Polysulfonylamine, XIII [1]

N-Acyonium-Salze des Dimesylamins: Synthese und Massenspektren

Polysulfonylamines, XIII [1]

N-Acyonium Salts of Dimesylamine: Synthesis and Mass Spectra

Armand Blaschette*, Karin Linoh und Firouz Safari

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Hans-Martin Schiebel*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Hagenring 30,
D-3300 Braunschweig

Z. Naturforsch. **43b**, 1639–1646 (1988); eingegangen am 5. Juli 1988

Reaction of N-Acyl Dimesylamines with Nitrogen Bases,

Preparation of N-Acyonium Dimesylaminides, Acylation, Ketene Formation, Mass Spectra

N-Acyl dimesylamines, like acyl chlorides, react with 4-dimethylaminopyridine and other tertiary nitrogen bases to give either solid N-acyonium dimesylaminides (**1–3**), or onium dimesylaminides (e.g. **4**) originating from ketene elimination (eq. (5)). The expected acyl transfer properties of N-acyonium dimesylaminides are confirmed by reactions of **1a** with phenol, 4-nitrophenol, p-thiocresol, and N-methylaniline, and of **1b** with phenol, resulting in O-, S-, or N-acylation, respectively. With exception of compounds **1b** and **3**, all dimesylaminides could be characterized by their cation and anion mass spectra using field desorption, secondary ion mass spectrometry or fast atom bombardment.

1. Einführung

Bei der Reaktion von Carbonsäurechloriden mit tertiären Aminen bzw. Pyridinen (B) entstehen in Abhängigkeit von der Natur der Reaktanden und von den Reaktionsbedingungen entweder kristalline N-Acyonium-chloride [2, 3] oder, unter Keten-Eliminierung, die entsprechenden Onium-chloride [2]:

Die vom unsubstituierten Pyridin abgeleiteten Acyonium-chloride sind aktivierte Säurederivate, aber für präparative Acylierungen wenig geeignet, da sie sich in aprotischen Lösungsmitteln nicht lösen. Hingegen bilden 4-Dialkylaminopyridine auch in unpolaren Solventien hohe Konzentrationen an N-Acylpyridinium-Salzen. Da diese als locker ge-

bundene reaktive Ionenpaare vorliegen, sind 4-Dialkylaminopyridine hochwirksame Acylierungskatalysatoren [3]. Der Energiegewinn durch Mesomeriestabilisierung verleiht den N-Acyl-4-dialkylaminopyridinium-Ionen, im Vergleich zu N-Acylpyridinium-Ionen, eine größere thermische Stabilität und eine geringere Hydrolyseempfindlichkeit [3].

Da die kürzlich von uns beschriebenen N-Acyl-dimesylamine (N,N-Dimesylcarbonsäureamide) [1, 4, 5] elektrophil aktivierte Acylgruppen aufweisen, interessierte uns die Frage, ob sie sich gegenüber 4-Dimethylaminopyridin und anderen tertiären Stickstoffbasen ähnlich verhalten wie Carbonsäurechloride. Über entsprechende Umsetzungen wird im folgenden berichtet.

2. Reaktionen von N-Acyl-dimesylaminen mit tertiären Stickstoffbasen

N-Acetyl-, N-Trichloracetyl-, N-(2,2-Dimethylpropionyl)- und N-Benzoyl-dimesylamin setzen sich mit 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in Diethylether/Dichlormethan bei 20 °C praktisch quantitativ zu den kristallinen N-Acyonium-Salzen **1a–1d** um, die durch Filtration mit befriedigender Reinheit isoliert werden können:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Blaschette oder Dr. H.-M. Schiebel.

DMAP = 4-Dimethylaminopyridin.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/88/1200-1639/\$ 01.00/0

Zwei weitere Acyloonium-dimesylaminide (**2**, **3**) erhielten wir aus Acetyl-dimesylamin und Pyridin bzw. aus Trichloracetyl-dimesylamin und Trimethylamin:

Die Umsetzungen nach Gl. (4) müssen bei erniedrigter Temperatur durchgeführt werden (**2**: −55 °C in Dichlormethan; **3**: −25 °C in Diethylether), um Keten-Eliminierung im Falle von **2** bzw. (nicht näher untersuchte) Zersetzungsreaktionen im Falle von **3** zu vermeiden.

