

1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioliumsalze, VI¹⁾***N,N*-Disubstituierte 4-Aminobenzophenone aus 1,3-Dithian- bzw.
1,3-Dithiolan-2-ylum-tetrafluoroboraten**

Ingfried Stahl

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

Eingegangen am 9. September 1986

Die 1,3-Dithienium- bzw. 1,3-Dithiolium-tetrafluoroborate **3** ($n = 3, 2$) reagieren in guten Ausbeuten mit den *N,N*-Dialkylarylaminen **4** zu den 2,2-disubstituierten cyclischen Dithioacetale **5**, die sich nach Dethioacetalisierung mit $HgCl_2/HgO$ in die Ketone **7** überführen lassen.

1,3-Dithienium and 1,3-Dithiolium Salts, VI¹⁾. – *N,N*-Disubstituted 4-Aminobenzophenones from 1,3-Dithian- and 1,3-Dithiolan-2-ylum Tetrafluoroborates, respectively

The 1,3-dithienium- and 1,3-dithiolium tetrafluoroborates **3** ($n = 3, 2$), respectively, react in good yields with the *N,N*-dialkylarylamines **4** to give the 2,2-disubstituted cyclic dithio acetals **5**, which can be converted after dethioacetalization with $HgCl_2/HgO$ into the ketones **7**.

Die Synthese dithiostabilisierter Carbeniumsalze ist auf verschiedenen Wegen möglich^{2,3,4)}. Innerhalb dieser Verbindungsklasse nehmen dabei die 1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioliumsalze einen besonderen synthetischen Stellenwert ein^{5–13)}. Als „Acylkation-Äquivalente“ sind letztere geeignet, die seit langem bekannte Chemie cyclischer Thioacetale mit carbanionischen C-2-Zentren¹⁴⁾ in präparativ sinnvoller Weise zu komplettern. So gelingt die Funktionalisierung der 1,3-Dithian- und 1,3-Dithiolan-2-ylumsalze zu 1,3-Diketonen^{6,11)}, 1,3-Ketocarbonsäureestern¹²⁾, Aldehyden bzw. 1-Deuterioaldehyden¹³⁾ sowie Vorläufern von β -Tricarbonylverbindungen¹⁵⁾. Auch Deprotonierungen zu 2-Alkylen-1,3-dithianen⁹⁾ sowie C-Alkylierungen mit Grignard-Agenzien^{8,11)} im Sinne von Ketonhomologisierungen sind experimentell verifizierbar. Zu teilweise ähnlichen chemischen Reaktionen sind auch die schon seit längerem bekannten Benzoxathioliumsalze¹⁵⁾ befähigt, deren Synthese jedoch nur mit einem erheblich höheren Kostenaufwand möglich ist.

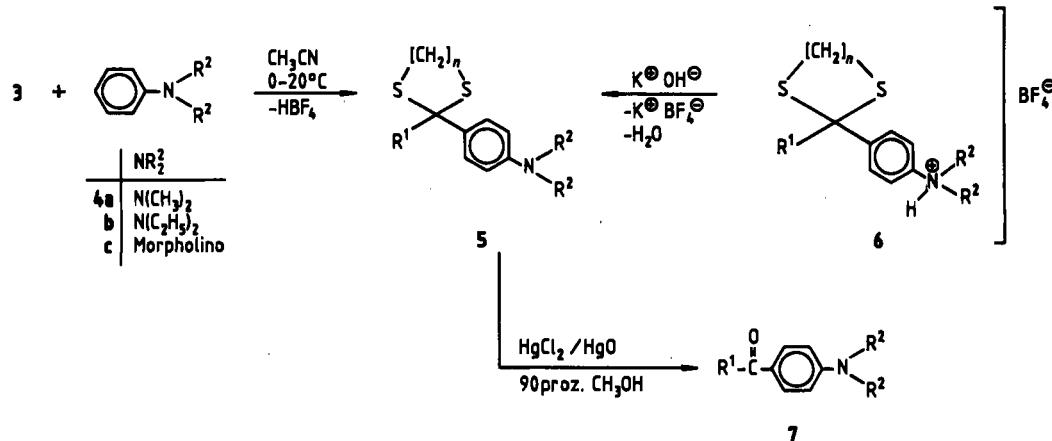
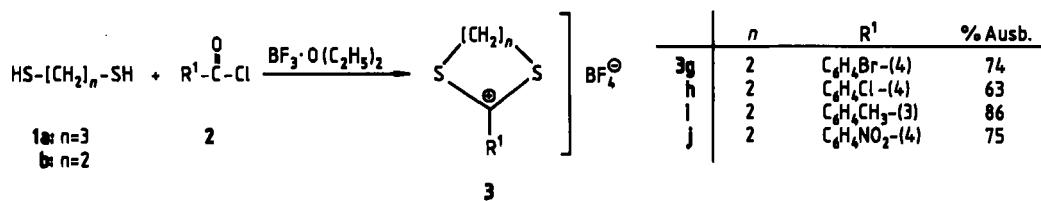
Aus zahlreichen 1,3-Dithian- und 1,3-Dithiolan-2-ylum-tetrafluoroboraten **3**, synthetisiert in glatter Reaktion aus den Alkandithiolen **1a, b** und den Acylchloriden **2** in überschüssigem Bortrifluorid-Diethylether¹¹⁾, habe ich jetzt durch elektrophile Substitution elektronenreicher Arene vom Typ *N,N*-disubstituierter Dialkylarylamine **4** die 2,2-disubstituierten 1,3-Dithioacetale **5** erhalten. Die Reaktion zu **5** läuft in wasserfreiem Acetonitril bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden ab. Es erfolgt praktisch ausschließlich 4-Substitution der Arene **4**. Zu erwartende Anteile analoger *ortho*-Substitutionsprodukte von **4** ließen sich ¹H-NMR-spektroskopisch in den Rohprodukten von **5** nicht nachweisen.

