtausschluß und Rückfluß, läßt abkühlen, engt ein, trennt das *cis*-Isomer durch Digerieren des Rückstandes mit Aceton ab. Aus dem Filtrat wird das *cis*-Isomer mit Methanol ausgefällt und abgesaugt. (Reaktionsdauer in Klammern)
Ausbeute **8c**: 57% *cis*, 43% *trans* (1 h). Ausbeute **8c**: 37% *cis*, 63% *trans*, (3 h)
Ausbeute **8c**: 26% *cis*, 74% *trans* (12 h). Ausbeute **8c**: 29% *cis*, 71% *trans* (24 h)
Ausbeute **8d**: 83% *cis*, 17% *trans* (1 h). Ausbeute **8d**: 68% *cis*, 32% *trans* (3 h)
Ausbeute **8d**: 38% *cis*, 62% *trans* (12 h).

Bildung der Mono- und Dikationen der Tetrathiafulvalene (8a–i)

Zur Herstellung der Dikationen suspendiert man 0,01 g substituiertes Tetrathiafulvalen in 10 ml Acetonitril, versetzt mit 0,1 g (0,4 mmol) Bleidioxid und 1 ml 60proz. Perchlorsäure. Die Lösung wird eine Stunde gerührt, überschüssiges Bleidioxid abgesaugt und die Lösung verwandt.

Die Monokationen erhält man, indem eine nach der obigen Vorschrift hergestellte Lösung der Dikationen mit der äquimolaren Menge des entsprechenden Tetrathiafulvalens versetzt und 10 Minuten gerührt wird. Sowohl Mono- als auch Dikation wurden nicht in Substanz isoliert (Spektraldaten s. Tabelle 4).

Redox-Umwandlung von 8c-cis bzw. 8c-trans in ein Gemisch von 8c-cis und 8c-trans

In einen 50 ml Einhalskolben bringt man 100 mg (0,16 mmol) **8c-trans** oder **8c-cis**, löst es in 10 ml Chloroform und gibt zu dieser Lösung 82 mg (0,32 mmol) Iod in 10 ml Chloroform. Diese Lösung wird 20 Minuten gerührt, mit 50 mg (0,76 mmol) Zinkstaub versetzt und wiederum 20 Minuten gerührt. Anschließend filtriert man überschüssigen Zinkstaub ab, engt ein

und fällt das Tetrahydrofulvalen-Derivat mit Methanol aus. Das Tetrahydrofulvalen-Derivat wird abgesaugt und das *cis*-Isomer durch Digerieren des Rückstandes mit Aceton abgetrennt. Aus dem Filtrat wird das *cis*-Isomer mit Methanol ausgefällt und abgesaugt.

Umwandlung von **8c-cis** in ein *cis-trans* Gemisch: Isomerenverhältnis: 29% *cis*, 71% *trans*

Umwandlung von **8c-trans** in ein *cis-trans* Gemisch: Isomerenverhältnis: 26% *cis*, 74% *trans*

Literatur

- [1] E. Fanghänel, L. van Hinh, G. Schukat, J. Prakt. Chem. **335** (1993) 599
- [2] G. Schukat, E. Fanghänel, Sulfur Reports **14** (1993) 245
- [3] E. Fanghänel, L. van Hinh, G. Schukat, J. Patzsch, J. Prakt. Chem. **331** (1989) 479
- [4] G. Scherowsky, J. Weiland, Chem. Ber. **107** (1974) 3155
- [5] M. G. Miles, J. S. Wager, J. D. Wilson, A. R. Siedle, J. Org. Chem. **40** (1975) 2577
- [6] R. P. Parg, J. D. Kilburn, T. G. Ryan, Synthesis **1994**, 195
- [7] E. J. Corey, G. Märkl, Tetrahedron Lett. **1967**, 3201
- [8] E. J. Corey, R. A. E. Winter, J. Am. Chem. Soc. **85** (1963) 2677
- [9] E. Fanghänel, A. M. Richter, G. Schukat, J. Prakt. Chem. **326** (1984) 479
- [10] M. Schlosser, K. F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. **708** (1967) 1
- [11] S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast, D. Scheutzow, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 310
- [12] G. Scherowsky, J. Weiland, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 403
- [13] F. G. Bordwell, A. V. Satish, J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 985
- [14] W. Scharwin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35** (1902) 2511
- [15] L. I. Smith, C. P. Lo, J. Am. Chem. Soc. **70** (1948) 2209
- [16] R. Buu-Hoi, R. Royer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **65** (1946) 251
- [17] P. Ruggli, M. Reinert, Helv. Chim. Acta **9** (1926) 71
- [18] V. Pöpcke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21** (1888) 1331
- [19] P. Wade, J. Chem. Soc. **1958**, 3504
- [20] P. Ruggli, A. Jenny, Helv. Chim. Acta **10** (1927) 231
- [21] E. Campaigne, N. W. Jacobsen, J. Org. Chem. **29** (1964) 1703
- [22] E. Fanghänel, Z. Chem. **7** (1967) 58
- [23] A. Takamizawa, K. Hirai, Chem. Pharm. Bull. **17** (1969) 1924

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. E. Fanghänel
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachbereich Chemie Merseburg, Gebäude 123
Institut für Organische Chemie
D-06099 Halle, Germany