

Darstellung und Reaktionen von Arylsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden¹⁾

Franz Effenberger* und Klaus Huthmacher²⁾

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart-80

Eingegangen am 29. Oktober 1975

Aus Silber-trifluormethansulfonat (2) und Arylsulfonylbromiden 5 entstehen Arylsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride 3, die ausgezeichnete Sulfonylierungsmittel sind. Die präparative Aromatsulfonylierung mit den Anhydriden gelingt bereits bei 0°C in Nitromethan in einem „Eintopfverfahren“, ausgehend von 2 und 5 ohne Isolierung von 3. Substrat- und Positionsselektivität von 3 sind mit denen der üblichen Sulfonylierungsagentien vergleichbar. – Die katalytische Aromatsulfonylierung mit Arylsulfonylhalogeniden in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure gelingt nur unter verschärften Reaktionsbedingungen in mäßiger Ausbeute. Hierbei sind die symmetrischen Arylsulfonsäureanhydride, die aus den intermediär anzunehmenden Anhydriden 3 durch Dismutierung entstehen, als eigentliche Sulfonylierungsagentien anzunehmen.

Preparation and Reactions of Arylsulfonic Trifluoromethanesulfonic Anhydrides¹⁾

Silver trifluoromethanesulfonate (2) reacts with the arylsulfonyl bromides 5 to yield arylsulfonic trifluoromethanesulfonic anhydrides 3, which are excellent sulfonylation agents. The preparative arene sulfonylation with the anhydrides is achieved even at 0°C in nitromethane, starting from 2 and 5 without isolation of 3. Both substrate and positional selectivities of 3 are comparable with those of the usual sulfonylation agents. – Catalytic arene sulfonylation with arylsulfonyl halides/trifluoromethanesulfonic acid requires more severe reaction conditions and gives only moderate yields of diarylsulfones. In this case the symmetric arylsulfonic anhydrides, formed by disproportionation of the intermediate anhydrides 3, can be assumed to be the sulfonylation agents.

Im Anschluß an frühere Arbeiten über Synthese und Reaktionen von Alkansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden³⁾ berichten wir in der vorliegenden Mitteilung über Arylsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride, deren Umsetzung mit Aromaten eine einfache Synthese von Diarylsulfonen darstellt⁴⁾. Das Reaktionsverhalten dieser gemischten Anhydride in Abhängigkeit von ihren Substituenten sowie die Möglichkeit katalytischer Aromatsulfonylierungen über intermediär gebildete Anhydride interessierte dabei besonders.

Analog der Synthese von Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden aus Carbonsäurechloriden und Silber-trifluormethansulfonat⁵⁾ versuchten wir zunächst, Arylsulfonylchloride entsprechend mit Silber-trifluormethansulfonat umzusetzen.

¹⁾ 15. Mitteil.: Zur elektrophilen Aromatensubstitution; 14. Mitteil.: H. Klenk, W.-D. Stohrer und F. Effenberger, Chem. Ber. 109, 777 (1976).

²⁾ Teil der Dissertation K. Huthmacher, Univ. Stuttgart 1974.

³⁾ K. Huthmacher, G. König und F. Effenberger, Chem. Ber. 108, 2947 (1975).

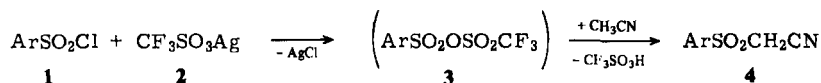
⁴⁾ F. Effenberger und K. Huthmacher, Angew. Chem. 86, 409 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 409 (1974).

⁵⁾ F. Effenberger und G. Epple, Angew. Chem. 84, 294 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 299 (1972).

Umsetzung von Arylsulfonylchloriden 1 mit Silber-trifluormethansulfonat (2) in Acetonitril

Arylsulfonylchloride 1 wurden mit Silber-trifluormethansulfonat (2) homogen in siedendem Acetonitril als Lösungsmittel umgesetzt (Tab. 1). Hierbei erfolgte mit *p*-Nitro- (1a) und *p*-Chlorbenzolsulfonylchlorid (1b) auch nach 8stdg. Erhitzen unter Rückfluß keine Reaktion, mit Benzol- (1c) und *p*-Toluolsulfonylchlorid (1d) erhielten wir zwar eine Abscheidung von Silberchlorid, konnten jedoch aus der Reaktionslösung neben Ausgangsprodukten nur Trifluormethansulfonsäure und Phenyl- (4a) bzw. *p*-Tolylsulfonylacetonitril (4b) isolieren. Mesitylsulfonylchlorid (1e) reagiert mit 2 in Acetonitril unter Bildung des Mesitylsulfonsäureanhydrids; *p*-Methoxybenzolsulfonylchlorid (1f) ergibt nur Polymerprodukte.

Die Bildung der Nitrile 4 kann nur über eine Sulfonylierung des Acetonitrils durch intermediär entstandenes Anhydrid 3 erfolgt sein; die entsprechenden Arylsulfonylchloride 1 bzw. symmetrischen Arylsulfonsäureanhydride reagieren unter diesen Bedingungen nicht mit Acetonitril. Die Möglichkeit der Dismutierung von 3 in symmetrische Arylsulfonsäureanhydride zeigt der Versuch mit Mesitylsulfonylchlorid (1e) (Tab. 1).