Bei der Aufarbeitung der Ansätze zu den Produkten **5** – in der Regel durch Ausfällen aus der Lösung mit Wasser – fallen mitunter nicht die reinen neutralen Produkte **5** an, sondern Gemische mit den zu **5** korrespondierenden Trial-

kylammonium-tetrafluoroboraten **6**, deren Bildung sich durch das bei der S_E-Reaktion entstehende acide Medium (HBF_4 -Freisetzung) erklärt. In diesen Fällen läßt sich **5** in einfacher Weise durch Digerieren der Rohprodukte mit verd. Kalilauge gewinnen.

Die Bildung ammoniumsalzhaltiger Gemische **5/6** läßt sich nicht nur ¹H-NMR-spektroskopisch (Tieffeldverschiebung der Signale zum positiven Stickstoff α -ständiger Protonen), sondern auch durch die IR-Spektren absichern; es treten in diesen Fällen jeweils die für organische Ammoniumsalze typischen breiten Valenzschwingungsbanden für NH um 2500 cm^{-1} ¹⁶⁾ auf. Des weiteren dominiert die ebenfalls breite BF_4 -Bande um 1050 cm^{-1} . In mehreren Fällen gelang es auch, die analysenreinen Ammoniumsalze **6** durch fraktionierte Umkristallisieren abzutrennen. Im Gegenexperiment wiederum ließ sich **6**, wie am Beispiel der Umsetzungen von **5c** und **5i** gezeigt wurde, durch direkte Protonierung mit etherischer Tetrafluoroborsäure in hohen Ausbeuten darstellen.

Während das reaktivste und mithin elektrophilste Carbeniumsalz der 1,3-Dithieniumsalz-Reihe, 1,3-Dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**3a**), noch in befriedigender Weise 1,3,5-Trimethoxybenzol elektrophil zu substituieren vermag¹¹⁾, gelingt die Übertragung dieser Reaktion auf die übrigen dithiostabilisierten Carbeniumsalze **3** nicht. So ließ sich in allen untersuchten Fällen – selbst nach längerem Erhitzen unter Rückfluß – unverändertes Trimethoxybenzol zurückgewinnen. Die gegenüber **3a** erheblich geringere Elektrophilie der 2-substituierten Carbeniumsalze **3** in Verbindung mit sterischer Hinderung des elektrophilen Angriffs am trisubstituierten Aren dürfte dabei den negativen Versuchsverlauf erklären. Im Zuge vergleichender Reaktivitätsuntersuchungen wurde ferner festgestellt, daß grundsätzlich 1,3-Dithiolan-2-ylum-tetrafluoroborate **3** ($n = 2$) eine stärkere Positivierung am C-2-Atom aufweisen als die analogen 1,3-Dithian-2-ylum-Salze **3** ($n = 3$), somit also stärkere



Tab. 1. Aus 3 durch elektrophile Substitution von 4 erhaltene Thioacetale 5

	n	R ¹	NR ²	Ausb. (%)
5a	3	H	N(CH ₃) ₂	61
5b	3	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	86
5c	3	C ₆ H ₄ Cl-(4)	N(C ₂ H ₅) ₂	71
5d	3	2-Thienyl	N(CH ₃) ₂	87
5e	3	C ₆ H ₅	Morpholino	90
5f	2	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	96
5g	2	C ₆ H ₄ Br-(4)	N(CH ₃) ₂	94
5h	2	C ₆ H ₄ Cl-(4)	N(C ₂ H ₅) ₂	77
5i	2	C ₆ H ₄ CH ₃ -(3)	N(CH ₃) ₂	88
5j	2	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	N(CH ₃) ₂	90

Elektrophile darstellen. Diese Feststellung folgt zum einen aus den ¹³C-NMR-Daten dieser Verbindungsklassen – stärkere Tieffeldverschiebung für das C-2-Signal der Fünfringvertreter^{17,18} – zum anderen aus den vergleichenden protonenresonanzspektroskopisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten intermolekularer Hydrid-Transferreaktionen^{1,19}.

