Katalytische Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten^[1]

Von Franz Effenberger und Gerhard Eppe^[*]

Die Synthese von Arylketonen aus Aromaten mit Säurechloriden oder -anhydriden erfordert mindestens äquivalente Mengen an Friedel-Crafts-Katalysatoren^[2].

Besonders reaktionsfähige Aromaten wie Mesitylen oder Anisol lassen sich, obgleich in schlechten Ausbeuten, auch mit starken Brønsted-Säuren acylieren^[3]. Dagegen vermögen die aus Säurechloriden und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugänglichen Trifluormethansulfonsäure-carbonsäure-anhydride Aromaten ohne Zugabe eines Katalysators^[4] glatt zu acylieren, wobei die Sulfonsäure wieder freigesetzt wird. Eine durch Trifluormethansulfonsäure katalysierte Aromaten-Acylierung mit Acylchloriden erschien daher möglich.

Gibt man zu einem Gemisch aus Säurechlorid (1) und Aromat (2) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in katalytischen Mengen ($\approx 1\%$), so setzt je nach Reaktivität der Komponenten mehr oder weniger heftige Chlorwasserstoff-Entwicklung ein; bei der Reaktion entstehen die aromatischen Ketone (3)

(Tabelle 1). Carbonsäureanhydride setzen sich in vielen Fällen unter vergleichbaren Bedingungen um; die Ausbeuten liegen dabei nur wenig niedriger.

Als wirksame Acylierungsagentien sind intermediär gebildete Trifluormethansulfonsäure-carbonsäure-anhydride^[4] anzunehmen; es könnte aber auch durch Protonierung der $\text{C}=\text{O}$ -Funktion das Acylierungspotential der Säurechloride in ausreichendem Maße gesteigert werden. Wir haben daher die katalytische Wirksamkeit anderer starker Brønsted- und Lewis-Säuren untersucht. Wie Tabelle 2 zeigt, ist eine katalytische Acylierung von Aromaten prinzipiell auch mit anderen Säuren möglich, doch liegen die Ausbeuten dabei in präparativ wenig interessanten Größenordnungen. Perchlorsäure etwa hat eine mit Trifluormethansulfonsäure vergleichbare Säurestärke^[5], zeigt jedoch wesentlich geringere katalytische Wirkung. Dieser Befund stützt unsere Annahme, daß die intermediäre Bildung gemischter Anhydride für den kata-

[*] Prof. Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. G. Eppe
Institut für Organische Chemie der Universität
7000 Stuttgart, Azenbergstraße 14–18

Tabelle 1. Aromatische Ketone durch katalytische Friedel-Crafts-Acylierung.

Reaktionspartner		Bedingungen		Produkt	Ausb. (%)	o:p
(1), R	(2)	T (°C)	t (Std.)			
C ₆ H ₅	Benzol	80	8.5	Benzophenon	14	
C ₆ H ₅	Chlorbenzol	132	5	o- und p-Chlor-benzophenon	13	1:3
C ₆ H ₅	Toluol	110	48	o- und p-Methyl-benzophenon	85	1:2
C ₆ H ₅	p-Xylol	138	6	2,5-Dimethyl-benzophenon	82	
p-NO ₂ -C ₆ H ₄	Benzol	80	4	p-Nitro-benzophenon	82	
(CH ₃) ₃ C	Anisol	154	12	p-Anisyl-tert.-butyl-keton	54	
(CH ₃) ₂ CH	Anisol	154	0.2	p-Anisyl-iso-propyl-keton	46	

Tabelle 2. Katalytische Wirkung von Brønsted- und Lewis-Säuren auf die Acylierung von p-Xylol mit Benzoylchlorid.

Katalysator	Menge (%)	Bedingungen		Ausb. (%)
		T (°C)	t (Std.)	
CF ₃ SO ₃ H	1	138	6	82
FSO ₃ H	1	138	6	20
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₃ H	1	138	6	31
H ₂ SO ₄	1	138	6	28
HClO ₄	1	138	6	14
CF ₃ COOH	2.6	138	10	21
HPOF ₂	3.1	138	10	4
AlCl ₃	2	138	15	26
SnCl ₄	2	138	15	30

lytischen Einfluß der Trifluormethansulfonsäure entscheidend ist; eine abschließende Klärung dieser Frage ist aber noch nicht möglich.

2,5-Dimethyl-benzophenon:

42 g Benzoylchlorid und 95.5 g p-Xylol werden gemischt, mit 0.42 g Trifluormethansulfonsäure versetzt und 6 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mehrmals mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Man erhält 51.6 g (82%) 2,5-Dimethyl-benzophenon, K_p = 173–175°C/12 Torr. Zur Rückgewinnung des Katalysators werden die wäßrigen Phasen vereinigt, mit Bariumcarbonat neutralisiert und eingedampft.

Eingegangen am 16. Dezember 1971 [Z 579 b]

[1] Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [4]. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] Siehe G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Interscience, New York 1964, Bd. 3, S. 8 ff.

[3] a) F. Unger, Liebigs Ann. Chem. 504, 267 (1933); b) R. E. Foster, US-Pat. 2496786 (1950), E. I. du Pont de Nemours; Chem. Abstr. 44, 4930^b (1950); c) G. N. Dorofeenko, Zh. Obshch. Khim. 31, 994 (1961).

[4] F. Effenberger u. G. Eppe, Angew. Chem. 84, 294 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 4 (1972).

[5] Th. Gramsted, Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met. 19, 62 (1959); Chem. Abstr. 54, 12739 (1960).

der Umsetzung der funktionellen Gruppen möglichst einfach aus dem Reaktionsgemisch entfernen lassen. Vernetzte Polymere können durch Filtration leicht abgetrennt werden und lassen sich daher auch in großem Überschuß einsetzen; lineare Polymere eignen sich meistens nicht.