Tab. 1. Umsetzung von Arylsulfonylchloriden 1 mit Silber-trifluormethansulfonat (2) in absol. Acetonitril

1	Ar	Reaktions- Temp. (°C)	Zeit (h)	Reaktionsprodukt	Ausb. (%)	Schmp. (°C) (Lit.)	Silber- chlorid Ausb. (%)
a	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	80	8	keine Reaktion			
b	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	80	8	keine Reaktion			
c	C ₆ H ₅	80	3	Phenylsulfonyl- acetonitril (4a)	20	113 (114) ⁶⁾	ca. 23
d	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	70-80	5	Tosylacetonitril (4b)	37	146 (145-146) ⁶⁾	27
e	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	70	3	Mesitylsulfon- säureanhydrid	46	223 (225) ⁷⁾	49
f	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	50	1	Polymerprodukte		95-120	50

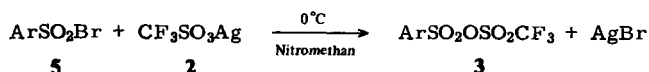
Umsetzung von Arylsulfonylbromiden 5 mit Silber-trifluormethansulfonat (2)

Die Arylsulfonylbromide 5 wurden nach i.c.⁸⁾ durch Reduktion der entsprechenden Arylsulfonylchloride 1 zu den Sulfinsäuren und anschließende Umsetzung mit Brom oder durch Umsetzung der entsprechenden Arylsulfonylhydrazide mit Brom dargestellt. Sie setzen sich infolge ihrer gegenüber den Arylsulfonylchloriden 1 erhöhten Reaktivität mit 2 bereits bei 0°C in Nitromethan als Lösungsmittel um. Hierbei scheidet sich Silberbromid quantitativ ab, während die gemischten Anhydride 3 in Lösung bleiben.

⁶⁾ J. Tröger und W. Hille, J. Prakt. Chem. 71, 225 und 226 (1905).

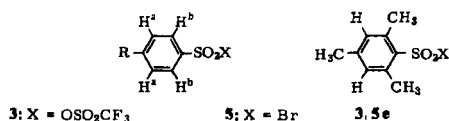
⁷⁾ V. O. Lukashevich, Dokl. Akad. Nauk SSSR 114, 1025 (1957) [C. A. 52, 3717i (1958)].

⁸⁾ L. M. Litrinenko, V. A. Dadali, V. A. Savelora und I. I. Krichevtsova, Zh. Obshch. Khim. 34, 3730 (1964) [C. A. 62, 6421a (1965)].



Der Versuch, die Anhydride **3** in Substanz durch vollkommene Entfernung des Nitromethans i. Vak. bei Raumtemperatur zu isolieren, führte zu einem bräunlichen hochviskosen Rückstand, der sich an der Luft rasch unter starker Nebelbildung und Schwarzfärbung zersetzte, so daß die Durchführung von Elementaranalysen nicht möglich war. In Lösung dagegen sind die Anhydride bei -10°C mehrere Tage haltbar, so daß ihre Struktur durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) sehr wahrscheinlich gemacht wird sowie durch Folgereaktionen mit Aromaten (s. unten) gesichert werden konnte.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ , ppm) (CH_3NO_2) der Arylsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **3** und der entsprechenden Arylsulfonylbromide **5**

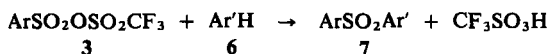


	R	H ^a	3 H ^b	CH ₃	H ^a	5 H ^b	CH ₃
a	NO ₂	7.95 (d)	7.69 (d)		8.05 (d)	7.78 (d)	
b	Cl	7.30 (d)	7.02 (d)		7.69 (d)	7.67 (d)	
c	H	7.54 (m, H ^a , H ^b)			7.89 (m, H ^a , H ^b)		
d	CH ₃	6.96 (d)	7.28 (d)	2.32 (s)	7.52 (d)	7.98 (d)	2.38 (s)
e		6.09 (s, H)			6.83 (s, H)		
			2.60 (s, <i>o</i> -CH ₃)			2.67 (s, <i>o</i> -CH ₃)	
			2.30 (s, <i>p</i> -CH ₃)			2.29 (s, <i>p</i> -CH ₃)	

Eine Reindarstellung zur Analyse gelang uns im Falle der Benzol-, *p*-Toluol- und Mesitylsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride (**3c–e**) in Frigen bei -40°C aus den entsprechenden Arylsulfonylbromiden mit **2**. Nach Beendigung der Reaktion und Abfiltrieren des ausgefallenen Silberbromids läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen, wobei sich das Frigen verflüchtigt und die Anhydride **3c–e** als farblose, hochviskose Öle zurückbleiben, die sofort analysiert werden müssen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der auf diesem Wege erhaltenen Anhydride **3c–e** stimmen mit den Spektren der in Nitromethan dargestellten Verbindungen überein, ebenso führen die Folgereaktionen mit Aromaten (s. unten) zu denselben Produkten.

Umsetzung der Arylsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **3** mit Aromaten

Die Anhydride **3** stellen ausgezeichnete Sulfonylierungsmittel dar. Sie setzen sich mit Aromaten innerhalb kurzer Zeit unter sehr milden Bedingungen nahezu quantitativ zu den entsprechenden Diarylsulfonen **7** um (Tab. 3).