In folgenden Systemen tritt auch bei tiefer Temperatur ausschließlich Keten-Eliminierung in Analogie zu Rk. (2) ein:

R ¹	H	H	H	Cl	H	Cl
R ²	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl
:B	N(CH ₃) ₃	N(C ₂ H ₅) ₃	Pyridin	Pyridin	DMAP	DMAP

Die nach Gl. (5) gebildeten Ammonium-dimesylaminide lassen sich mit quantitativer Ausbeute aus den gelb bis rot verfärbten Reaktionslösungen isolieren. Sie wurden durch Vergleich mit den authenti-

schen, aus Dimesylamin und dem jeweiligen Amin erhaltenen Substanzen identifiziert. Das Schicksal der primär gebildeten Ketene wurde nicht weiter verfolgt; vermutlich polymerisieren sie unter dem katalytischen Einfluß der Ammonium-Salze [6, 7].

3. Eigenschaften der N-Acyloonium-dimesylaminide

Die kristallinen Verbindungen **1–3** schmelzen scharf unter Zersetzung. Während **1a–1d** bei 20 °C unter Feuchtigkeitsausschluß lagerfähig sind, zeigen **2** und **3** bei längerer Aufbewahrung im Kühlschrank Zersetzungserscheinungen. Alle Substanzen sind gut löslich in polaren Solventien wie Acetonitril, DMSO, Sulfolan, Aceton und Dichlormethan, wenig löslich bis unlöslich in Diethylether, Tetrachlormethan und Petrolether. Bei 20 °C in Acetonitril zersetzt sich **2** innerhalb 24 h weitgehend im Sinne von Gl. (5) (¹H-NMR-Evidenz, Braunfärbung der Lösung).

Die DMAP-Derivate **1** sind weniger hydrolyseempfindlich als **2** und **3**; sie können kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden. Mit Wasser reagieren die Acyloonium-dimesylaminide nach

Entsprechend der Basizität von DMAP (pK_b 4,30), Trimethylamin (4,19) bzw. Pyridin (8,82) verbrauchen **1a–1d** sowie **3** bei der potentiometrischen Titration ein Äquivalent Natronlauge (Titration der Carbonsäure), während **2** zwei Äquivalente erfordert (Titration der Carbonsäure und Verdrängungstitration des Pyridinium-Kations).

Die DMAP-Derivate **1** sind wie die analogen Chloride [3] wirksame Acylierungsreagenzien:

Setzt man die Reaktanden in homogener Lösung in einem der oben genannten polaren Solventien um, entstehen Trennprobleme bei der Isolierung der Acylierungsprodukte, weil das Pyridinium-Salz **4** unter diesen Bedingungen ebenfalls gut löslich ist. Die Schwierigkeiten entfallen, allerdings zum Preis längerer Reaktionszeiten, wenn eine Suspension von **1** in Diethylether oder Tetrachlormethan mit dem Substrat umgesetzt und das darin unlösliche **4** nach beendeter Reaktion abfiltriert wird. Auf diese Weise lassen sich z.B. Phenol, 4-Nitrophenol, 4-Methylbenzenthiole (*p*-Thiokresol) und N-Methylanilin mit **1a** sowie Phenol mit **1b** glatt in die entsprechenden O-, S- bzw. N-acylierten Derivate überführen. Die Rohausbeuten liegen über 90%.

In den bei 25 °C in CD₃CN aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren von **1a–1d** (s. Experimenteller Teil) liefern die Protonen des Pyridinrings ein Teilspektrum vom AA'XX'-Typ mit $N = J_{\text{AX}} + J_{\text{AX'}} = 8,0\text{--}8,4$ Hz. Gegenüber den Resonanzen des freien DMAP [8] sind die Signale des N-Acylpyridinium-Kations erwartungsgemäß zu tieferem Feld verschoben. Die Verschiebungen betragen 0,3–0,4 ppm für die α -Protonen, 0,60–0,65 ppm für die β -Protonen und ca. 0,4 ppm für die Protonen der Dimethylamino-Gruppe (vgl. auch [3]). Die Signale der Methylgruppen von **1**, **2** und **3** liegen mit $\delta = 2,80\text{--}2,85$ ppm im charakteristischen Bereich des Dimesylaminid-Anions [9]; sie sind gegenüber den Methylresonanzen der N-Acyl-dimesylamine [1, 4] um 0,6–0,8 ppm zu höherem Feld verschoben. Insgesamt belegen die Spektren, daß die Substanzen in Acetonitril-Lösung ionisch vorliegen. Hinweise auf ein Zerfallsgleichgewicht im Sinne der rückläufigen Bildungsreaktionen (3) bzw. (4) sind nicht zu erkennen.

