

BADANIA UKŁADU 1,3-DITIOLU. IV. * 2-ALKOKSYPOCHODNE 1,3-DITIOLU

Krzysztof M. PAZDRO i Wanda POLACZKOWA

*Zakład Chemii Organicznej Instytutu Chemii i Technologii Organicznej
Politechniki, Warszawa*

Opisano reakcje nadchloranu 4,5-dwufenyl-1,3-ditioliowego z alkoholami i alkoholami. Przedyskutowano mechanizm badanych reakcji.

Описывается реакция 4,5-дифенил-1,3-дитиолиового перхлората со спиртами и алкоголями. Дискутируется механизм исследованных реакций.

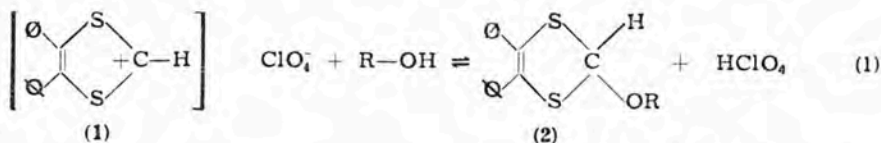
Reactions with alcohols and alcoholates of 4,5-diphenyl-1,3-dithiolium perchlorate are described and the mechanisms of the studied reactions are discussed.

Donosiliśmy poprzednio¹⁾, że 2-aminopochodne 1,3-ditiolu ulegają w środowisku kwaśnym przemianom, podczas których tworzy się przejściowo karben. Końcowym produktem tych reakcji w zależności od stężenia kwasu jest sól 1,3-ditioliowa lub tzw. „dimer”, czyli *bis*-(1,3-ditioliliden-2). Obecnie rozszerzyliśmy nasze badania na 2-alkoksy pochodne 1,3-ditiolu.

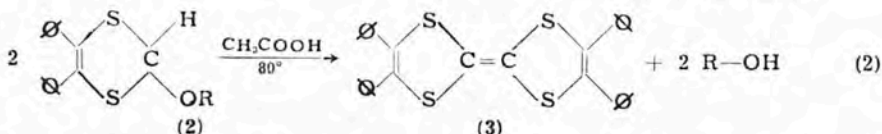
F a n g h ä n e l i M a y e r²⁾ badali systematycznie reakcje soli 2-merkaptometylo-1,3-ditioliowych z alkoholami, otrzymując produkty podstawione w pozycji 2 grupą OR. Leaver i współprac.³⁾ otrzymali 2-alkoksy-2-fenylpochodne z odpowiednich soli 2-fenyl-1,3-ditioliowych w reakcji z alkoholami. Obiektem naszych doświadczeń jest nadchloran 4,5-dwufenyl-1,3-ditioliowy (1), a więc sól ditioliowa nie podstawiona przy C₂. Takamizawa i Hirai⁴⁾ otrzymali w r. 1969 2-alkoksy-pochodne (Me i Et) 1,3-ditiolu, m.in. w reakcji soli 1 z alkoholami w obecności NaHCO₃. Autorzy zregenerowali z tych związków wyjściowe sole ditioliowe działaniem 70%-owego HClO₄.

Sygnalizowaliśmy poprzednio⁵⁾, że nadchloran 1 reaguje z metanolem dając 2-metoksy-4,5-dwufenyl-1,3-ditiol (2a)⁶⁾, który w kwasie octowym przechodzi w *bis*-(4,5-dwufenyl-1,3-ditioliliden-2), tzw. dimer (3).

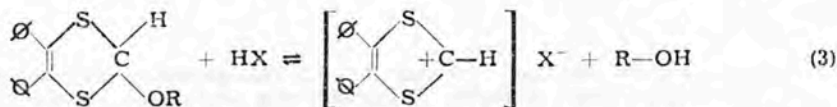
* Cz. III: *Roczniki Chem.*, 45, 811 (1971).



- a. R = CH₃
 b. R = C₂H₅
 b. R = izo-C₃H₇



Potwierdziliśmy obserwacje naszych poprzedników^{3,4)}, że alkoksyditiol 2 przechodzi w wyjściową sól ditioliową pod działaniem kwasu nadchlorowego, przy czym stwierdziliśmy, że reakcja ta wymaga użycia dużego nadmiaru mocnych kwasów (HClO₄, H₂SO₄, CF₃COOH) w stosunku do alkoksyditiolu, gdyż użycie stechiometrycznych ilości mocnych kwasów powoduje — podobnie jak kwas octowy — przebieg reakcji wg równania (2).