Tab. 3. Diarylsulfone 7 aus a) Arylsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden 3 und Aromaten, b) Tosylperchlorat und Aromaten nach l. c. 9)

3 -sulfonsäuretrifluor- methansulfonsäure- anhydrid	Aromat	Reaktions- Temp. Zeit		Reaktions- Temp. Zeit		-sulfon 7	Ausb.		Schmp. (°C) (l.it.)
		nach a)	(h)	nach b)	(h)		nach a)	nach b)	
a	4-Nitrobenzol-	0°C	½	—	—	4-Nitrodiphenyl- (7a)	34	—	142–143 (143) ¹⁰⁾
b	4-Chlorbenzol-	0°C	½	—	—	4-Chlorodiphenyl- (7b)	80	—	94 (92–93) ¹¹⁾
c	Benzol-	0°C	½	—	—	Diphenyl- (7c)	90	—	126 (124) ¹²⁾
d	p-Toluol-	0°C	½	20°C	15	4-Methyldiphenyl- (7d)	98	70	126–127 (124–125) ¹²⁾
e	Mesitylen-	0°C	½	—	—	Mesityldiphenyl- (7e)	90	—	116 (116) ¹³⁾
d	p-Toluol-	0°C	1	20°C	15	Ditoly- (7f)	100 ^{a)}	80 ^{b)}	—
d	p-Toluol-	0°C	1	20°C	15	4-Chlor-4'-methyl- diphenyl- (7g)	80	63	123–124 (124) ⁹⁾
d	p-Toluol-	0°C	1	20°C	15	Mesityl-p-tolyl- (7h)	95	91	118 (119) ¹³⁾
d	p-Toluol-	0°C	1	—	—	p-Tolyl-2,5-xylyl- (7i)	98	—	108 (108–110) ¹⁴⁾

^{a)} Isomergemische (s. Tab. 5).

^{b)} Di-p-tolylsulfon⁹⁾.

⁹⁾ F. Klages und F. E. Malecki, Liebigs Ann. Chem. **691**, 15 (1961).

¹⁰⁾ F. Ullmann und G. Pasdermadjian, Ber. Deut. Chem. Ges. **34**, 1150 (1901).

¹¹⁾ E. Bergmann und M. Tschudinowsky, Ber. Deut. Chem. Ges. **65**, 461 (1932).

¹²⁾ H. Beckurtz und R. Otto, Ber. Deut. Chem. Ges. **11**, 2066 (1878).

¹³⁾ H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **433**, 344 (1923).

¹⁴⁾ H. Drews, S. Meyerson und E. K. Fields, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3871 (1961).

Aromatensulfonylierungen werden im allgemeinen mit Sulfonylhalogeniden bzw. Sulfonsäure-anhydriden unter Zusatz molarer Mengen Lewis-Säuren durchgeführt, wobei relativ hohe Reaktions-temperaturen erforderlich sind und die Ausbeuten an Sulfonen stark schwanken.

Das einzige mit den Anhydriden **3** vergleichbare Sulfonylierungsmittel ist das von Klages und Malecki⁹⁾ dargestellte Tosylperchlorat, das mit Aromaten schon bei Raumtemperatur reagiert, jedoch längere Reaktionszeiten erfordert und schlechtere Ausbeuten als vergleichbare Sulfonylierungen mit **3d** ergibt (Tab. 3).

Sulfonylierungen mit den Anhydriden **3** werden zweckmäßig in einem „Eintopfverfahren“ – ohne Isolierung der Verbindungen **3** – durchgeführt. Hierzu wird die aus Silbertrifluormethansulfonat (**2**) und Arylsulfonylbromid **5** in Nitromethan bei 0°C hergestellte Lösung des Anhydrids **3** ebenfalls bei 0°C mit dem Aromaten versetzt und nach $\frac{1}{2}$ –1 h Reaktionsdauer aufgearbeitet (Tab. 3, a).

Wie die Ergebnisse zeigen, ist die Aromatensulfonylierung mit den Anhydriden **3** substituentenabhängig. Anhydride mit elektronenabziehenden Substituenten in *p*-Stellung ergeben schlechtere, solche mit elektronenschiebenden Substituenten bessere Ausbeuten an Sulfonen.

Der beobachtete Substituenteneinfluss legt den Schluß nahe, daß in Analogie zu den Alkansulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden³⁾ die Heterolyse der Arylsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **3** zu Arylsulfonylium-Ionen geschwindigkeitsbestimmend ist.

Eine Variation der Substituenten der zu sulfonylierenden Aromaten beeinflußt erwartungsgemäß deren Reaktivität in Abhängigkeit von ihrer Nucleophilie. Dies zeigen die Umsetzungen von *p*-Toluolsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (**3d**) mit verschieden substituierten Aromaten (Tab. 3). Eine Sulfonylierung der schwächer nucleophilen Aromaten *p*-Dichlorbenzol, 1,3,5-Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Acetophenon und Benzophenon mit **3d** gelingt nicht. Im Vergleich zu Tosylperchlorat reagiert **3d** vor allem mit dem weniger reaktiven Benzol und Chlorbenzol wesentlich besser.

Interessant ist die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Ausbeute an Diarylsulfonen bei Variation der Reaktionsbedingungen des „Eintopfverfahrens“. Einmal stellen wir *p*-Toluolsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (**3d**) bei 0°C her und setzen es mit Benzol bei Temperaturen zwischen –25°C und +100°C um. Die erhaltenen Ausbeuten an 4-Methyldiphenylsulfon (**7d**) waren nahezu quantitativ und von der Umsetzungstemperatur unabhängig. Zum anderen wählten wir für Darstellung und Umsetzung des Anhydrids **3d** mit Benzol jeweils dieselbe Temperatur.