4. Massenspektren

Die massenspektrometrische Analyse ionischer Verbindungen vom Typ der N-Acyloonium-Salze des Dimesylamins läßt sich eindeutig, d. h. unter direkter

Bestimmung der Molmasse, nur mit Ionisierungstechniken durchführen, die über eine Desorption aus der kondensierten Phase verlaufen. Felddesorption (FD), Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und Fast Atom Bombardment (FAB) sind Beispiele für solche Techniken [10]. Vor kurzem wurde über die ersten Massenspektren (FD-Technik) intakter N-Acylpyridinium-Ionen berichtet [11, 12]. Diese Arbeiten veranlassen uns, die bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchungen zur Massenspektrometrie der Onium-dimesylaminide **1–4** mitzuteilen.

4.1. FD-MS

Während die FD-MS positiver Ionen eine ausgesprochen breite Anwendung gefunden hat [13], ist die Aufnahme von Spektren negativer Ionen bisher auf wenige Beispiele beschränkt geblieben [14, 15]. Das hat experimentelle Gründe. So kann die bei niedrigen Feldstärken einsetzende intensive Elektronenemission die Desorption negativer Ionen verhindern. Die ersten Spektren negativer Ionen wurden nach Zugabe polymerer organischer Additive erhalten, die für eine ausreichende Mobilität der präformierten Ionen in der kondensierten Phase sorgen und deren Desorption ermöglichen, bevor die Elektronenemission einsetzt [16]. Günstige Bedingungen für die Felddesorption negativer Ionen sind immer dann zu erwarten, wenn es sich bei den zu untersuchenden Substanzen um ionische Verbindungen handelt. In diesen Fällen kann zum Teil auf die Verwendung einer Matrix verzichtet werden [15].

Erwartungsgemäß liefern die N-Acyloonium-dimesylaminide sehr übersichtliche FD-Spektren sowohl im positiven als auch im negativen Modus (Abb. 1a). Wegen der günstigen Desorptionseigenschaften kann die Aufnahme der Anionenspektren ohne Matrix erfolgen, d. h. die Registrierung positiver und negativer Ionen ist in einem Experiment möglich. Basis im Spektrum der positiven Ionen ist das Kation des entsprechenden Dimesylaminids, im Spektrum der negativen Ionen das Dimesylaminid-Anion bei m/z 172 mit seinem typischen Isotopenmuster. Die Molmassen der intakten Salze sind in den Kationen- und Anionen-Spektren durch die Cluster $[\text{M} + \text{Cat}]^+$ bzw. $[\text{M} + \text{A}]^-$ belegt. Fragmentbildung ist weitgehend zurückgedrängt (z. B. m/z 123 in Abb. 1a) oder fehlt völlig. Abweichende Ergebnisse zeigen die Verbindungen **1b** und **3** (s. unten).

Abb. 1. Kationen- und Anionen-Massenspektren von (1-Acetyl-4-dimethylaminopyridinium)-dimesylaminid (**1a**): a) FD-Spektrum, b) SIMS-Spektrum.

4.2. SIMS und FAB-MS

Im Gegensatz zur Felddesorption sind SIMS und ihre Variante FAB relativ unkomplizierte Techniken. Beide Methoden erlauben einen schnellen Wechsel der Polaritäten. Vergleichbare Beschränkung bei der Erfassung negativer Ionen wie im Fall FD-MS besteht nicht. Vorteil der inzwischen weit verbreiteten Ionisierung durch FAB ist die Erzeugung stabiler und intensiver Ionenströme von ausreichender Dauer. Limitierend ist bei FAB nur die Notwendigkeit einer geeigneten protischen oder aprotischen flüssigen Matrix.

Aus Stabilitäts- und Löslichkeitsgründen wurden die Verbindungen **1–3** unter SIMS-Bedingungen vermessen, d. h. durch Desorption aus der kondensierten festen Phase. Die Kationen- und Anionen-Spektren zeigen vergleichbare Übersichtlichkeit wie die entsprechenden FD-Spektren (Abb. 1b). Basisionen der Spektren der positiven Ionen sind jedoch nicht die jeweiligen Kationen, im Unterschied zu den Spektren der negativen Ionen, die als Basis das allen Verbindungen gemeinsame Anion bei m/z 172 zeigen. Im Gegensatz zu den FD-Spektren fehlen die Cluster-Ionen vom Typ $[M + Cat]^+$ bzw. $[M + A]^-$ oder werden nur mit sehr geringen relativen Häufigkeiten registriert. Deutlich erhöht gegenüber FD ist die Fragmentbildung; so ist z. B. Basision im Spektrum der Verbindung **1a** (Abb. 1b) ein Abbauprodukt des Kations, hier protoniertes 4-Dimethylaminopyridin (m/z 123).