Daß bei den Umsetzungen 3+4→5 keine Produkte der *ortho*-Substitution der Arene 4 nachzuweisen waren, steht in Übereinstimmung damit, daß insbesondere sterische Einflüsse das statistisch zu erwartende *ortho/para*-Verhältnis von 2:1 nahezu ausschließlich zugunsten des *para*-Produktes zu verschieben in der Lage sind^{20,21}. Zum anderen sind die dithiostabilisierten Carbeniumsalze 3, wie das bisher bekannte Reaktionsverhalten belegt, als relativ schwache Lewis-Säuren anzusprechen, da die positive Ladung an C-2 sowohl über die flankierenden Schwefelatome als auch den π-Donorsubstituenten an C-2 (Aryltyp) delokalisiert ist. Deshalb läßt sich bevorzugte *p*-Substitution derartiger „mä-

Tab. 2. Aus 5 durch Dethioacetalisierung mit HgCl₂/HgO erhaltene Ketone 7

Edukt	n	Produkt	R ¹	NR ²	Ausb. (%)
5b	3	7a	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	76
5c	3	7b	C ₆ H ₄ Cl-(4)	N(C ₂ H ₅) ₂	77
5d	3	7c	2-Thienyl	N(CH ₃) ₂	73
5e	3	7d	C ₆ H ₅	Morpholino	80
5f	2	7a	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	83
5g	2	7e	C ₆ H ₄ Br-(4)	N(CH ₃) ₂	81

ßiger“ Elektrophile auch auf einer elektronischen Diskussionsgrundlage verstehen^{22,23,24}. Ist die *p*-Position von 4 von vornehmlich einem elektrophilen Angriff unzugänglich wie z.B. bei *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin, so erfolgt unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen keine signifikante Reaktion, was als weiterer Beweis für die hohe Selektivität der hier beschriebenen Umsetzungen 3→5 gewertet werden darf.

Die Verbindungen 5 stellen – mit Ausnahme von 5a und 5d – synthetische Vorstufen von *N,N*-disubstituierten 4-Aminobenzophenonen²⁵ dar, die in der Regel aus substituierten Benzaliden und *N,N*-disubstituierten Anilinen in Gegenwart von Phosphorylchlorid²⁶ darstellbar sind, einer Umsetzung ähnlich der Vilsmeier-Reaktion²⁷. Die direkte Friedel-Crafts-Ketonsynthese aus *N,N*-Dialkylarylamid und Aroylchlorid ist dagegen präparativ unergiebig²⁸. Erwartungsgemäß ließen sich nun exemplarisch einige Dithioacetale 5 mit HgO/HgCl₂ in 90proz. Methanol (2–12 h Rückflußerhitzen) zu den zugrundeliegenden Ketonen 7 hydrolyseren, womit in der Zweistufensfolge 3→5→7 ein präparativ einfacher und ergiebiger neuer Darstellungsweg der Verbindungen 7 zur Verfügung steht. Die Umsetzung von 3a zu 5a entspricht dabei de facto der *p*-Formylierung von

4a, da auch die Deacetalisierung 2-arylsubstituierter 1,3-Dithiane experimentell unproblematisch ist^{13,29)}. Soeben wurde auch von Degan³⁰⁾ ein analoges Syntheseverfahren unter Verwendung 2-substituierter 1,3-Benzoxathioliumsalze vorgestellt.

Ich danke der *Gesamthochschule/Universität Kassel* für zentrale Forschungsförderung dieser Arbeit sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Unterstützung mit Sachmitteln. Gedankt sei ferner Fräulein A. Neumann, Fräulein S. Schomburg sowie Herrn F. Wrabletz für experimentelle Unterstützung und Frau G. Fischer für analytische Bestimmungen. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. U. Habermalz und Herrn A. Schönke (Institut für Organische Chemie der Universität Gießen) sowie dem *Mikroanalytischen Labor Pascher* (Remagen) für die Durchführung der Mikroanalysen und Herrn Dr. H. O. Kalinowski (Universität Gießen) für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät Acculab 4 der Firma Beckman; Spektrometer IR 4250 der Firma Beckman. — ¹H-NMR-Spektren: Gerät EM 360 der Firma Varian (60 MHz). — ¹³C-NMR-Spektren: Spektrometer Varian XL-100/12 FT des Instituts für Organische Chemie der Universität Gießen, Aufnahme in 5-mm-Röhrchen; Deuteriumsignal des Lösungsmittels als internes Locksignal. — C,H,N-Bestimmungen: Verbrennungsapparatur 1106 der Firma Carlo Erba (Institut für Organische Chemie der Universität Gießen).

1. *2-(4-Bromphenyl)-1,3-dithiolan-2-ylum-tetrafluoroborat* (**3g**): Entsprechend der in Lit.¹¹⁾ angegebenen allgemeinen Vorschrift aus 10.97 g (50 mmol) 4-Brombenzoylchlorid und 4.71 g (50 mmol) 1,2-Ethandithiol (**1b**): 12.9 g (74%) hellgelbe watteartige Kristalle vom Schmp. 207 °C (aus Acetonitril/Ether). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.50–7.96 (m, 4H, C₆H₄), 4.57 (s, 4H, CH₂CH₂). — ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 233.0 (C-2), 138.2 (Aryl C-4), 135.9 (Aryl C-3/5), 134.3 (Aryl C-2/6), 131.9 (Aryl C-1), 47.0 (C-4/5).

