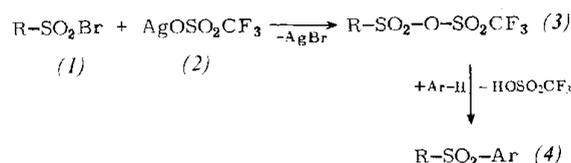


Darstellung und Reaktionen von Trifluormethansulfonsäure-sulfonsäure-anhydriden^{[1][**]}

Von Franz Effenberger und Klaus Huthmacher^[*]

Herrn Professor Hellmut Bredereck zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Rahmen von Untersuchungen über neue elektrophile Agentien haben wir über die Darstellung von Trifluormethansulfonsäure-carbonsäure-anhydriden und deren hohes Acylierungspotential berichtet^[2]. Es ist uns jetzt gelungen, aus Sulfonsäurebromiden (1) mit Silbertrifluormethansulfonat (2) die gemischten Anhydride (3) zu erhalten.



Als Reinsubstanzen sind die Anhydride (3) unbeständig, so daß keine exakten physikalischen Daten angegeben werden können. Ihre Struktur ist jedoch durch ¹H-NMR-Spektren und Umsetzungen mit Benzol-Derivaten zu Arylsulfonen (4) gesichert (Tabelle 1).

Tabelle 1. Darstellung von Trifluormethansulfonsäure-sulfonsäure-anhydriden (3) und Umsetzungen mit Arenen zu Sulfonen (4) [a].

Eingesetzte Verbindungen (1), R =		Erhaltene Verbindungen (4)		
Ar-H	-sulfon	Ausb. [%]	Fp [°C] [b]	
4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	Benzol	4-Nitrodiphenyl-	34	142-143
4-Cl-C ₆ H ₄ -	Benzol	4-Chlordiphenyl-	80	94
C ₆ H ₅ -	Benzol	Diphenyl-	90	126
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	Benzol	4-Methyldiphenyl-	98	126-127
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	<i>p</i> -Xylol	4-Tolyl-2,5-xylyl-	98	108
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	Toluol	Ditolyl- [c]	100	
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	Chlorbenzol	4-Chlor-4'-methyldiphenyl- [d]	80	123-124

[a] Die Anhydride (3) wurden aus (1) mit (2) in Nitromethan bei 0°C hergestellt und bei dieser Temperatur mit einem dreifachen Überschuß an Aren (Ar-H) umgesetzt. Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch über Eichmessungen bestimmt. Die präparativen Ausbeuten (s. Arbeitsvorschrift) sind nur wenig niedriger.

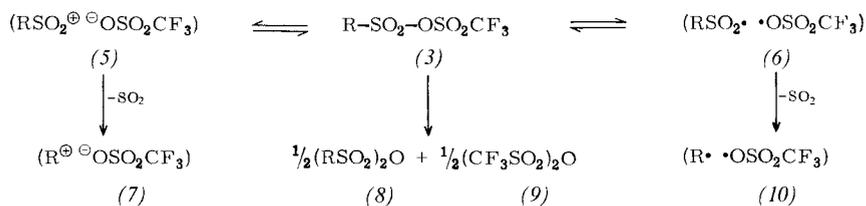
[b] Die Schmelzpunkte der Sulfone (4) stimmen mit den Literaturangaben überein. Mischschmelzpunkte mit authentischen Verbindungen zeigen keine Depression.

[c] Isomerenverteilung: 2,4':3,4':4,4' = 42:5:53.

[d] Wir konnten keine Isomeren nachweisen.

[*] Prof. Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. K. Huthmacher
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Das außerordentliche Sulfonylierungspotential der Anhydride (3) geht aus der Reaktion mit wenig reaktiven Arenen wie Chlorbenzol hervor, die noch bei 0°C mit hohen Ausbeuten sulfonyliert werden (s. Tabelle 1). Sulfonsäurehalogenide reagieren dagegen erst bei höherer Temperatur und Zugabe von Friedel-Crafts-Katalysatoren in guten Ausbeuten mit Arenen zu Sulfonen^[3].

Die Anhydride (3) sind thermolabil und setzen sich in Abwesenheit sulfonylierbarer Arene je nach Art des Restes R in unterschiedlicher Weise um.

Für R = Alkyl wird Heterolyse zu (5) und anschließende SO₂-Abspaltung zu (7) beobachtet, wobei die Zersetzung bei umso niedrigeren Temperaturen erfolgt, je stabiler die entstehenden Carbenium-Ionen sind. Radikale (10), die wahrscheinlich durch Homolyse über (6) und SO₂-Abspaltung gebildet werden, entstehen bevorzugt aus Polyalkyl- und Polyalkoxy-aren-sulfonsäure-Derivaten. Dismutierung zu (8) und (9) tritt bei den in Tabelle 1 angeführten Anhydriden (3) beim Erwärmen auf. Diese schon oberhalb 50°C eintretende Dismutierung ist auch der Grund dafür, daß die Anhydride (3) nicht über die weniger reaktiven Sulfonsäurechloride mit (2) darstellbar sind.

4-Methyl-diphenylsulfon (4), R = *p*-Tolyl, Ar = Phenyl

2.56 g (0.01 mol) (2) werden in 10 ml Nitromethan weitgehend gelöst und bei 0°C mit 2.35 g (0.01 mol) *p*-Toluolsulfonsäurebromid, gelöst in 10 ml Nitromethan, versetzt. Nach 30 min Rühren werden 2.34 g (0.03 mol) Benzol zugegeben. Man rührt weitere 30 min bei 0°C, versetzt anschließend mit 20 ml Chloroform, trennt vom ausgefallenen Silberbromid ab und wäscht die organische Phase mit Sodalösung und Wasser. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert; Ausbeute 2.15 g (93%); Fp = 126–127°C (127–128°C^[4]), Misch-Fp = 127°C.

Eingegangen am 10. April 1974 [Z 22]

[1] Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: F. Effenberger, H. Klenk u. P. L. Reiter, *Angew. Chem.* 85, 819 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 775 (1973).

[2] F. Effenberger u. G. Epple, *Angew. Chem.* 84, 294 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 300 (1972).

[3] F. R. Jensen u. G. Goldman in G. A. Olah: *Friedel-Crafts and Related Reactions*. Wiley, New York 1964, Bd. 3, S. 1319ff.; dort weitere Literaturhinweise.

[4] W. R. Gaythwaite, J. Kenyon u. H. Phillips, *J. Chem. Soc.* 1928, 2283.