Nicht geklärt ist bisher das abweichende Verhalten der chlosubstituierten Dimesylaminide **1b** und **3**. Weder FD noch SIMS liefern in ihren Spektren der positiven Ionen einen Hinweis auf die nach Aussage der ^1H -NMR-Spektren (s. oben) vorliegenden Kationen. Basision im Spektrum von **1b** ist das protonierte 4-Dimethylaminopyridin bei m/z 123, im Spektrum der Verbindung **3** ein Ion der Masse 215. Die Anionenspektren der beiden Verbindungen zeigen zwar für **1b** das erwartete Signal bei m/z 172 (100%) für das Ion $[A]^-$, nicht jedoch für **3**. Basis ist hier ein Ion bei m/z 240 mit dem typischen Isotopenmuster einer Trichlorverbindung. Die Massenspektrometrie der Verbindungen **1b** und **3** ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie des Dimesylaminids **4** ergab überraschenderweise nur intensitätsschwache Spektren geringer Signifikanz. Aufgrund ausreichender Löslichkeit und Stabilität

gegenüber der protischen Matrix Glycerin wurde diese Verbindung unter FAB-Bedingungen vermessen. Sie liefert fragmentarme und matrixfreie Spektren mit hohen absoluten Intensitäten für Kation und Anion. Beobachtet wird im Spektrum der positiven Ionen neben dem Kation bei m/z 123 (100%) ein Cluster-Ion $[M + Cat]^+$ bei m/z 418 (1%) als direkte Bestätigung der Molmasse. Zusätzlich erscheint ein Dimerisierungsprodukt des Kations $[2 Cat - H]^+$ bei m/z 245 (6%). Basis im Spektrum der negativen Ionen ist das Anion bei m/z 172. Auch hier wird mit 10% relativer Häufigkeit ein Dimerisierungsprodukt des Anions $[2 A + H]^-$ bei m/z 345 beobachtet.

4.3. Schlußfolgerung

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß zur massenspektrometrischen Analyse der hier beschriebenen N-Acyonium-dimesylaminide die Felddesorption sich als Ionisierungstechnik der Wahl anbietet. FD liefert sehr übersichtliche und untergrundfreie Spektren des Anions und des Kations der jeweiligen Verbindung. Die Spektren enthalten durch Bildung der Cluster-Ionen $[M + Cat]^+$ bzw. $[M + A]^-$ zusätzlich direkte Informationen über die Molmasse der intakten Salze. Die Aufnahme der negativen Ionen kann ohne Additive durchgeführt werden, d. h. Kationen- und Anionen-Spektren werden durch Wechsel der Polarität in einem Experiment erhalten.

Vergleichbare Ergebnisse sind auch über die experimentell einfacheren Methoden SIMS oder FAB zugänglich. Wegen der größeren Anregung bei der Desorption werden die Cluster-Ionen vom Typ $[M + Cat]^+$ bzw. $[M + A]^-$ nur mit geringer Intensität registriert oder sie fehlen völlig. Die Fragmentbildung von Kation und Anion ist gegenüber den FD-Spektren deutlich erhöht.

5. Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter trockenem Stickstoff durchgeführt, hydrolyseempfindliche Substanzen in trockenem Stickstoff in Glove-bags gehandhabt.

^1H -NMR-Spektren: Bruker AM-400; Hitachi-Perkin-Elmer R 24B (60 MHz).

Massenspektren: Die Spektren wurden mit den doppelt fokussierenden Massenspektrometern Finnigan MAT 8430 und 8200 registriert. Die Aufnahme der FD-Spektren erfolgte mit hochtemperatur-aktivierten Emittern [17]. Als Stoßgas für die FAB- und SIMS-Experimente wurde Xe^0 der Energie 8 kV ein-

gesetzt. Als Lösungsmittel wurde Sulfolan verwendet.

(1-Acetyl-4-dimethylaminopyridinium)-dimesylaminid (1a)

Zu einer Lösung von 5,38 g (25 mmol) Acetyl-dimesylamin in 100 ml Dichlormethan/Diethylether (3/1) tropft man bei 20 °C unter starkem Rühren 3,05 g (25 mmol) DMAP in 15 ml Dichlormethan, rührt 2 h bei 20 °C, filtriert das ausgefallene **1a** unter Stickstoff ab, wäscht mit Diethylether und trocknet im Vakuum bei 20 °C. Ausbeute 7,73 g (92%). Farblose Kristalle, Schmp. 129 °C (Zers.), nach Umkristallisation aus Dichlormethan Schmp. 131 °C (Zers.).