Hierbei erhielten wir bis zu einer Reaktionstemperatur von +40°C ebenfalls nahezu quantitative Ausbeuten an **7d**. Ab +40°C erfolgte eine stetige Abnahme der Ausbeuten an **7d** mit steigender Temperatur (Abb. 1). Die Bildung der Anhydride **3** erfolgt zwar auch bei höheren Temperaturen, was einmal die Versuche mit Acetonitril bei +80°C und zum anderen die Abscheidung von Silberbromid beweisen; ihre Folgereaktionen, wie z. B. Dismutierung oder Zersetzung, müssen jedoch offensichtlich schneller ablaufen als ihre Reaktion mit dem Aromaten.

Zur weiteren Charakterisierung der Anhydride **3** als neue Sulfonylierungsmittel haben wir noch ihre Substrat- und Positions-Selektivität untersucht.

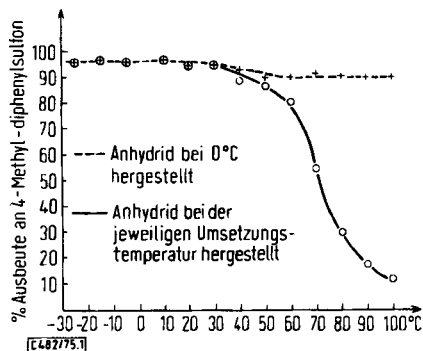


Abb. 1. Sulfonylierung von Benzol mit *p*-Toluolsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (3d) zu 4-Methyldiphenylsulfon (7d) in Abhängigkeit von der Temperatur.

--- Anhydrid bei 0°C hergestellt.
 — Anhydrid bei der jeweiligen Umsetzungstemperatur hergestellt

Zur Ermittlung der Substratelektivität wurde *p*-Toluolsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (3d) mit überschüssigem Benzol bzw. Toluol bei 0°C in Nitromethan umgesetzt, die Ausbeute an Diarylsulfon 7d, f in bestimmten Zeitabständen gaschromatographisch bestimmt und in Abb. 2 $\lg\left(\frac{a}{a-x}\right)$ gegen die Zeit (wobei a = Anfangskonzentration an 3d und x = Konzentration an 7 bedeuten) als Reaktion quasi-1. Ordnung aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden resultieren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo 1. Ordnung. Die aus $k_{\text{Toluol}}/k_{\text{Benzol}}$ ermittelte Substratelektivität von 15.6 für 3d ist etwas größer als die von anderen Sulfonylierungsmitteln (Tab. 4).

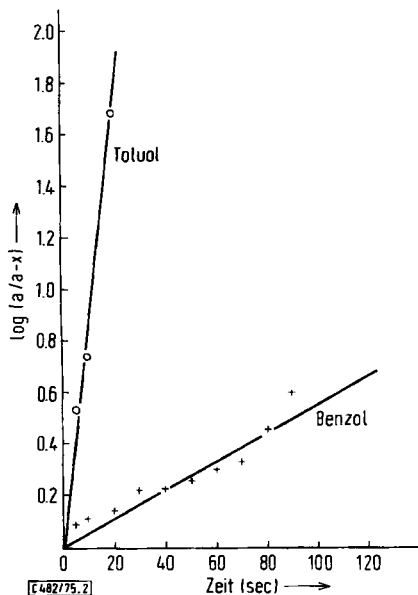


Abb. 2. Reaktionsgeschwindigkeitsdiagramm für die Sulfonylierung von Benzol und Toluol mit 3d bei 0°C in Nitromethan

Bezüglich der Positionselektivität der Anhydride 3 kamen wir zu folgenden Ergebnissen: Die Sulfonylierung von Chlorbenzol führt sowohl mit 3d als auch mit Tosylperchlorat unter vergleichbaren Bedingungen ausschließlich zu 4-Chlor-4-methyldiphenylsulfon (Tab. 3). Dagegen entstehen bei der Sulfonylierung von Toluol mit 3d sowie

mit Tosylperchlorat Isomerengemische. Die Isomerenverteilung bei der Umsetzung mit Tosylperchlorat führt nur zu *p,p'*- und *p,o'*-Isomeren und ist mit der bei der Reaktion von Tosylchlorid in Gegenwart verschiedener Friedel-Crafts-Katalysatoren gefundenen Isomerenverteilung vergleichbar. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen beschreiben Klages und Malecki⁹⁾ bei der Sulfonylierung von Toluol mit Tosylperchlorat als einziges Reaktionsprodukt das Di-*p*-tolylsulfon. Mit **3d** entsteht dagegen abweichend von den anderen Sulfonylierungsmitteln ein Isomerengemisch, das auch das *p,m'*-Isomere – wenn auch nur mit 5% – enthält.