C₉H₈BBrF₄S₂ (347.0) Ber. C 31.15 H 2.32
Gef. C 31.31 H 2.27

2. *2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithiolan-2-ylum-tetrafluoroborat* (**3h**): Nach Lit.¹¹⁾ aus 8.75 g (50 mmol) 4-Chlorbenzoylchlorid und 4.71 g (50 mmol) **1b**: 9.50 g (63%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 170–171 °C (aus Acetonitril/Ether). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.32–7.59 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 4.48 (s, AA'BB', 4H, CH₂CH₂). — ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 231.4 (C-2), 147.5 (Aryl C-4), 133.3 (Aryl C-3/5), 131.6 (Aryl C-2/6), 130.3 (Aryl C-1), 45.8 (C-4/5).

C₉H₈BClF₄S₂ (302.6) Ber. C 35.73 H 2.67
Gef. C 35.91 H 2.62

3. *2-(3-Methylphenyl)-1,3-dithiolan-2-ylum-tetrafluoroborat* (**3i**): Nach Lit.¹¹⁾ aus 7.73 g (50 mmol) 3-Methylbenzoylchlorid und 4.71 g (50 mmol) **1b**: 12.1 g (86%) gelbe Kristalle vom Schmp. 117 °C (aus Acetonitril/Ether). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.33–7.53 (m, 4H, C₆H₄), 4.51 (s, 4H, CH₂CH₂), 2.55 (s, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 231.7 (C-2), 141.2, 130.9, 130.0, 128.1 (Aryl C-2 bis C-6), 130.6 (Aryl C-1), 44.0 (C-4/5), 19.7 (CH₃).

C₁₀H₁₁BF₄S₂ (282.1) Ber. C 42.57 H 3.93
Gef. C 42.74 H 3.88

4. *2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithiolan-2-ylum-tetrafluoroborat* (**3j**): Nach Lit.¹¹⁾ aus 9.28 g (50 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid und 4.71 g (50 mmol) **1b**: 11.74 g (75%) gelbe Kristalle vom Schmp. 201–202 °C (aus Acetonitril/Ether). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.57 (breites s, 4H, C₆H₄), 4.64 (s, AA'BB', 4H, CH₂CH₂). — ¹³C-

NMR (CD₃CN): δ = 233.0 (C-2), 133.5 (Aryl C-3/5), 129.5 (Aryl C-4), 126.3 (Aryl C-2/6), 125.4 (Aryl C-1), 47.3 (C-4/5).

C₉H₈BF₄NO₂S₂ (313.1) Ber. C 34.52 H 2.58
Gef. C 34.68 H 2.54

5. Allgemeines Verfahren zur Umsetzung von **3** mit den *N,N-Dialkylaminoarenen* **4**: Die Lösung von 10 mmol Carbeniumsalz **3** in 15 ml wasserfreiem Acetonitril wird unter Röhren und Kühlen mit Eiswasser tropfenweise mit einer Lösung von 10 mmol **4** in 3 ml wasserfreiem Acetonitril versetzt (Zutropfzeit ca. 5 min). Die beim Eintropfen erfolgende intensive Dunkelfärbung verschwindet jeweils rasch. Man läßt nach 10 min auf Raumtemp. aufwärmen und röhrt noch 18 h weiter. Unter Röhren wird dann mit 50–100 ml Wasser versetzt, worauf in der Regel Ausflockung bzw. Kristallisation des Thioacetals **5** erfolgt. Die Produkte **5** werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet und schließlich umkristallisiert. In den Fällen, in denen Ammoniumsalze **6** entstehen, werden die abgesaugten Rohprodukte vor dem Umkristallisieren mit 20 ml 2 N KOH bei 50 °C unter Röhren digeriert und erneut abgesaugt. Die Reinheitskontrolle erfolgt u.a. auch mittels DC (Kieselgel GF₂₅₄, Elutionsmittel Chloroform).

6. *2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-1,3-dithian* (**5a**)³¹⁾: Entsprechend Verfahren 5. aus 2.06 g (10 mmol) 1,3-Dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**3a**) und 1.21 g (10 mmol) *N,N*-Dimethylanilin (**4a**): es fallen mit Wasser spontan 0.65 g **5a** aus, beim Stehenlassen der Mutterlauge kristallisiert innerhalb von 2 Tagen weiteres **5a**: 1.46 g (61%) farblose derbe Kristalle vom Schmp. 121 °C (aus Acetonitril/Wasser). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.55–6.53 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 5.14 (s, 1H, CH), 3.22–2.63 (m, 4H, SCH₂), 2.93 (s, 6H, CH₃), 2.33–1.68 (m, 2H, 5-H₂). — IR (KBr): 2795 cm⁻¹ (vC—N), 1611 (Aryl), 908 (Dithian).

C₁₂H₁₇NS₂ (239.4) Ber. C 60.20 H 7.16 N 5.85
Gef. C 60.09 H 6.87 N 5.88

7. *2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-phenyl-1,3-dithian* (**5b**): Nach Verfahren 5. aus 2.82 g (10 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**3b**) und 1.21 g (10 mmol) **4a**: 2.71 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 141 °C (aus Acetonitril). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.95–7.21 (m, 5H, C₆H₅), 7.7–6.54 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 2.94 (s, 6H, CH₃), 2.93–2.6 (m, 4H, SCH₂), 2.20–1.73 (m, 2H, 5-H₂). — IR (KBr): 2803 cm⁻¹ (vC—N), 1612 (Aryl), 912 (Dithian).