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2,73 (s, 3H, CCH₃); 2,80 (s, 6H, SCH₃); 3,34 (s, 6H, NCH₃); 7,02 (m, 2H, $J_{\alpha,\beta}$ 8,4 Hz, H _{β); 8,59 (m, 2H, $J_{\alpha,\beta}$ 8,4 Hz, H _{α).}}

C₁₁H₁₉N₃O₅S₂ (337,42)

Ber. C 39,16 H 5,68 N 12,45 S 19,01,
Gef. C 39,53 H 5,69 N 12,40 S 19,00.

Basenäquivalent: Gef. 10,17 ml 0,1 N NaOH/mmol.

(1-Trichloracetyl-4-dimethylaminopyridinium)-dimesylaminid (1b)

Analog **1a** aus 5,10 g (16 mmol) Trichloracetyl-dimesylamin in 75 ml Diethylether und 1,95 g (16 mmol) DMAP in 20 ml Dichlormethan; Nachrührzeit 3 h. Ausbeute 6,90 g (98%). Farbloser Festkörper, Schmp. 110 °C (Zers.).

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2,82 (s, 6H, SCH₃); 3,35 (s, 6H, NCH₃); 7,04 (m, 2H, $J_{\alpha,\beta}$ 8,0 Hz, H _{β); 8,58 (m, 2H, $J_{\alpha,\beta}$ 8,0 Hz, H _{α).}}

C₁₁H₁₆Cl₃N₃O₅S₂ (440,76)

Ber. C 29,98 H 3,66 Cl 24,13 N 9,53 S 14,55,
Gef. C 29,83 H 4,04 Cl 23,17 N 9,52 S 14,79.

Basenäquivalent: Gef. 9,82 ml 0,1 N NaOH/mmol.

[1-(2,2-Dimethylpropionyl)-4-dimethylaminopyridinium]-dimesylaminid (1c)

Analog **1a** aus 8,23 g (32 mmol) N-(2,2-Dimethylpropionyl)-dimesylamin in 120 ml Dichlormethan/Diethylether (2/1) und 3,91 g (32 mmol) DMAP in 20 ml Dichlormethan. Ausbeute 10,38 g (85%). Farbloser Feststoff, Schmp. 121 °C (Zers.).

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1,49 (s, 9H, CCH₃); 2,80 (s, 6H, SCH₃); 3,33 (s, 6H, NCH₃); 7,02 (m, 2H, $J_{\alpha,\beta}$ 8,4 Hz, H _{β); 8,56 (m, 2H, $J_{\alpha,\beta}$ 8,4 Hz, H _{α).}}

C₁₄H₂₅N₃O₅S₂ (379,50)

Ber. C 44,31 H 6,64 N 11,07 S 16,90,
Gef. C 43,40 H 7,09 N 11,61 S 16,10.

Basenäquivalent: Gef. 9,52 ml 0,1 N NaOH/mmol.

(1-Benzoyl-4-dimethylaminopyridinium)-dimesylaminid (1d)

Analog **1a** aus 5,55 g (20 mmol) Benzoyl-dimesylamin in 100 ml Dichlormethan/Diethylether (3/1) und 2,44 g (20 mmol) DMAP in 20 ml Dichlormethan; Nachrührzeit 1 h. Ausbeute 6,82 g (85%). Farbloser Feststoff, Schmp. 170 °C (Zers.).

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 2,70 (s, 6H, SCH₃); 3,34 (s, 6H, NCH₃); 7,07 (m, 2H, $J_{\alpha,\beta}$ 8,2 Hz, H _{β); 7,50–7,70 (m, 5H, C_{ar}H); 8,42 (m, 2H, $J_{\alpha,\beta}$ 8,2 Hz, H _{α).}}

C₁₆H₂₁N₃O₅S₂ (399,50)

Ber. C 48,11 H 5,30 N 10,52 S 16,05,
Gef. C 47,90 H 5,21 N 10,33 S 16,34.

Basenäquivalent: Gef. 10,07 ml 0,1 N NaOH/mmol.