Tab. 4. Geschwindigkeitsverhältnis $k_{\text{Toluol}}/k_{\text{Benzol}}$ bei der Sulfonylierung von Benzol und Toluol mit verschiedenen Sulfonylierungsmitteln

Sulfonylierungsagens	Lösungsmittel	Reakt.-Temp.	$k_{\text{Toluol}}/k_{\text{Benzol}}$	Lit.
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 3d	CH_3NO_2	0°C	15.6	
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}/\text{AlCl}_3$	CH_2Cl_2	0°C	8.6	15)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{Cl}/\text{AlCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	25°C	9.0	16)
$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{Cl}/\text{AlCl}_3$	CH_3NO_2	80°C	3.3	17)

Tab. 5. Isomerengemisch an Ditolylsulfon (**7f**) bei der Umsetzung von Toluol mit **3d** sowie nach l. c.¹⁸⁾ mit verschiedenen Sulfonylierungsagentien

3d	Isomerenverteilung (%) bei Sulfonylierung in Nitromethan mit						
	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{ClO}_4$		$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}$ bei 10°C			$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}^{\text{a)}$ bei 20°C	
bei 0°C	bei 10°C	+ AlCl ₃	+ SbCl ₅	+ TiCl ₄	+ FeCl ₃		
53	53.7	53.7	55.4	58.0	54.3	67.2	Di- <i>p</i> -tolylsulfon
5	–	–	–	–	–	–	<i>p</i> -Tolyl- <i>m</i> -tolylsulfon
42	46.3 ^{b)}	46.3	44.6	42.0	45.7	32.8 ^{c)}	<i>p</i> -Tolyl- <i>o</i> -tolylsulfon

a) In Methylenchlorid.

b) Bei Raumtemp.

c) Bei Raumtemp. in heterogener Phase.

Umsetzung von Arylsulfonylhalogeniden mit Aromaten in Gegenwart von Katalysatoren

In einer früheren Untersuchung⁵⁾ konnten wir zeigen, daß die Acylierung von Aromaten mit Carbonsäure-chloriden bei Zugabe katalytischer Mengen Trifluormethansulfonsäure möglich ist, wobei als Acylierungsmittel Trifluormethansulfonsäure-carbonsäure-anhydride angenommen werden¹⁹⁾. Wir versuchten eine Übertragung dieser Befunde auf die Aromatensulfonylierung. Bei dem Versuch, Sulfonylchloride mit einem Überschuß an Aromat

¹⁵⁾ M. Kobayashi, H. Minota und Y. Kohara, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 234 (1970) [C. A. 72, 89499b (1970)].

¹⁶⁾ F. R. Jensen und H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4038 (1958).

¹⁷⁾ G. A. Olah, S. Kobayashi und J. Nishimura, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 564 (1973).

¹⁸⁾ Y. Kohara, M. Kobayashi und H. Minato, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 520 (1970) [C. A. 73, 24624⁹ (1970)].

¹⁹⁾ F. Effenberger und G. Eppele, Angew. Chem. **84**, 295 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 300 (1972).

unter Zugabe von 1 bis 5 Mol-% Trifluormethansulfonsäure bei Raumtemperatur umzusetzen, erhielten wir keine Reaktion. Erst nach stärkerem Erhitzen mit überschüssigem Sulfonylchlorid erfolgte nach langer Reaktionsdauer in nur mäßiger Ausbeute eine Sulfonylierung (Tab. 6). Sulfonylbromide zeigten ein analoges Reaktionsverhalten. Vergleichende Umsetzungen mit Phosphorsäure, Aluminium- und Eisentrichlorid als Katalysator sind mit in der Tab. 6 aufgeführt.

Tab. 6. Sulfonylierung von Benzol und Xylol mit Arylsulfonylchloriden **1** in Gegenwart verschiedener Katalysatoren. Reaktionsdauer: 96 h, Reaktionstemperatur: 120°C

Sulfonylchlorid	Aromat	Ausbeuten an Diarylsulfon (%) in Gegenwart von			
		CF ₃ SO ₃ H	H ₃ PO ₄ (85proz.)	AlCl ₃	FeCl ₃
<i>p</i> -Nitrobenzol-sulfonylchlorid (1a)	Benzol	Zers.	Zers.	Zers.	10
	<i>p</i> -Xylol	Zers.	Zers.	Zers.	7
<i>p</i> -Chlorbenzol-sulfonylchlorid (1b)	Benzol	keine	31	1–5	71
	<i>p</i> -Xylol	Reaktion	70		69
Benzol-sulfonylchlorid (1c)	Benzol	40	1	80	85
	<i>p</i> -Xylol	45	10	92	86
<i>p</i> -Tosylchlorid (1d)	Benzol	77	keine	65	82
	<i>p</i> -Xylol	95	Reaktion	90	79

Aufgrund der erforderlichen drastischen Reaktionsbedingungen (96 h, 120°C) nehmen wir an, daß bei der Katalyse mit Trifluormethansulfonsäure als eigentliche Sulfonylierungsmittel die symmetrischen Sulfonsäureanhydride wirken, die bei erhöhter Temperatur durch Dismutierung aus intermediär gebildeten Anhydriden **3** entstehen können (s. oben). Parallelversuche mit *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid und Benzol bzw. Xylol führten unter vergleichbaren Bedingungen zu vergleichbaren Ausbeuten an Diarylsulfon.

Experimenteller Teil

Arylsulfonylbromide

Mesitylensulfonylbromid (**5e**): Zu der Aufschlammung von 21.4 g (100 mmol) Mesitylensulfonylhrazid²⁰⁾ in 250 ml Wasser läßt man bei Raumtemp. unter starkem Rühren 48.0 g (300 mmol) Brom zutropfen, rührt 30 min nach, saugt das Rohprodukt ab, nimmt es in Methylenchlorid auf, trocknet über Calciumchlorid, rotiert das Lösungsmittel wieder ab und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch (stationäre Phase Kieselgel, mobile Phase Cyclohexan), Ausb. 18.0 g (68%), Schmp. 85–86°C.