C₁₈H₂₁NS₂ (315.5) Ber. C 68.53 H 6.71 N 4.44
Gef. C 68.51 H 6.57 N 4.29

8. *2-(4-Chlorphenyl)-2-[4-(diethylamino)phenyl]-1,3-dithian* (**5c**): Nach der allgemeinen Vorschrift 5. aus 3.16 g (10 mmol) 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**3c**) und 1.49 g (10 mmol) *N,N*-Diethylanilin (**4b**): das Rohprodukt wird mit Kaliumhydroxid-Lösung digeriert: 2.67 g (71%) blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 127 °C (aus Acetonitril). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.95 bis 6.47 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 7.57–7.20 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 3.36 (q, ³J = 7 Hz, 4H, NCH₂), 2.95–2.61 (m, 4H, SCH₂), 2.20 bis 1.75 (m, 2H, 5-H₂), 1.16 (t, ³J = 7 Hz, 6H, CH₃). — IR (KBr): 1607 cm⁻¹ (Aryl), 1092 (C—Cl), 912 (Dithian).

C₂₀H₂₄ClNS₂ (378.0) Ber. C 63.55 H 6.40 N 3.71
Gef. C 63.71 H 6.15 N 3.69

9. *2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-(2-thienyl)-1,3-dithian* (**5d**): Entsprechend Vorschrift 5. aus 2.88 g (10 mmol) 2-(2-Thienyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**3d**) und 1.21 g (10 mmol) **4a**; bei der Aufarbeitung wird das Acetonitril i. Vak. (12 Torr) entfernt und die hinterbleibende dunkelgrüne feste Masse zunächst aus Acetonitril/Wasser umgesetzt und dann umkristallisiert: 2.80 g (87%) gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 157 °C (aus Acetonitril/Wasser).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.6–6.57 (m, 7H, C₆H₄ und C₄H₃), 3.27–2.75 (m, 4H, 4/6-H₂), 2.93 (s, 6H, CH₃), 2.25–1.76 (m, 2H, 5-H₂). – IR (KBr): 2805 cm⁻¹ (vC–N), 1610 (Aryl), 910 (Dithian).

C₁₆H₁₉NS₂ (321.5) Ber. C 59.77 H 5.96 N 4.36
Gef. C 59.52 H 5.74 N 4.38

10. 2-[4-(4-Morpholinyl)phenyl]-2-phenyl-1,3-dithian (**5e**): Nach Verfahren 5. aus 2.82 g (10 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (**3b**) und 1.63 g (10 mmol) *N*-Phenylmorpholin (**4c**); nach Eindampfen i. Vak. (12 Torr) hinterbleibt ein braungelbes Öl, das mit Ether kristallisiert. Nach Isolierung des Produktes wird mit verd. Kalilauge digeriert, der Feststoff mit Chloroform extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen und nach Trocknen über MgSO₄ und Eindampfen i. Vak. erneut isoliert: 3.2 g (90%) blaßgelbe derbe Kristalle vom Schmp. 168°C (aus Acetonitril). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.0–7.27 (m, 5H, C₆H₅), 7.73–6.7 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 4.04–3.05 (m, AA'MM', 8H, CH₂CH₂), 2.97–2.6 (m, 4H, SCH₂), 2.23–1.71 (m, 2H, 5-H₂). – IR (KBr): 2805 cm⁻¹ (C–N), 1610 (Aryl), 1510, 1353 (NO₂).

C₂₀H₂₃NOS₂ (357.5) Ber. C 67.19 H 6.48 N 3.92
Gef. C 67.03 H 6.39 N 4.08

11. 2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-phenyl-1,3-dithiolan (**5f**): Gemäß Vorschrift 5. aus 2.68 g (10 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithiolan-2-ylium-tetrafluoroborat (**3f**) und 1.21 g (10 mmol) **4a**: 2.89 g (96%) blaßgelbe glitzernde Nadeln vom Schmp. 92°C (aus Acetonitril/Wasser). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.88–7.13 (m, 5H, C₆H₅), 7.6–6.48 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 3.38 (s, AA'BB', 4H, SCH₂), 2.92 (s, 6H, CH₃). – IR (KBr): 2800 cm⁻¹ (vC–N), 1610 (Aryl).

C₁₇H₁₉NS₂ (301.5) Ber. C 67.73 H 6.35 N 4.65
Gef. C 68.20 H 6.29 N 4.70

12. 2-(4-Bromphenyl)-2-[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-dithiolan (**5g**): Wie unter 5. beschrieben aus 3.47 g (10 mmol) 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dithiolan-2-ylium-tetrafluoroborat (**3g**) und 1.21 g (10 mmol) **4a**: 3.58 g (94%) blaßgelbe derbe Kristalle vom Schmp. 125°C (aus Acetonitril/Wasser). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.73–6.52 (m, 8H, C₆H₄), 3.51–3.26 (m, 4H, SCH₂), 2.92 (s, 6H, CH₃). – IR (KBr): 2800 cm⁻¹ (vC–N), 1605 (Aryl).