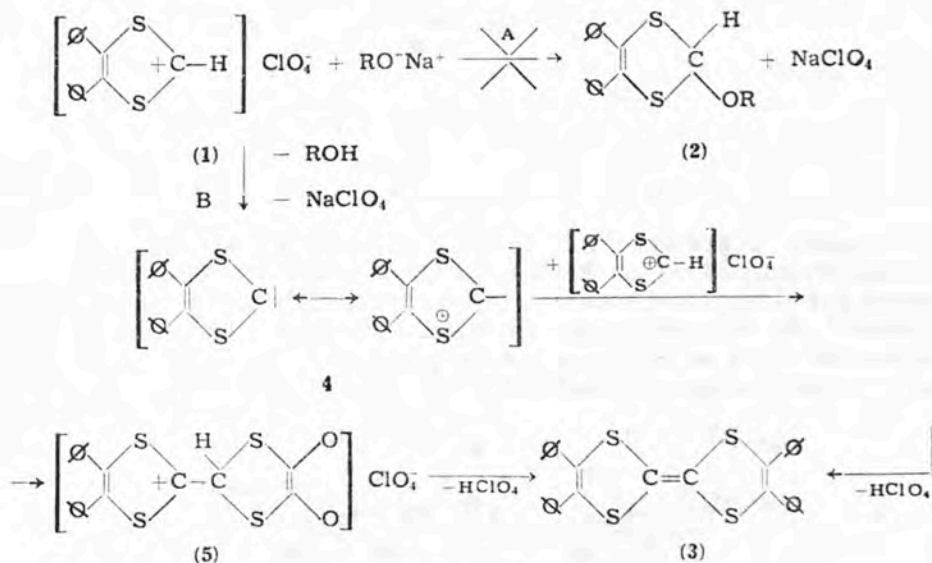


Reakcja (3) stanowi odwrócenie reakcji (1). W temp. kilkudziesięciu stopni reakcje te w obie strony przebiegają w ciągu kilkunastu sekund. Wydajność alkoksyditiolu w przypadku użycia stechiometrycznych ilości reagentów (równ. (1)) jest znikoma. Takamiżawa i Hirai⁴⁾ uzyskali wydajność rzędu 90%, stosując NaHCO₃ jako środek wiążący kwas. Nasze doświadczenia wykazały, że w tych warunkach powstaje też dimer 3. Tworzenia się dimeru nie obserwowaliśmy, otrzymując alkoksyditiol 2a i 2b z dobrymi wydajnościami jedynie po zastosowaniu dużego nadmiaru alkoholu.

Reakcja soli 1 z alkoholem izopropylowym zachodzi tak trudno, że dopiero z 200-molowym nadmiarem alkoholu otrzymaliśmy mieszaninę kilku produktów, których nie identyfikowaliśmy, lecz stwierdziliśmy na podstawie chromatografii cienkowarstwowej, że jedynym z jej składników jest izopropoksyditiol (2c), dysponując związkiem 2c otrzymanym na innej drodze (patrz niżej). Nadchloran 1 z alkoholem *t*-butylowym nie reagował bez względu na zastosowany nadmiar alkoholu.

Wbrew oczekiwaniu okazało się, że reakcja soli 1 z alkoholami (MeONa, *i*-PrONa, *t*-BuONa) w odpowiednich alkoholach nie prowadzi do 2-alkoksyditioli, lecz wyłącznie do dimeru 3.

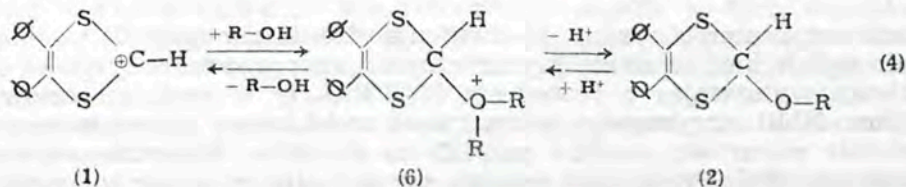
Odmienne przebiegi reakcji soli 1 z alkoholami i alkoholami rzuciły światło na ich mechanizm. Podstawowym problemem mechanizmów reakcji kationów 1,3-ditiolowych z odczynnikami nukleofilowymi jest miejsce ataku nukleofilu, który może nastąpić na węgiel C₂ lub proton przy C₂ bądź też na siarkę. Tej ostatniej ewentualności nie rozważamy, ponieważ musiałaby doprowadzić do otwarcia pierścienia ditioliowego, co doświadczalnie dla badanego przez nas obiektu nie zostało stwierdzone. Atak jonu alkoksylowego (w reakcji soli 1 z alkoholami) na węgiel C₂ powinien bezpośrednio dać alkoksyditiol 2 (droga A w schemacie 1),