C₉H₁₁BrO₂S (263.2) Ber. C 41.08 H 4.21 Br 30.37 S 12.18

Gef. C 41.09 H 4.28 Br 30.50 S 12.33

Umsetzungen von Arylsulfonylchloriden mit Silber-trifluormethansulfonat (**2**) in absol. Acetonitril

Versuche mit p-Nitro- (**1a**) *und p-Chlorbenzolsulfonylchlorid* (**1b**): Zu jeweils 2.56 g (10 mmol) **2**²¹⁾ in 10 ml absol. Acetonitril gibt man eine Lösung von 10 mmol **1a**²²⁾ (2.21 g) bzw. **1b**²²⁾ (2.11 g) in 10 ml absol. Acetonitril, erhitzt 8 h zum Sieden und läßt erkalten. Es fällt kein Silberchlorid aus.

²⁰⁾ P. Grammaticakis, C. R. Acad. Sci., Ser. C **264**, 2067 (1967) [C. A. **67**, 108368y (1967)].

²¹⁾ R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. Chem. Soc. **1954**, 4231.

²²⁾ H. Meerwein, G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch und O. Steinfert, Chem. Ber. **90**, 841 (1957).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt jeweils keine Änderung gegenüber den Ausgangsprodukten **1a** bzw. **1b**. Aus den Lösungen wird Acetonitril abdestilliert, der Rückstand mit Methylenchlorid versetzt, wobei das Sulfonylchlorid in Lösung geht und **2** zurückbleibt. Ausb. jeweils 2,4 g. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids bleiben 2,1 g **1a**, Schmp. $78-79^\circ\text{C}$ (Lit.²²⁾ 80°C), bzw. 2,0 g **1b**, Schmp. 51°C (Lit.²²⁾ 53°C), zurück.

Versuch mit Benzolsulfonylchlorid (1c): Die Lösung von 5,13 g (20 mmol) **2** in 20 ml absol. Acetonitril wird mit einer Lösung von 3,53 g (20 mmol) **1c**²²⁾ in 10 ml absol. Acetonitril versetzt und 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fällt Silberchlorid aus – jedoch nicht quantitativ, auch nach 3 Tagen oder nach Zugeben von Chlorid-Ionen fällt immer wieder Silberchlorid aus; es wird abfiltriert, Ausb. 0,5 g. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CH_3CN) der Reaktionslösung zeigt die Bildung von Trifluormethansulfonsäure [$\delta = 7,9$ (m, arom. H) und 4,1 ppm (CH_2)]. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Äther ausgewaschen, noch vorhandene Ausgangsprodukte werden mit Wasser zersetzt. Der Filtrückstand wird mit siedendem Äthanol behandelt, es bleiben 0,15 g (5,2%) Silberchlorid zurück. Nach Einengen der Äthanol. Lösung erhält man 0,7 g Phenylsulfonylacetonitril (**4a**) (s. Tab. 1).

Versuch mit p-Tosylchlorid (1d): Zu der Lösung von 2,56 g (10 mmol) **2** in 10 ml absol. Acetonitril läßt man bei Raumtemp. eine Lösung von 1,9 g (10 mmol) **1d**²²⁾ in 10 ml absol. Acetonitril unter Rühren zutropfen, rührt dann 5 h bei $70-80^\circ\text{C}$ und filtriert nach dem Erkalten 0,39 g (27%) Silberchlorid ab. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung (CH_3CN): $\delta = 7,95$ (d, 2,6-H), 7,48 (d, 3,5-H), 2,4 (4- CH_3) und 4,05 ppm (1- CH_2) = Tosylacetonitril (**4b**). Die Reaktionslösung wird wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Man erhält kein Silberchlorid und 0,72 g **4b** (s. Tab. 1).

Versuch mit Mesitylsulfonylchlorid (1e): Zu der Lösung von 2,56 g (10 mmol) **2** in 10 ml absol. Acetonitril gibt man eine Lösung von 2,18 g (10 mmol) **1e**²³⁾ in 10 ml absol. Acetonitril, erhitzt 3 h auf 70°C , läßt über Nacht stehen, filtriert 0,7 g (49%) Silberchlorid ab, dampft das Filtrat im Rotationsverdampfer zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und kristallisiert den Filtrückstand mit 20 ml siedendem Äther um. Ausb. 0,8 g (46%) Mesitylsulfonsäureanhydrid (s. Tab. 1).

Versuch mit p-Methoxybenzolsulfonylchlorid (1f): Zu der Lösung von 1,28 g (5 mmol) **2** in 10 ml absol. Acetonitril gibt man eine Lösung von 1,03 g (5 mmol) **1f**²²⁾ in 10 ml absol. Acetonitril, erhitzt 1 h auf 50°C , läßt über Nacht stehen, filtriert 0,4 g (50%) Silberchlorid ab, engt das Filtrat zur Trockne ein und kocht den Rückstand mit Äther aus. Man erhält 0,48 g Polymerprodukt (s. Tab. 1).