C₁₇H₁₈BrNS₂ (380.4) Ber. C 53.68 H 4.77 N 3.68
Gef. C 54.06 H 4.59 N 3.60

13. 2-(4-Chlorphenyl)-2-[4-(diethylamino)phenyl]-1,3-dithiolan (**5h**): Entsprechend Darstellungsverfahren 5. aus 3.03 g (10 mmol) 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithiolan-2-ylium-tetrafluoroborat (**3h**) und 1.49 g (10 mmol) **4b**; das Rohprodukt wird mit Kalilauge digeriert: 2.79 g (77%) derbe beigegebene Kristalle vom Schmp. 80°C (aus Acetonitril/Wasser). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.87–6.50 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 7.7–7.2 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 3.45–3.35 (m, AA'BB', 4H, SCH₂), 3.35 (q, 4H, NCH₂), 1.14 (t, 3H, CH₃). – IR (KBr): 1607 cm⁻¹ (Aryl).

C₁₉H₂₂CINS₂ (364.0) Ber. C 62.70 H 6.09 N 3.85
Gef. C 62.91 H 5.95 N 3.78

14. 2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-(3-methylphenyl)-1,3-dithiolan (**5i**): Entsprechend Vorschrift 5. aus 2.82 g (10 mmol) 2-(3-Methylphenyl)-1,3-dithiolan-2-ylium-tetrafluoroborat (**3i**) und 1.21 g (10 mmol) **4a**: 2.79 g (88%) derbe farblose Kristalle vom Schmp. 84°C (aus Acetonitril). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.64–6.50 (m, 8H, C₆H₄), 3.35 (s, 4H, SCH₂), 2.90 (s, 6H, NCH₃), 2.32 (s, 3H, CH₃). – IR (KBr): 2800 cm⁻¹ (C–N), 1610 (Aryl).

C₁₈H₂₁NS₂ (315.5) Ber. C 68.53 H 6.71 N 4.44
Gef. C 68.64 H 6.61 N 4.40

15. 2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-(4-nitrophenyl)-1,3-dithiolan (**5j**): Wie in Vorschrift 5. angegeben aus 1.57 g (5.0 mmol) 2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithiolan-2-ylium-tetrafluoroborat (**3j**) und 0.61 g

(5.0 mmol) **4a**; das Lösungsmittel wird i. Vak. (12 Torr) entfernt und der hinterbleibende orangefarbene Feststoff mit verd. Kalilauge digeriert: 1.56 g (90%) blaßgelbe glitzernde Nadeln vom Schmp. 126°C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.35–7.78 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 7.62–6.60 (m, AA'XX', 4H, C₆H₄), 3.63–3.30 (m, 4H, SCH₂), 2.98 (s, 3H, NCH₃). – IR (KBr): 2805 cm⁻¹ (C–N), 1610 (Aryl), 1510, 1353 (NO₂).

C₁₇H₁₈N₂O₂S₂ (346.5) Ber. C 58.93 H 5.24 N 8.09
Gef. C 58.52 H 5.05 N 8.00

16. /4-[2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-yl]phenyl]diethylammonium-tetrafluoroborat (**6c**): Die Lösung von 0.378 g (1.00 mmol) **5c** in 30 ml trockenem Diethylether wird unter Rühren tropfenweise mit 0.25 g (1.54 mmol) etherischer Tetrafluoroborsäure (54 Gew.-%) versetzt³². Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt und mit Ether gewaschen wird: 0.40 g (86%) blaßrosafarbene Kristalle vom Schmp. 184°C (Zers.) (aus Chloroform/Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.17–8.47 (breites Signal, 1H, NH), 8.07–7.33 (m, 8H, C₆H₄), 4.11–3.30 (d von q, 4H, CH₂), 3.01–2.66 (m, 4H, SCH₂), 2.28–1.84 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S), 1.23 (t, 3H, CH₃). – IR (KBr): 2645 cm⁻¹ (NH), 1600 (Aryl), 1088 (BF₄).

C₂₀H₂₂BClF₄NS₂ (465.8) Ber. C 51.57 H 5.41 N 3.01
Gef. C 51.39 H 5.35 N 2.95

6c wird auch direkt bei der Reaktion von **3c** mit **4b** gemäß Verfahren 8. erhalten, wenn die Deprotonierung des Rohproduktes mit Kalilauge unterbleibt; bei stärkerem Verdünnen mit Wasser lässt sich, nachdem das primär ausgefallene Produkt abgetrennt wurde, eine kristalline Fraktion erhalten; 1.29 g (28%) blaßrosafarbene Kristalle vom Schmp. 182–184°C (Zers.) (aus Chloroform/Ether).