(1-Acetylpyridinium)-dimesylaminid (2)

Zu einer Lösung von 6,70 g (31 mmol) Acetyl-dimesylamin in 60 ml Dichlormethan tropft man bei –55 °C langsam und unter kräftigem Rühren eine Lösung von 2,46 g (31 mmol) Pyridin in 10 ml Dichlormethan. Nach 2 h Rühren bei –55 °C wird die klare Lösung im Vakuum auf ca. 15 ml eingengt, der ausgefallene Feststoff unter Stickstoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 7,25 g (79%). Farblose Kristalle, Schmp. 104–105 °C (Zers. unter Rotfärbung).

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 2,87 (s, 6H, SCH₃); 3,09 (s, 3H, CCH₃); 8,03–9,40 (m, 5H, C_{pyr}H).

C₉H₁₄N₂O₅S₂ (294,35)

Ber. C 36,72 H 4,79 N 9,52 S 21,79,
Gef. C 36,59 H 4,83 N 9,52 S 21,72.

Basenäquivalent: Gef. 20,00 ml 0,1 N NaOH/mmol.

(N-Trichloracetyl-trimethylammonium)-dimesylaminid (3)

Eine Lösung von 5,92 g (18,6 mmol) Trichloracetyl-dimesylamin in 150 ml Diethylether versetzt man bei –25 °C unter kräftigem Rühren mit 1,10 g (18,6 mmol) kondensiertem Trimethylamin, wobei das Produkt als farbloser Feststoff ausfällt. Nach 30 min wird es unter Stickstoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und bei 20 °C im Vakuum getrocknet. Der Stoff hält hartnäckig 15–20 Mol-% Diethylether fest (¹H-NMR in CD₃CN, Elementaranalyse). Die Entfernung des Ethers erfordert 72 h Erhitzen auf 60 °C im Vakuum (6–7 Pa), wobei geringfügige Zersetzung unter leichter Gelbfärbung nicht zu vermeiden ist. Ausbeute 6,38 g (91%). Schmp. 115 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 2,80$ (s, 9H, NCH_3); 2,85 (s, 6H, SCH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (377,70)

Ber. C 22,26 H 4,00 Cl 28,16 N 7,42 S 16,98,

Gef. C 21,81 H 4,05 Cl 29,35 N 7,44 S 16,08.

Basenäquivalent: Gef. 8,60 ml 0,1 N NaOH/mmol.

(4-Dimethylaminopyridinium)-dimesylaminid (**4**)

Man versetzt 3,46 g (20 mmol) Dimesylamin in 100 ml Aceton unter Rühren mit 2,44 g (20 mmol) DMAP in 20 ml Aceton. Das Onium-Salz scheidet sich als Festkörper aus. Nach 1 h Rühren wird es abfiltriert, mit wenig Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 5,01 g (85%). Gelbstichige Kristalle, Schmp. 147 °C; löslich in Dichlormethan, Acetonitril und Wasser, unlöslich in Diethylether und Petrolether.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 2,85$ (s, 6H, SCH_3); 3,12 (s, 6H, NCH_3); 6,75 (m, 2H, $J_{\alpha,\beta}$ 8,2 Hz, H_β); 7,96 (m, 2H, $J_{\alpha,\beta}$ 8,2 Hz, H_α).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (295,38)

Ber. C 36,60 H 5,80 N 14,23 S 21,71,

Gef. C 36,32 H 5,74 N 14,04 S 21,55.

Reaktion von Acetyl-dimesylamin mit Trimethylamin

In eine Lösung von 9,30 g (43 mmol) Acetyl-dimesylamin in 100 ml Dichlormethan wurde bei –25 °C unter kräftigem Rühren trockenes Trimethylamin geleitet, bis die gemäß Rk. (5) unter Rotfärbung der Lösung erfolgende Festkörper-Abscheidung beendet war. Der feinkristalline Feststoff wurde unter Stickstoff abfiltriert, dreimal mit je 50 ml Dichlormethan gewaschen und über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Trimethylammonium-dimesylaminid [9] identifiziert. Reinigung durch Umkristallisation aus Aceton/Wasser (5/1), Ausbeute 8,40 g (84%), farblose Kristalle, Schmp. 142 °C (Lit. [9]: Schmp. 143 °C). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 2,81$ (s, 9H, NCH_3), 2,90 (s, 6H, SCH_3).