Versuche zur Umsetzung von p-Toluolsulfonsäureanhydrid mit Acetonitril: Jeweils 3,2 g (10 mmol) p-Toluolsulfonsäureanhydrid in 20 ml absol. Acetonitril werden einmal 8 h, zum anderen zusammen mit 0,02 g Trifluormethansulfonsäure 10 h zum Sieden erhitzt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopisch konnte in keinem Fall die Bildung von Tosylacetonitril (**4b**) beobachtet werden.

Synthese von Arylsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden 3 aus Silber-trifluormethansulfonat (2) und Arylsulfonylbromiden 5 und Umsetzung mit Aromaten zu Diarylsulfonen 7

Allgemeines: a) *Synthese von 3:* 2,56 g (10 mmol) **2** werden in 10 ml absol. Nitromethan bei 0°C weitestgehend gelöst. Unter kräftigem Rühren läßt man bei 0°C langsam 10 mmol des entsprechenden **5** in 10 ml absol. Nitromethan zutropfen, rührt 30 min bei 0°C und saugt das ausgefallene Silberbromid über eine Vakuumfritte ab. Das gebildete **3** wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch im Filtrat nachgewiesen. Beim Einengen des Filtrats i. Hochvak. bei $0-10^\circ\text{C}$ bleibt ein braunes Öl zurück, das sich nach kurzer Zeit schwarz verfärbt.

²³⁾ Organikum, S. 293, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.

b) *Umsetzung von 3 mit Aromaten* (zu Tab. 3): Wie vorstehend beschrieben stellt man eine Lösung von **3** in Nitromethan her und gibt vor dem Abfiltrieren von Silberbromid bei 0°C 30 mmol Aromat zu, rührt weitere 30 min bis 1 h bei 0°C, versetzt mit 20 ml Chloroform, saugt das ausgefallene Silberbromid über eine Vakuumfritte ab und wäscht mit ca. 10 ml Chloroform nach. Das Filtrat wird einmal mit 10proz. wäbr. Natriumcarbonatlösung gewaschen und zweimal mit Wasser. Die über Calciumchlorid getrocknete organische Phase wird im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

g		Ausgangsprodukt		Aromat	Reaktionsprodukt	
		-sulfonylbromid	g		g	-sulfon
2.66	5a	<i>p</i> -Nitrobenzol- ⁸⁾	2.34	Benzol	0.89	7a
2.55	b	<i>p</i> -Chlorbenzol- ⁸⁾	2.34	Benzol	2.02	b
2.21	c	Benzol- ⁸⁾	2.34	Benzol	1.95	c
2.35	d	<i>p</i> -Toluol- ⁸⁾	2.34	Benzol	2.28	d
2.63	e	Mesitylen-	2.34	Benzol	2.35	e
2.35	d	<i>p</i> -Toluol-	2.76	Toluol	^{a)}	f
2.35	d	<i>p</i> -Toluol-	3.38	<i>p</i> -Chlorbenzol	^{a)}	g
2.35	d	<i>p</i> -Toluol-	3.60	Mesitylen	^{a)}	h
2.35	d	<i>p</i> -Toluol-	3.15	<i>p</i> -Xylol	^{a)}	i

^{a)} Ausbeute gaschromatographisch bestimmt, **7f** Isomerengemisch (s. Tab. 5).

c) *Umsetzung von *p*-Toluolsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (3d) mit verschiedenen Aromaten*: Die Suspension von 2.56 g (10 mmol) **2** in 5 ml absol. Nitromethan versetzt man bei 0°C mit 2.35 g (10 mmol) **5d** in 8 ml absol. Nitromethan, rührt 30 min bei 0°C, gibt 30 mmol des entsprechenden Aromaten zu und bestimmt nach 1 h die Ausbeute an **7** gaschromatographisch durch Vergleich mit bekannten Reinsubstanzen.

*Reindarstellung von Benzol- (3c), *p*-Toluol- (3d) und Mesitylensulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (3e)*

Allgemeines: Alle Arbeitsvorgänge müssen unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden. 0.02 mol Arylsulfonylbromid [= 4.42 g Benzolsulfonylbromid (**5c**), 4.70 g *p*-Toluolsulfonylbromid (**5d**) und 5.26 g Mesitylensulfonylbromid (**5e**)] und 20.5 g (0.08 mol) Silber-trifluormethansulfonat (**2**) werden in 50 ml Dichlordifluormethan (Frigen 12) 4 h bei -40°C gerührt, anschließend wird vom Ungelösten abfiltriert. Man läßt das klare Filtrat stehen, bis es sich auf Raumtemp. erwärmt hat, dabei verflüchtigt sich das Frigen, das Anhydrid **3** bleibt als farblose, hochviskose Flüssigkeit zurück, die sich rasch dunkel färbt. Nach kurzem Evakuieren an der Hochvakuumpumpe erhält man:

4.6 g (79%) **3c**

C₇H₅F₃O₅S₂ (290.2) Ber. C 28.96 H 1.74 S 22.10 Gef. C 29.29 H 2.14 S 22.30

2.18 g (36%) **3d**

C₈H₇F₃O₅S₂ (304.3) Ber. C 31.58 H 2.32 S 21.07 Gef. C 32.03 H 2.77 S 20.56

5.08 g (76%) **3e**

C₁₀H₁₁F₃O₅S₂ (332.3) Ber. C 36.14 H 3.34 S 19.30 Gef. C 35.87 H 3.39 S 18.70

*Sulfonylierung von Benzol mit *p*-Toluolsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (3d) zu 4-Methylphenylsulfon (7d) in Abhängigkeit von der Temperatur* (zu Abb. 1)

1. Wie vorstehend unter a) beschrieben, wird **3d** bei 0°C dargestellt. Man bringt die Reaktionslösung nach Abfiltrieren von Silberbromid auf die Reaktionstemperatur, versetzt sie mit erwärmten 2.34 g (30 mmol) Benzol und bestimmt die Ausbeute an **7d** nach 1 h Reaktionsdauer gaschromatographisch (mit *m*-Dinitrobenzol als innerem Standard).