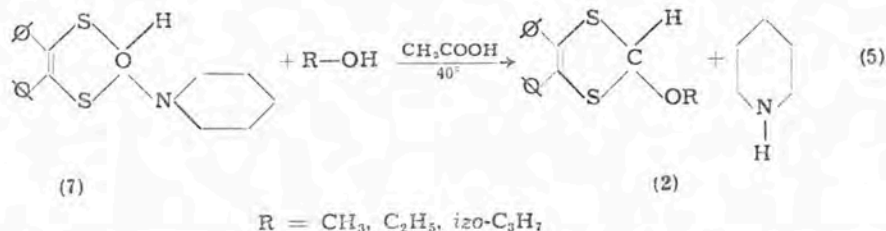
Schemat 1

który jak wykazuje doświadczenie w tych warunkach nie tworzy się, lecz powstaje dimer 3. Pozostaje więc zupełnie prawdopodobny atak jonu alkoksylogowego na proton przy C₂, co prowadzi do przejściowego powstania stabilizowanego rezonansem karbenu 4 (droga B), który reaguje z następną cząsteczką soli 1, tworząc poprzez 5 dimer 3.

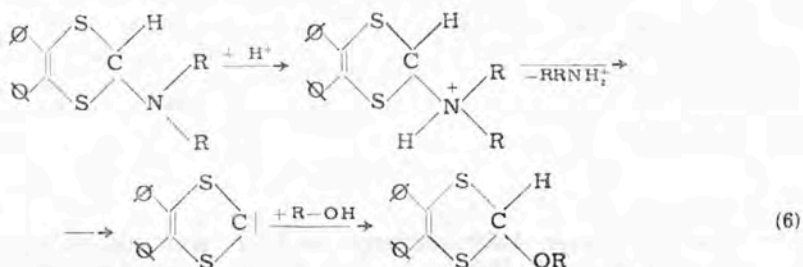
Reakcja soli 1 z alkoholem przebiega niewątpliwie według innego mechanizmu, ponieważ w odpowiednim nadmiarze alkoholu jedynym jej produktem jest alkoksypochodna 2. Należy rozważyć również dwie możliwości: atak cząsteczki alkoholu na węgiel C₂ bądź na proton przy C₂. Gdyby alkohol atakując proton oderwał go z utworzeniem karbenu, to ten musiałby reagować z cząsteczką soli jak w schemacie 1, tworząc dimer. Fakt nie powstawania dimeru w powyższej reakcji stanowi naszym zdaniem argument przemawiający za tym, że reakcja nie przebiega poprzez karben. Bardziej prawdopodobnym mechanizmem jest więc atak alkoholu na C₂ kationu ditioliowego z wytworzeniem jonu oksoniowego (6), który ulega odprotonowaniu tworząc 2:



Rozważania dotyczące mechanizmów tych reakcji wyłoniły pytanie czy karben (4), któremu przypisuje się własności nukleofilowe, może reagować bezpośrednio z cząsteczką alkoholu, o czym donosił ostatnio Hartzler⁶⁾. Pewne światło na taką możliwość rzuciła reakcja 2-piperidyno-4,5-dwufenylo-1,3-ditiolu (7) z alkoholem w obecności kwasu octowego:

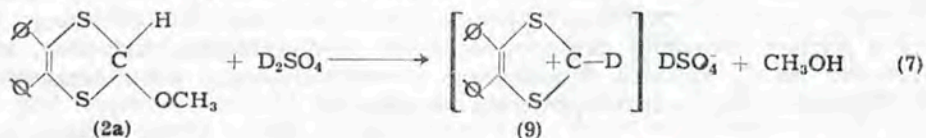


Wykazaliśmy poprzednio¹⁾, że 2-aminopochodne typu 7 ulegają w tych warunkach rozpadowi na karben. Jeżeli bowiem w środowisku reakcji obecny był aldehyd benzoesowy, to tworzył się 2-benzoilo-4,5-dwufenylo-1,3-ditiol (8). Wprowadzając do mieszaniny reakcyjnej alkohol otrzymaliśmy z dobrą wydajnością alkoksypochodną 2. Sądzymy, że powstaje ona w reakcji karbenu z alkoholem:



Reakcja ta, pozwalająca na przejście z 2-aminopochodnych ditiolu do 2-alkoksypochodnych może stanowić jeden ze sposobów ich otrzymywania. Właśnie na tej drodze uzyskaliśmy 2-izopropoksyditiol (2c) z wyd. 88%.

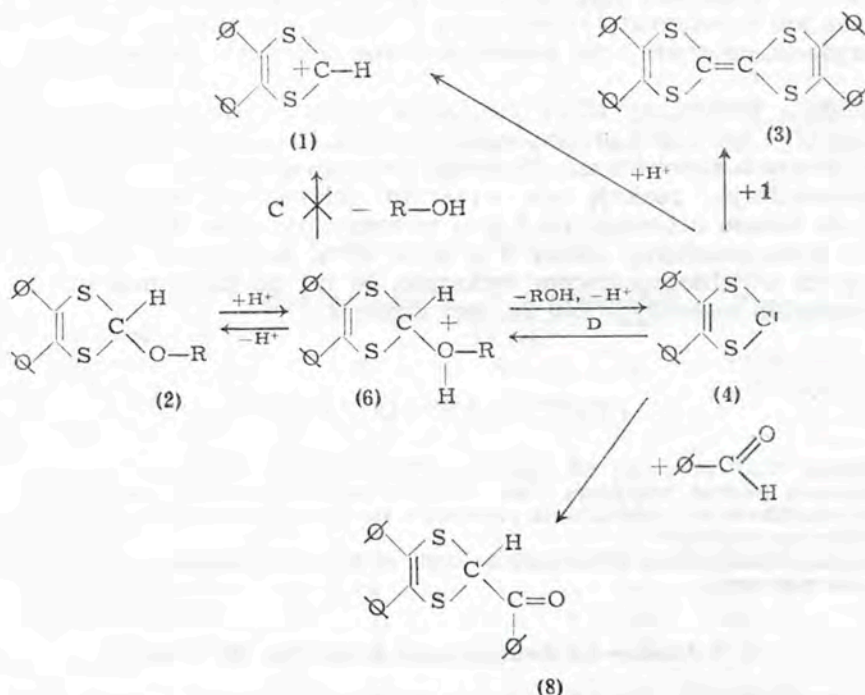
Rozpad 2-alkoksypochodnych w kwasach (reakcje przedstawione równaniami (2) i (3)) przebiega naszym zdaniem wg analogicznego mechanizmu jak rozpad 2-aminopochodnych¹⁾. Świadczy o tym reakcja 2-metoksyditiolu (2a) z kwasem deuterosiarkowym, w której powstaje kation ditioliowy zawierający deuter przy C₂:



Ponieważ deuterosiarczaniu 4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowego (9) nie można było wyodrębnić w stanie krystalicznym, przeprowadziliśmy go w nadchloran wytrąsając z roztworem Mg(ClO₄)₂ w bezwodniku octowym. Widmo NMR otrzymanego w ten sposób nadchloranu pozwoliło na oszacowanie zawartości deuteru przy C₂ na ok. 80%. Wszystkie czynności eksperymentalne wykonano w ciągu niecałej minuty, co jak wykazaliśmy poprzednio¹⁾ praktycznie eliminuje wymianę H/D w jonie ditioliowym. Jeżeli uwzględnimy się odwracalność zachodzących reakcji, większą reaktywność protonu niż deuteronu, oraz zawartość deuteru w użytym D₂SO₄ wynoszącą ok. 90%, to otrzymanie soli o tak dużej zawartości deuteru było możliwe tylko dzięki użyciu do reakcji dużego nadmiaru D₂SO₄; wskazuje ono, że każdy zaproponowany mechanizm rozpadu alkoksypo-

chodnych w kwasach musi uwzględniać fakt, iż powstający kation ditioliowy nie zawiera przy C₂ tego atomu wodoru, który znajdował się przy tym węglu w alkoksypochodnej.