Reaktion von Acetyl-dimesylamin mit Triethylamin

In eine Lösung von 12,9 g (60 mmol) Acetyl-dimesylamin in 80 ml Dichlormethan tropfte man bei –25 °C langsam und unter Rühren eine Lösung von 6,07 g (60 mmol) Triethylamin in 40 ml Dichlormethan. Die homogen bleibende Lösung verfärbte sich über Gelb nach Rotbraun. Nach 2 h Rühren wurde das Solvens abgezogen, der feste gelbe Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und das Triethylammonium-dimesylaminid durch Zugabe von Petrolether ausgefällt. Ausbeute 12,5 g (76%), farblose Kristalle, Schmp. 59–61 °C (Lit. [9]:

Schmp. 62 °C). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1,30$ (t, 9H, CCH_3), 2,93 (s, 6H, SCH_3), 3,13 (q, 6H, $-\text{CH}_2-$).

Reaktion von Mono- bzw. Dichloracetyl-dimesylamin mit Pyridin

Beim Zutropfen einer Lösung von 1,53 g (19,3 mmol) Pyridin in 10 ml Dichlormethan zu einer auf –55 °C abgekühlten Lösung von 4,83 g (19,3 mmol) Chloracetyl-dimesylamin in 150 ml Dichlormethan entstand unter Orangefärbung der Lösung ein farbloser Festkörper, der nach 3 h Rühren isoliert und als Pyridinium-dimesylaminid [9] identifiziert wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3,00$ (s, 6H, SCH_3), 7,80–8,85 (m, 5H, $\text{C}_{\text{pyr}}\text{H}$). Einengen des Filtrats ergab eine weitere Fraktion des Pyridinium-Salzes. Gesamtausbeute 4,45 g (93%).

Das gleiche Produkt entstand bei der entsprechenden Umsetzung (–55 °C, 3 h) von 1,46 g (18,4 mmol) Pyridin in 10 ml Dichlormethan mit 5,23 g (18,4 mmol) Dichloracetyl-dimesylamin in 150 ml Dichlormethan/Diethylether (1/1). Ausbeute 4,18 g (90%).

Reaktion von Mono- bzw. Dichloracetyl-dimesylamin mit DMAP

Langsames Zutropfen von 1,36 g (11,1 mmol) DMAP in 15 ml Dichlormethan zu 2,77 g (11,1 mmol) Chloracetyl-dimesylamin in 60 ml Dichlormethan/Diethylether (1/1) bei –50 °C bewirkte Gelbfärbung der Lösung und Abscheidung eines Festkörpers, der nach 1 h Rühren isoliert und als **4** identifiziert wurde (Schmp. und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit denen einer authentischen Probe).

Die analoge Umsetzung (–40 °C, 3 h) von 0,95 g (7,8 mmol) DMAP mit 2,23 g (7,8 mmol) Dichloracetyl-dimesylamin ergab ebenfalls **4** unter Dunkelrotfärbung der Lösung.

Essigsäure-phenylester aus **1a** und Phenol

Gemäß Rk. (7) gibt man 1,69 g (18 mmol) Phenol in 30 ml Tetrachlormethan bei 80 °C (Badtemp.) unter Rühren zu einer Suspension von 6,07 g (18 mmol) **1a** in 100 ml CCl_4 , rührt 16 h unter Rückflußsieden und weitere 48 h bei 20 °C. Der Feststoff wird abfiltriert, mit CCl_4 gewaschen, getrocknet und über Schmp. und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als **4** identifiziert. Ausbeute 5,12 g (96%). Nach Abziehen des Lösungsmittels aus dem Filtrat bleiben 2,39 g (Rohausbeute 98%) Essigsäure-phenylester zurück. Reinigung durch Destillation, Sdp. 194 °C (Lit. [18]: Sdp. 195,7 °C), Ausbeute 1,50 g (61%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,18$ (s, 3H, CH_3), 6,90–7,25 (m, 5H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$).

Trichloressigsäure-phenylester aus 1b und Phenol

Analog aus 0,95 g (10 mmol) Phenol und 4,41 g (10 mmol) **1b**. Ausbeute an **4**: 2,84 g (96%). Der Trichloressigsäure-phenylester wird über eine Vigreux-Kolonne destilliert, Ausbeute 1,70 g (71%); Sdp.₈ 110 °C (Lit. [19]; Sdp.₁₄ 122 °C); n_D^{20} 1,5251 (Lit. [19]; n_D^{20} 1,5233).