2. **3d** wird bei der entsprechenden Reaktionstemperatur dargestellt und mit 2.34 g (30 mmol) Benzol versetzt. Nach 1 h Reaktionsdauer wird die Ausb. an **7d**, wie unter 1. beschrieben, bestimmt.

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Sulfonylierung von Benzol und Toluol mit p-Toluolsulfonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (3d) in Nitromethan bei 0°C (zu Abb. 2)

3d wird bei 0°C in absol. Nitromethan hergestellt und mit Benzol oder Toluol, wie unter b) beschrieben, umgesetzt. Die Ausb. an 4-Methyldiphenylsulfon (**7d**) bzw. an Ditolylsulfon (**7f**) wird nach bestimmten Zeitabständen jeweils gaschromatographisch bestimmt.

a = Anfangskonzentration an **3d** = 10 mmol, x = jeweilige Disulfonkonzentration

Ausb. an 7d (%)	nach s	$\lg \frac{a}{a-x}$	Ausb. an 7f (%)	nach s	$\lg \frac{a}{a-x}$
18.5	5	0.0896	71	5	0.5378
21.3	10	0.1038	82	10	0.7451
28.4	20	0.1446	98	20	1.6990
40.5	30	0.2253	100	30	—
41.7	40	0.2317			
44.0	50	0.2524			
50.5	60	0.3054			
58.0	70	0.3766			
65.0	80	0.4564			
75.0	90	0.6021			

*Sulfonylierung von Benzol und p-Xylol mit p-Nitrobenzol- (**1a**), p-Chlorbenzol- (**1b**), Benzol- (**1c**) und p-Toluolsulfonylchlorid (**1d**) in Gegenwart von a) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, b) 85proz. H_3PO_4 , c) subl. AlCl_3 , d) wasserfreiem FeCl_3 als Katalysatoren zu Diarylsulfonen **7** (zu Tab. 6): 110 mmol Arylsulfonylchlorid (= 24.37 g **1a**, 32.21 g **1b**, 19.42 g **1c** und 20.97 g **1d**) werden mit 100 mmol Aromat (= 7.8 g Benzol und 10.6 g Xylol) unter Zusatz von 2 Mol-% Katalysator 96 h auf 120°C erhitzt, anschlie-*

1	Aromat	Ausb. an 7 in Gegenwart von								-sulfon	Schmp. (°C) (Lit.)
		a)		b)		c)		d)			
		g	%	g	%	g	%	g	%		
1a	Benzol	Zers.		Zers.		Zers.		2.63	10	4-Nitro-diphenyl- (7a)	Tab. 3
a	p-Xylol	Zers.		Zers.		Zers.		—	7	—	
b	Benzol	—		6.55	31	0.25	1	15.0	71	4-Chlor-diphenyl- (7b)	Tab. 3
b	p-Xylol	—		19.7	70	0.28	1	19.9	69	4-Chlorphenyl-2,5-xylyl- (7k)	102 ^{a)}
c	Benzol	8.75	40	0.2	1	17.5	80	18.6	85	Diphenyl- (7c)	Tab. 3
c	p-Xylol	11.0	45	2.45	10	22.4	92	21.0	86	Phenyl-2,5-xylyl- (7l)	109–111 (111–112) ²⁴⁾
d	Benzol	18.15	77	—		15.2	65	19.1	82	4-Methyl-diphenyl- (7d)	Tab. 3
d	p-Xylol	24.8	95	—		23.4	90	20.6	79	p-Tolyl-2,5-xylyl- (7i)	107–109 (108–110) ²⁴⁾

^{a)} $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClO}_2\text{S}$ (280.8) Ber. C 59.89 H 4.67 Cl 12.63 S 11.41
Gef. C 60.03 H 4.84 Cl 12.88 S 11.56

²⁴⁾ G. Holt und B. Pagdin, J. Chem. Soc. 1960, 2508.

Bend mit 50 ml 1 N NaOH gekocht und mit 50 ml Wasser zweimal gewaschen. Überschüssiger Aromat und eventuell noch vorhandenes Arylsulfonylchlorid werden abdestilliert, der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert.

Sulfonylierung von Benzol und p-Xylol mit p-Toluolsulfonsäureanhydrid: 3.59 g (11 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid werden mit 0.78 g (10 mmol) Benzol bzw. 1.06 g (10 mmol) *p*-Xylol 96 h auf 120°C erhitzt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 1.64 g (70%) 4-Methyl-diphenylsulfon (7d), Schmp. und Misch-Schmp. 126–127°C bzw. 2.3 g (88%) *p*-Tolyl-2,5-xylyl-sulfon (7i), Schmp. und Misch-Schmp. 108°C.

[482/75]