Przemiany przedstawione równaniami (2), (3) i (7) można wyjaśnić przyjmując, że przebiegają one poprzez karben (schemat 2), do czego upoważnia dodatni wynik „detekcji” karbenu aldehydem benzoesowym¹⁾ w reakcji przemiany metoksypochodnej **2a** w dimer **3** w kwasie octowym lub w obecności stechiometrycznych ilości mocnych kwasów.



Schemat 2

Pierwszym etapem reakcji jest protonowanie cząsteczki alkoksypochodnej. Aby stwierdzić, czy obecność jonów H⁺ jest rzeczywiście konieczna, wykonaliśmy następujące próby z metoksy-pochodną **2a**: 1) ogrzewanie we wrzącym ksylenie (alkoksypochodne imidazolidynowe otrzymane przez Lachmanna i Wanzlicka⁷⁾ ulegają w tych warunkach eliminacji tworząc odpowiedni dimer; 2) ogrzewanie we wrzącym benzynie z trójetyloaminą; 3) ogrzewanie we wrzącym ksylenie z N,N-dwumetylobenzyloaminą; 4) ogrzewanie w temp. 100° w ksylenie z aldehydem benzoesowym (w celu sprawdzenia czy benzoilopochodna **8** nie tworzy się w bezpośredniej reakcji **2a** z *o*-CHO).

Doświadczenia te wykazały, że związek **2** w powyższych warunkach pozostaje nie zmieniony i można go ilościowo odzyskać. Wydaje się więc konieczne założenie protonowania cząsteczki alkoksyditiolu w pierwszym etapie reakcji. Wytworzony w ten sposób jon oksoniowy **6** mógłby odszczepiając alkohol rozpadać się drogą C na jon ditioliowy albo drogą D na karben. Rozpad drogą C nie wyjaśnia powstawania dimeru w reakcji przedstawionej równaniem (2) i jest niezgodny z wynikiem doświadczenia

z D_2SO_4 , ponieważ wytworzona tą drogą sól ditioliowa musiałaby zawierać przy C_2 proton. Rozpad jonu **6** drogą D na karben tłumaczy wszystkie zaobserwowane fakty: 1 — w nadmiarze mocnych kwasów karben ulega protonowaniu przechodząc w kation ditioliowy co wyjaśnia reakcje przedstawione równaniami (3) i (7); 2 — w kwasie octowym lub w obecności stechiometrycznych ilości mocnych kwasów istnieją dwie możliwości przebiegu reakcji: a) karben ulega protonowaniu, a powstający kation ditioliowy jest atakowany przez następny karben, co prowadzi poprzez jon **5** (schemat 1) do dimeru **3**, b) karbeny ulegają bezpośredniej dimeryzacji, co wydaje się prawdopodobne w świetle badań Hartzlera⁶⁾.

Reakcja przemiany alkoksyditioli w dimer wymaga zgodnie z równaniem (2) i zgodnie z proponowanym mechanizmem (schemat 2) jedynie katalitycznych ilości kwasu. Wniosek ten potwierdziliśmy doświadczalnie przeprowadzając reakcję we wrzącym chlorku etylenu w obecności 0,1 mola kwasu octowego na 1 mol metoksyditiolu **2a**. Po 90 min ogrzewania wyizolowaliśmy dimer **3** z wyd. 95%. Identyczne doświadczenie z kwasem trójchlorooctowym wykazało, że już po kilku min mieszanina nie zawierała metoksyditiolu **2a**, lecz dimer **3**.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma NMR mierzono na aparacie JNM-C-60-HL (Jeol). Wartości przesunięć chemicznych podano względem TMS = 0 jako wzorca wewnętrznego.

Do oczyszczania i rozdzielania substancji stosowano techniki chromatograficzne omówione poprzednio¹⁾.

Analizy elementarne wykonano w skali półmikro. Temperatury topnienia podano bez poprawek.

1. 2-Alkoksy-4,5-dwufenylo-1,3-ditirole (2a), (2b) i (2c)

A. Z nadechloranu 4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowego (**1**). Do zawiesiny 709 mg (2 mmole) nadechloranu **1** w 20 cm³ wrzącego benzenu wkrapiano odpowiedni alkohol aż do uzyskania homogenicznego roztworu. Gotowano jeszcze minutę, chłodzono i sączono przez żel krzemionkowy eluując benzenem aż do zaniku substancji organicznych w eluacie. Rozpuszczalniki oddestylowano pod zm. ciśn. w strumieniu N_2 , a pozostałość krystalizowano z etanolu otrzymując bezb. produkty. Szczegółowe warunki reakcji i wydajność podano w tablicy 1, a dane identyfikacyjne — w tablicy 2.