Essigsäure-4-nitrophenylester aus 1a und 4-Nitrophenol

Man versetzt eine Suspension von 2,09 g (6,2 mmol) **1a** in 50 ml Diethylether mit 0,86 g (6,2 mmol) 4-Nitrophenol in 20 ml Diethylether und rührt das Gemisch 20 h unter Rückfluß. Der gelbliche Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Ausbeute an **4**: 1,66 g (91%). Nach Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten Filtraten bleiben 1,02 g (Rohausbeute 91%) Essigsäure-4-nitrophenylester zurück. Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol, Ausbeute 0,87 g (77%), farblose Blättchen, Schmp. 80–81 °C (Lit. [18]; Schmp. 81–82 °C). ¹H-NMR (CD₃Cl): δ = 2,30 (s, 3H, CH₃), 7,19/8,17 (m, AA'XX', 4H, C_{ar}H).

Thioessigsäure-4-tolylester aus 1a und 4-Methylbenzenthioi

Analog aus 6,09 g (18 mmol) **1a** in 100 ml Diethylether und 2,24 g (18 mmol) *p*-Thiokresol in 30 ml Diethylether; Reaktionszeit 7 h unter Rückfluß, dann 10 h bei 20 °C. Ausbeute an **4**: 5,05 g (95%). Der Rohester wird über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute 2,05 g (69%); Sdp.₁₄ 122 °C (Lit. [20]; Sdp.₁₄ 121 °C). ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2,30 (s, 3H, C_{ar}CH₃), 2,35 (s, 3H, C_{al}CH₃), 7,05–7,35 (m, 4H, C_{ar}H).

N-Methyl-acetanilid aus 1a und N-Methylanilin

Analog aus 3,58 g (10,6 mmol) **1a** in 100 ml Diethylether und 1,14 g (10,6 mmol) N-Methylanilin in 10 ml Diethylether; Reaktionszeit 8 h unter Rückfluß, dann 8 h bei 20 °C. Ausbeute an **4**: 3,01 g (96%). Das Rohprodukt wird aus dem Filtrat durch Einengen isoliert und aus Diethylether umkristallisiert, Ausbeute 1,15 g (73%); farblose Tafeln, Schmp. 99 °C (Lit. [18]; Schmp. 102–104 °C). ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1,75 (s, 3H, CCH₃), 3,20 (s, 3H, NCH₃), 7,05–7,45 (m, 5H, C_{ar}H).

Wir danken Herrn Dr. D. Böhler, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, für die Aufnahme der FD-Massenspektren.

- [1] XII. Mitt.: A. Blaschette, F. Safari, K. Linoh und D. Koch, Z. Naturforsch. **43b**, 1495 (1988).
- [2] D. P. N. Satchell und R. S. Satchell, in S. Patai (Herausg.): The Chemistry of Acyl Halides, S. 103, Interscience Publ., London (1972).
- [3] G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen, Angew. Chem. **90**, 602 (1978) und dort zitierte Literatur.
- [4] A. Blaschette und F. Safari, Chem.-Ztg. **112**, 313 (1988).
- [5] A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [6] H. Staudinger und H. W. Klever, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 594 (1908).
- [7] W. T. Brady, H. G. Liddell und W. L. Vaughn, J. Org. Chem. **31**, 626 (1966).
- [8] A. G. Burton, R. D. Frampton, C. D. Johnson und A. R. Katritzky, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 **1972**, 1940.
- [9] A. Blaschette, E. Wieland, G. Seurig, D. Koch und F. Safari, Z. Anorg. Allg. Chem. **506**, 75 (1983).
- [10] A. Benninghoven (Herausg.): Ion Formation from Organic Solids, Series in Chemical Physics, Vol. 25, Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [11] W. V. Ligon, S. B. Dorn und J. A. King, Org. Mass Spectrom. **22**, 238 (1987).
- [12] R. Weiss und R. Roth, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1987**, 317.
- [13] H.-R. Schulten, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **32**, 97 (1979).
- [14] J. J. Zwinselman, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, K. H. Ott und F. W. Röllgen, Biomed. Mass Spectrom. **8**, 312 (1981).
- [15] K. H. Ott, F. W. Röllgen, J. J. Zwinselman und N. M. M. Nibbering, Angew. Chem. **93**, 96 (1981).
- [16] K. H. Ott, F. W. Röllgen, J. J. Zwinselman, R. H. Fokkens und N. M. M. Nibbering, Org. Mass. Spectrom. **15**, 419 (1980).
- [17] H.-R. Schulten und H. D. Beckey, Org. Mass Spectrom. **7**, 861 (1973).
- [18] R. C. Weast (Herausg.): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66. Aufl., CRC Press, Boca Raton, Fla. (1985/86).
- [19] I. Rosen und J. P. Stallings, J. Org. Chem. **24**, 1523 (1959).
- [20] K. Auwers und F. Arndt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 537 (1909).