17. /4-[2-(3-Methylphenyl)-1,3-dithiolan-2-yl]phenyl]dimethylammonium-tetrafluoroborat (**6i**): Analog zu 16. aus 0.316 g (1.00 mmol) **5i** und 0.25 g (1.54 mmol) etherischer Tetrafluoroborsäure (54 Gew.-%): 0.30 g (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 181°C (Zers.) (aus Chloroform/Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.01–7.05 (m, 8H, C₆H₄), 7.5–7.0 (nur durch Integration lokalisierbares verdecktes Signal, 1H, NH), 3.43 (s, 4H, SCH₂), 3.36 (s, 6H, NCH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃). – IR (KBr): 2525 cm⁻¹ (NH), 1600 (Aryl), 1085 (BF₄).

C₁₈H₂₂BF₄NS₂ (403.3)

Ber. C 53.60 H 5.50 N 3.47 S 15.90 B 2.68 F 18.84
Gef. C 53.34 H 5.57 N 3.89 S 16.0 B 2.75 F 17.8

18. Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Ketone **7** aus **5**: Zur Suspension von 0.98 g (4.52 mmol) Quecksilber(II)-oxid und 2.72 g (10 mmol) Quecksilber(II)-chlorid in 30 ml wäßrigem Methanol (90 Vol.-%) – analog dem Verfahren von Seebach et al.³³ – werden 5.0 mmol **5** gegeben, und unter heftigem Rühren wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Kontrolle des Reaktionsverlaufs erfolgt mittels DC. Nach Absaugen des Niederschlags wird die organisch-wäßrige Phase mit 100 ml Ether aufgenommen, der Thiolat-Niederschlag zusätzlich mit Ether extrahiert. Die vereinigten Phasen werden dann mit 200 ml Wasser versetzt, die etherische Phase wird abgetrennt und zweimal mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser wird über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Die festen Rohprodukte sind bereits ¹H-NMR-spektroskopisch rein und lassen sich leicht umkristallisieren.

19. 4-(Dimethylamino)benzophenon (**7a**): Entsprechend Verfahren 18. aus 1.58 g (5.00 mmol) **5b**: 0.86 g (76%) blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 92°C (aus Petroleumbenzin 100–140°C) (Lit.³⁴ 92–93°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.0–6.57 (m, 9H, C₆H₄ und

C_6H_5), 3.05 (s, 6 H, CH_3). — IR (KBr): 2820 cm^{-1} ($C-N$), 1625 (CO), 1595, 1570 (Aryl).

7a aus 1.51 g (5.00 mmol) 5f: 0.94 g (83%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 92–94°C (aus Petroleumbenzin 100–140°C).

20. 4-Chlor-4'-(diethylamino)benzophenon (7b): Nach Methode 18. aus 1.89 g (5.00 mmol) 5c: 1.11 g (77%) derbe gelbliche Nadeln vom Schmp. 106–107°C (aus Petroleumbenzin 100–140°C) (Lit.³⁵) 106°C. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.97$ –6.52 (m, 8 H, C_6H_4), 3.46 (q, 4 H, CH_2), 1.22 (t, 6 H, CH_3). — IR (KBr): 1630 cm^{-1} (CO), 1580 (Aryl).

21. [4-(Dimethylamino)phenyl]-2-thienylmethanon (7c): Analog zu 18. aus 1.61 g (5.00 mmol) 5d: 0.84 g (73%) gelbe perlmuttartige Blättchen vom Schmp. 92–94°C (aus Petroleumbenzin 100 bis 140°C). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.10$ –6.60 (m, 7 H, C_6H_4 und C_6H_3), 3.08 (s, 6 H, CH_3). — IR (KBr): 2815 cm^{-1} ($C-N$), 1611 (CO), 1587 (Aryl).

$C_{13}H_{13}NOS$ (231.3) Ber. C 67.50 H 5.66 N 6.06
Gef. C 67.78 H 5.49 N 5.77

22. [4-(4-Morpholinyl)phenyl]phenylmethanon (7d): Nach Verfahren 18. aus 1.79 g (5.00 mmol) 5e nach 12 h unter Rückfluß: 1.07 g (80%) derbe grünliche Kristalle vom Schmp. 140°C (aus Petroleumbenzin 100–140°C) (Lit.³⁶). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.07$ –6.80 (m, 9 H, C_6H_4 und C_6H_5), 4.08–2.23 (m, AA'MM', 8 H, CH_2CH_2). — IR (KBr): 2825 cm^{-1} ($C-N$), 1640 (CO), 1595, 1562 (Aryl).

$C_{17}H_{17}NO_2$ (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24
Gef. C 76.21 H 6.36 N 5.22

23. 4-Brom-4'-(dimethylamino)benzophenon (7e): Gemäß Vorschrift 18. aus 1.90 g (5.00 mmol) 5g: 1.23 g (81%) perlmuttartige blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 127°C (aus Petroleumbenzin 100–140°C) (Lit.³⁷) 128–129°C. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.96$ –6.59 (m, AA'XX', 4 H, C_6H_4), 7.63 (s, 4 H, C_6H_4), 3.08 (s, 6 H, CH_3). — IR (KBr): 2810 cm^{-1} ($C-N$), 1635 (CO), 1595 (Aryl).