Tablica 1 — Table 1

WS — wydajność surowego produktu (yield of crude product); WK — wydajność po krystalizacji (yield after crystallization)

Ilość wdroplonego alkoholu Amount of dropped alcohol	Produkt Product	WS, %	WK, %	T.t. m.p. °C
65 mmoli CH_3OH	2a	92	50	78
50 mmoli C_2H_5OH	2b	90	58	85–86
200 mmoli <i>izo</i> - C_3H_7OH	mieszanina zawierająca 2c a mixture containing 2c	—	—	—

B. Z 2-piperydino-4,5-dwufenylo-1,3-ditiolu (7). Mieszaninę 339 mg (1 mmol) 7, 2 cm³ odpowiedniego alkoholu, 1 cm³ lod. kwasu octowego i 3 cm³ benzenu umieszczano na 2—3 godz. w łaźni w temp. 40°. Kwas octowy zobojętniano trójetyloaminą i sączono przez silikażel, eluując benzenem. Produkty reakcji z metanolem i z etanolem zidentyfikowano porównując współczynniki R_f z substancjami otrzymanymi metodą A. Produkt reakcji z izopropanolem (93%) rechromatografowano na silikażelu eluując benzenem. Otrzymano 264 mg (88%) bezb. oleju krzepnącego po kilku dniach przechowywania w temp. 0° (t.t. 78—80°). Chromatografia cienkowarstwowa nie wykazała zanieczyszczeń. Dane identyfikacyjne podano w tabelicy 2.

2. Reakcje nadchloranu 4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowego (1) z alkoholami. 2,2-Bis(4,5-dwufenylo-1,3-ditioliliden) (3)

Do zawiesiny 354 mg (1 mmol) nadchloranu 1 w 10 cm³ benzenu dodawano w temp. pokojowej świeżo przyrządzony roztwór ok. 10 mmoli alkoholu sodu (metanolan, izopropanolan, *t*-butanolan) w odpowiednim alkoholu. Mieszaninę wstrząsano kilka min i sączono przez silikażel eluując benzenem. Rozpuszczalniki oddestylowano pod zmn. ciśn., pozostałość ogrzewano 5 min pod chłodnicą zwrotną z 20 cm³ bezw. metanolu, chłodzono i odsączano dimer 3. Wyd. 90—95%, R_f identyczny z otrzymanym wcześniej¹⁾.

Tablica 2 — Table 2

Związek Compound	Analiza — Analysis, %			Widmo NMR — Spectra					
		C	H	S	Rozp. sol- vent	K	δ	S	protony protons
2a C ₁₆ H ₁₄ S ₂ O	A	67,2	4,9	22,2	CDCl ₃	s	7,17	10	2x C ₆ H ₅
	B	67,1	5,3	22,9		s	6,64	1	CH
						s	3,44	3	O—CH ₃
2b C ₁₇ H ₁₆ S ₂ O	A	68,0	5,3	21,3	CCl ₄	s	7,16	10	2x C ₆ H ₅
	B	67,9	5,4	21,0		s	6,54	1	CH
						k	3,64	2	CH ₂
						t	1,24	3	CH ₃
2c C ₁₈ H ₁₈ S ₂ O	A	68,8	5,7	CCl ₄	s	7,08	10	2x C ₆ H ₅	
					s	6,35	1	CH pierścień ring	
					m	4,00	1	CH <i>izo</i> -pro- pyl isopro- pyl	
					d	1,25	6	2x CH ₃	

A — obliczono; B — otrzymano; K — krotność sygnału; s — singlet,
calculated found signal multiple
d — dublet; t — tryplet; k — kwarter; m — multiplet; S — powierzchnia
doublet triplet quartet signal surface
sygnału w przeliczeniu na 1 proton.
recalculated per one proton

