

Trifluormethansulfonsäure-carbonsäure-anhydride, hochwirksame Acylierungsmittel^[1]

Von Franz Effenberger und Gerhard Epple^[*]

Bei Solvolysereaktionen hat sich das Trifluormethansulfonat-Anion als die bislang beste Austrittsgruppe erwiesen^[2]. Bei Acylierungsreaktionen mit Säurederivaten dagegen läßt sich der Einfluß der Austrittsgruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht so eindeutig abschätzen, da je nach Substrat und Reaktionsbedingungen mehrere mechanistische Alternativen mit unterschiedlicher Abhängigkeit von der Austrittsgruppe gegeben sind^[3]. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, daß die – schon länger bekannten – gemischten Sulfonsäure-carbonsäure-anhydride ein höheres Acylierungspotential als Carbonsäureanhydride aufweisen^[4, 5]. Bei Trifluormethansulfonsäure-carbonsäure-anhydriden (3) ist daher eine weitere Steigerung der Reaktivität zu erwarten.

Die gemischten Anhydride (3) konnten wir durch Umsetzung des Silbersalzes (1) mit Carbonsäurechloriden darstellen (Methode A, Tabelle 1); in geringeren Ausbeuten entstehen sie auch bei der Einwirkung freier Trifluormethansulfonsäure auf die Säurechloride (2) (Methode B, Tabelle 1).

Während die Anhydride aromatischer Carbonsäuren [(3), R=Aryl] unzersetzt destillieren, sind die aliphati-

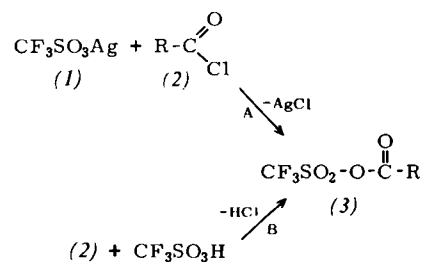


Tabelle 1. Anhydride (3) aus (2) mit (1) (Methode A) oder mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (Methode B).

R	Methode	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%) [a]
C_6H_5	A	98–101/11	90
<i>p</i> - NO_2 - C_6H_4	A	Fp = 40–53 °C	80
<i>p</i> - CH_3 - C_6H_4	A	62/0.3	94
<i>p</i> - Cl - C_6H_4	A	78/0.2	100
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	A	[b]	66
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$	A	54–58/0.1	36
C_6H_5	B	96–101/11	35
<i>p</i> - CH_3 - C_6H_4	B	57–60/0.1	39
<i>p</i> - Cl - C_6H_4	B	73–75/0.1	63

[a] Es sind jeweils Rohausbeuten angegeben. Aufgrund der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Anhydride (3) ergibt die Elementaranalyse häufig keine ganz exakten Werte. [b] Zersetzt sich bei der Destillation.

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

schen Vertreter (R=Alkyl) thermolabil und nur in einigen Fällen unzerstört destillierbar. Diese Instabilität läßt sich über ein Dissoziationsgleichgewicht der Anhydride (3) deuten: die hierbei gebildeten Acylium-Ionen (4) können im Falle aliphatischer Reste (R=CR₂R²) unter CO-Abspaltung zu Carbonium-Ionen (5) und/oder unter Deprotonierung zu Ketenen (6) weiterreagieren.

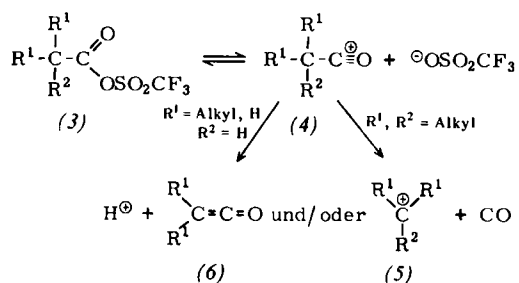


Tabelle 2. Acylierung von Aromaten mit den Anhydriden (3).

(3), R	Reaktionspartner Aromat	Bedingungen T (°C) t (Std.)	Produkt [b]	Ausb. (%)
C ₆ H ₅	Benzol	-20 5	Benzophenon	5
C ₆ H ₅	Benzol	+20 5	Benzophenon	52
C ₆ H ₅	Benzol	+60 5	Benzophenon	90
C ₆ H ₅	Anisol	+20 0.5	<i>p</i> -Methoxy-benzophenon	77
C ₆ H ₅	Chlorbenzol	+60 5	<i>p</i> -Chlor-benzophenon	67
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	Benzol	+80 1	<i>p</i> -Nitro-benzophenon	53
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	Anisol	+40 0.1	<i>p</i> -Nitro- <i>p</i> -methoxy-benzophenon	84
CH ₃	Anisol	-70 2 [a]	Acetophenon	66
(CH ₃) ₂ CH	Anisol	+40 3.5 [a]	Isopropyl-phenyl-keton	69

[a] Das Anhydrid (3) wurde in CH₂Cl₂ hergestellt und direkt in der Lösung mit dem Aromaten umgesetzt.

[b] Die erhaltenen Acylierungsprodukte wurden mit authentischen Präparaten verglichen.

Bei der Zersetzung einiger aliphatischer Anhydride haben wir Kohlenmonoxid quantitativ nachweisen können; das Auftreten von Ketenen konnten wir bisher nicht beobachten. Bei R=Aryl ist keine Ketenbildung mehr möglich; auch die Decarbonylierung ist wegen der Instabilität der entstehenden Phenyl-Kationen sehr unwahrscheinlich.

Die Anhydride (3) sind reaktiver als alle bislang bekannten Acylierungsmittel. Während Xylole sich mit normalen Sulfonsäure-carbonsäure-anhydriden auch bei 24-stündigem Erhitzen auf 100°C nicht umsetzen^[5], werden selbst wenig reaktionsfähige Aromaten wie Benzol durch die gemischten Anhydride (3) ohne Zusatz von Friedel-Crafts-Katalysatoren glatt acyliert (Tabelle 2). Die eingesetzte Trifluormethansulfonsäure kann in Form ihres Bariumsalzes praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.

Eingegangen am 16. Dezember 1971 [Z 579 a]

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

[2] a) R. L. Hansen, *J. Org. Chem.* 30, 4322 (1965); b) A. Streitwieser jr., C. L. Wilkins u. E. Kielmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1598 (1968); c) Tah Mun Su, W. F. Sliwinski u. P. v. R. Schleyer, *ibid.* 91, 5386 (1969).

[3] J. March: *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure.* McGraw-Hill, New York 1968, S. 413ff.

[4] a) A. Baroni, *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. Fis., Mat. Natur.* 17, 1081 (1933); b) C. G. Overberger u. E. Sarlo, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 2446 (1963); c) G. A. Olah u. S. J. Kuhn, *J. Org. Chem.* 27, 2667 (1962); d) H. Böhme u. K.-H. Meyer-Dulhever, *Liebigs Ann. Chem.* 688, 78 (1965); e) E. Sarlo u. T. Lanigan, *Org. Prepar. and Proced.* 1, 157 (1969).

[5] M. H. Karger u. Y. Mazur, *J. Org. Chem.* 36, 528, 532, 540 (1971).