CAS-Registry-Nummern

1b: 540-63-6 / 3a: 39915-66-7 / 3b: 86201-64-1 / 3c: 86201-65-2 / 3d: 99130-78-6 / 3f: 86201-67-4 / 3g: 105728-62-9 / 3h: 86201-68-5 / 3i: 105728-64-1 / 3j: 86201-69-6 / 4a: 121-69-7 / 4b: 91-66-7 / 4c: 92-53-5 / 5a: 24588-75-8 / 5b: 105728-65-2 / 5c: 105728-66-3 / 5d: 105728-67-4 / 5e: 105728-68-5 / 5f: 105728-69-6 / 5g: 105728-70-9 / 5h: 105728-71-0 / 5i: 105728-72-1 / 5j: 105728-73-2 / 6c: 105762-38-7 / 6i: 105728-74-3 / 7a: 530-44-9 / 7b: 104689-75-0 / 7c: 105728-75-4 / 7d: 24758-49-4 / 7e: 105728-76-5 / 4-Brombenzoylchlorid: 586-75-4 / 4-Chlorbenzoylchlorid: 122-01-0 / 3-Methylbenzoylchlorid: 1711-06-4 / 4-Nitrobenzoylchlorid: 122-04-3

¹⁾ V. Mitteilung: I. Stahl, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4857.

²⁾ Übersicht: H. Prinzbach, E. Futterer, *Adv. Heterocycl. Chem.* **7** (1966) 103.

- 3) J. P. Marino in *Topics in Sulfur Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 1, S. 23, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- 4) E. Block in *Reactions of Organosulfur Compounds*, 1. Aufl., S. 145, Academic Press, New York 1978.
- 5) E. J. Corey, S. W. Walinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8932.
- 6) I. Paterson, S. G. Price, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 2829.
- 7) I. Stahl, I. Kühn, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1739.
- 8) J. Klaveness, K. Undheim, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37** (1983) 258.
- 9) J. Klaveness, K. Undheim, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37** (1983) 687.
- 10) T. Okuyama, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2665; T. Okuyama, W. Fujiwara, T. Fueno, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 657.
- 11) I. Stahl, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1798.
- 12) I. Stahl, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3159.
- 13) I. Stahl, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3166.
- 14) Übersicht: D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17.
- 15) I. Degani, R. Fochi, V. Regondi, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 1821, sowie dort zitierte frühere Literatur.
- 16) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 1. Aufl., S. 66, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- 17) H. O. Kalinowski, I. Stahl, *J. Chem. Res. (im Druck)*.
- 18) H. O. Kalinowski, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 19) I. Stahl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 20) H. G. O. Becker in *Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen*, 3. Aufl., S. 438, Harri Deutsch Verlag, Zürich 1975.
- 21) N,N-Dimethylanilin ergibt auch bei der stöchiometrischen Umsetzung mit HNO_3 lediglich das *p*-Substitutionsprodukt: A. Chrzaszczewska, M. Biata, *Roczn. Chem.* **5** (1925) 77.
- 22) Übersicht über S_e -Reaktionen: G. A. Olah in *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Bd. 3, S. 1 (P. H. Gore, Ed.) und S. 535 (A. G. Petro), Interscience Publishers, Inc., New York 1964.
- 23) Eine CNDO/2-Studie über die Ladungsdichte von u.a. *N,N*-Dimethylanilin findet sich bei R. T. C. Brownlee, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 7007.
- 24) Weitere NMR-spektroskopische Studien zur Elektronendichte substituierter Arene: H. Spiesecke, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 731; T. K. Wu, B. P. Dailey, *ibid.* **41** (1964) 2796.
- 25) C. W. Schellhammer in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. 7/2a, S. 277, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 26) Farbw. Hoechst, D.R.P. 41 751, 44077 (1887).
- 27) W. J. Vilsmeier, *Chem. Ztg.* **75** (1951) 133.
- 28) R. C. Shah, J. S. Chaubal, *J. Chem. Soc.* **1932**, 50.
- 29) B. T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis* **1977**, 357.
- 30) S. Cadamuro, I. Degani, R. Fochi, A. Gatti, V. Regondi, *Synthesis* **1986**, 544.
- 31) J. H. Bowie, P. Y. Yelland, *Org. Mass Spectrom.* **2** (1969) 611.
- 32) Die analogen Protonierung einfacher Dialkylarylamine ist bekannt: E. Mueller, H. Huber-Emden, *Liebigs Ann. Chem.* **649** (1961) 70.
- 33) D. Seebach, B. W. Erickson, G. Singh, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 4303.
- 34) J. Meisenheimer, E. v. Budkewicz, G. Kanarov, *Liebigs Ann. Chem.* **423** (1921) 75.
- 35) Höchster Farbw., D.R.P. 290065 (18. Juli 1914) [*Chem. Zentralbl.* **1916** I, 351].
- 36) Du Pont de Nemours, E. I., and Co. (W. J. Chambers, C. N. Lazaridis, Erf.), Ger. Offen. 2830143 (18. Jan. 1979) [*Chem. Abstr.* **91**, P 66 343z (1985)].
- 37) R. C. Shah, R. K. Deshpande, J. S. Chaubal, *J. Chem. Soc.* **1932**, 642.

[214/86]