3. Reakcje 2-metoksy-4,5-dwufenylo-1,3-ditiolu (2a)

A. Z nadmiarem mocnych kwasów. 0,1 mmola związku 2a ogrzano do temp. 70—80° w roztworze 2 cm³ bezwodnika octowego zawierającego 3—4% HClO₄ i wlało do 25 cm³ eteru. Wytrącony nadchloran 1 (ok. 85%) odsączono i zidentyfikowano porównując widmo IR z wzorcem. Analogiczne reakcje wykonano z alkoksyditiolami 2b i 2c. Stosowanie H₂SO₄ lub CF₃COOH nie powodowało wytrącenia odp-

wiedniej soli. Widma NMR roztworów otrzymanych przez rozpuszczenie i krótkie zagotowanie 0,1 mmola (2a) w 0,6 cm³ CH₃CN z dodatkiem 0,1 cm³ stęż. H₂SO₄ lub CF₃COOH wykazały wyłącznie obecność kationu ditioliowego: singlet $\delta = 11,15$ ppm (1,0 H) —proton C₂, singlet $\delta = 7,52$ ppm (10,0 H) —protony aromatyczne, oraz sygnały CH₃CN i protonów kwasowych.

B. Z kwasem octowym. 0,1 mmola 2a rozpuszczono w 1 cm³ lod. kwasu octowego i ogrzano do wrzenia. Kwas octowy oddestylowano pod zm. ciśn., a pozostałość przesączono przez żel krzemionkowy eluując benzenem. Benzen oddestylowano, pozostałość gotowano kilka min z 5 cm³ metanolu, ochłodzono i odsączono 24 mg (94%) dimeru 3. Analogiczne reakcje wykonano ze związkami 2b i 2c.

C. Z stechiometryczną ilością mocnych kwasów. Do wrzącego roztworu 0,1 mmola 2a w 2 cm³ acetonu lub chlorku etylenu wdroplono powoli roztwór ok. 0,1 mmola HClO₄ lub 0,05 mmola H₂SO₄ w 1 cm³ acetonu, gotowano 2—3 min i sączono przez żel krzemionkowy eluując benzenem. Dalej postępowano jak w p. B, otrzymując dimer 3.

D. Z katalityczną ilością kwasów. 0,1 mmola 2a ogrzewano w 3 cm³ chlorku etylenu z dodatkiem 0,01 mmola CH₃COOH w temp. wrzenia. Po 90 min ogrzewanie przerwano i wyizolowano dimer 3 jak w p. B. Wyd. ok. 95%. Analogiczne doświadczenie z CCl₃COOH wykazało, że po ok. 5 min ogrzewania roztwór nie zawierał 2a, lecz wyłącznie 3 (chromatografia cienkowarstwowa).

4. Nadchloran 2-deutero-4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowy

0,5 mmola związku 2a rozpuszczono w 1 cm³ bezwodnika octowego, dodano 0,3 cm³ D₂SO₄ (zawierającego 90% deuteru), wstrząsano 15 s, dodano 1 cm³ roztworu Mg(ClO₄)₂ (3 mmole) w bezwodniku octowym, wstrząsano 30 s i przelano do 50 cm³ eteru. Odsączony osad wytrząsano z 2 cm³ CH₃CN, odsączono nie rozpuszczony MgSO₄ a z przesączu oddestylowano rozpuszczalnik. Wyd. 70%. Widmo NMR w CH₃CN: singlet $\delta = 11,15$ ppm (0,2 H) oraz singlet $\delta = 7,52$ ppm (10,0 H).

Widma NMR wykonano w Pracowni Aparatury Unikalnej Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej.

Otrzymano 14.I.1971.

LITERATURA CYTOWANA

1. Pazdro K. M., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **45**, 811 (1971).
2. Fanghänel E., Mayer R., *Z. Chem.*, **4**, 384 (1964).
3. Leaver D., McKinnon D. M., Robertson W. A. H., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 32.
4. Takamizawa A., Hirai K., *Chem. Pharm. Bull. Japan*, **17**, 1931 (1969).
5. Pazdro K. M., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **44**, 1823 (1970).
6. Hartzler H. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1412 (1970).
7. Lachmann B., Wanzlick H. W., *Ann.*, **729**, 27 (1969).

STUDIES ON THE 1,3-DITHIOL SYSTEM. PART IV. 2-ALKOXYDERIVATIVES OF 1,3-DITHIOL

by K. M. PAZDRO and W. POLACZKOWA

Institute of Organic Chemistry and Technology, Polytechnical University, Warszawa

As shown in our former papers^{1,5)} 2-aminoderivatives of 4,5-diphenyl-1,3-dithiol cleave in the acidic medium with the assumed formation of 1,3-dithiolium carbene which, depending on the strength and concentration of the acid, give 1,3-dithiolium salt (1) or bis-(1,3-dithiolylidene-2), the so-called dimer (3).

The present paper is concerned with analogous reactions of 2-alkoxyderivatives of 1,3-dithiol. 2-Methoxy- and 2-ethoxy-4,5-diphenyl-1,3-dithiols (2) (m.p. 78°C and 85–86°C, respectively) (described by Takamizawa and Hirai⁴) m.p. 67–68°C and 78–80°C, respectively) were formed in high yields from the salt 1 by using a large excess of methanol and ethanol. Isopropanol reacted too slowly, *t*-butanol did not react at all. We found also that salt 1 in reaction with sodium alkoxide (Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu) yielded solely the dimer 3.

The latter reactions suggested that the attack of the alkoxide ion is not directed at C-2 atom itself of the cation 1 which would lead immediately to the 2-alkoxydithiol 2 but rather at H-atom at C-2 of 1 to give the resonance stabilized 1,3-dithiolium carbene (4) as a transition state, which reacted in the usual way with cation 1 to give dimer 3 (Diagram 1).

The mechanism of reaction of salt 1 with alcohols must be different, the attack at H-atom at C-2 being improbable on account of lack of the dimer 3 as a reaction product. A molecule of alcohol coordinated rather with C-2 of the cation 1 to give an oxonium ion which yielded 2-alkoxydithiol 2 by elimination of a proton (eq. (4)).

We found that 2-(piperidino)-4,5-diphenyl-1,3-dithiol (7) reacted with alcohols in acetic acid to give 2-alkoxydithiol (eq. 5) e.g. 2-isopropoxy-1,3-dithiol (2c) (m.p. 78–80°C) presumably, a temporarily formed carbene reacted in that case directly with alcohol (eq. (6)).

We confirmed the observations made in other series^{3,4} that 2-alkoxydithiols 2 in an excess of a strong acid gave back the dithiolium salt 1 (eq. (3)). We found that the studied 2-alkoxydithiols 2 gave the dimer 3 not only with acetic acid, as we signalized recently³, but also in presence of stoichiometric amounts of strong acids (e.g. HClO₄, H₂SO₄, CCl₃COOH) (eq. (2)).

The mechanism of the reactions of 2-alkoxydithiols in the acidic medium may be analogous to that of 2-aminodithiols¹ with participation of 1,3-dithiolium carbene (4) as a transition state. The latter was corroborated by the formation of 2-benzoyl-4,5-diphenyl-1,3-dithiol (8) in the above mentioned reactions leading to dimer 3 carried out in presence of benzaldehyde. The view of the transient formation of carbene was supported by the NMR spectrum of the reaction product of 2-methoxydithiol 2a with an excess of D₂SO₄ (eq. (7)) indicative of D-atom bonded to C-2 of 1,3-dithiolium cation (direct H/D exchange at C-2 being improbable on account of a much slower rate).

Since in the experiments involving boiling with xylene, with tertiary amines in xylene and also in presence of benzaldehyde, 2-methoxydithiol remained unchanged, we must assume the first step of the reaction of 2-alkoxydithiol with acids to be its protonation (Diagram 2). The formed oxonium ion 6 could eliminate a molecule of alcohol (path C of Diagram 2) giving dithiolium cation 1 or it could cleave giving carbene 4 (path D). Whereas the cleavage of oxonium cation by way C does not explain neither the formation of dimer 3 (eq. (2)) or the formation of 2-deutero-1,3-dithiolium cation (eq. (7)), the cleavage of oxonium ion 6 by way D to carbene 4 explains all the observed facts: (i) in an excess of strong acids carbene is protonated forming dithiolium cation 1 eq. (3) and eq. (7) (Diagram 2 also), (ii) in acetic acid or in presence of stoichiometric amount of strong acid after the protonation of carbene the formed dithiolium cation reacts with an additional nucleophilic carbene finally yielding dimer 3 (Diagram 1). According to the proposed mechanism only a catalytic amount of acid is required to transform 2-alkoxydithiol 2 to dimer 3. This was proved experimentally: 1 mole of 2-methoxydithiol with 0.1 mole of acetic acid (in ethylene dichloride, 80°C) yielded 95% of dimer 3 after 90 min; in the analogous experiment with trichloroacetic acid, 2-alkoxydithiol 2 disappeared in the reaction mixture already in several minutes.