

Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride als hochwirksame Acylierungsmittel. – Perfluoralkansulfonsäure-katalysierte Aromatenacylierungen¹⁾

Franz Effenberger*, Erich Sohn^{2a)} und Gerhard Eppe^{2b)}

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

Eingegangen am 14. Juli 1982

Aren- und Alkancarbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **2** bzw. **5** sind starke Acylierungsagentien, die auch mit wenig reaktiven Aromaten, ohne Zusatz von Friedel-Crafts-Katalysatoren, Arylketone **3** bzw. **6** ergeben. Eine mit guten Ausbeuten verlaufende Aromatenacylierung mit Carbonsäurechloriden und *katalytischen* Mengen Perfluoralkansulfonsäure wird beschrieben. Die katalytische Wirksamkeit anderer starker Brønsted-Säuren unter vergleichbaren Bedingungen ist wesentlich schwächer.

Carboxylic Trifluoromethanesulfonic Anhydrides as Highly Effective Acylation Agents. – Perfluoroalkanesulfonic Acid Catalyzed Acylation of Arenes¹⁾

Arene- and alkanecarboxylic trifluoromethanesulfonic anhydrides **2** and **5** are highly effective acylation agents, which react without Friedel-Crafts catalysts even with deactivated aromatics to yield aryl ketones **3** and **6**, respectively. Acylation of arenes with carbonyl chlorides **4** and *catalytic* amounts of perfluoroalkanesulfonic acid gives ketones **3** and **6**, resp., in good yields. Under similar conditions other strong Brønsted acids show a considerably smaller degree of catalytic effect.

Die Aromatenacylierung erfordert Acylierungsmittel mit hohem elektrophilem Potential, so daß akzeptable Ausbeuten im allgemeinen nur durch Zugabe mindestens äquimolarer Mengen an Friedel-Crafts-Katalysatoren zu den Acylierungsmitteln (Carbonsäurehalogenide, -anhydride) erzielt werden³⁾. Die in neuerer Zeit dargestellten Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride erwiesen sich für die Aromatenacylierung auch ohne Zusatz von Katalysatoren als ausreichend reaktiv^{4,5,6)}.

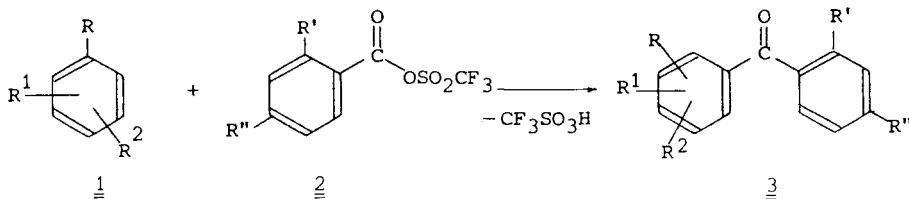
In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ haben wir über die Darstellung von Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden und deren Tendenz zur Dissoziation in Acylium-Ionen berichtet; in der vorliegenden Arbeit beschreiben wir ihre Anwendung bei der Aromatenacylierung.

Aryl-*p*-toluolsulfonate bzw. -methansulfonate wurden in ihrem Acylierungsvermögen gegenüber Aromaten, ohne Zugabe von Friedel-Crafts-Katalysatoren, schon untersucht⁷⁾. Reaktive Aromaten wie Anisol, Methoxynaphthaline, Mesitylen oder Thiophen ergaben dabei in befriedigenden Ausbeuten Ketone^{7a)}, während Xylole, Toluol, Naphthalin oder Benzol auch unter energiereichen Reaktionsbedingungen (24 h bei 100 °C) keine Acylierungsprodukte lieferten^{7b)}.

Die überragende Austrittstendenz des Trifluormethansulfonat-Ions^{5,8)} geht einmal mehr aus diesem unterschiedlichen Verhalten der Carbonsäure-sulfonsäure-anhydride hervor. Die Acylierungspotentiale von Anhydriden aus Carbonsäuren mit Dihalogenphosphorsäuren sind noch am ehesten mit dem der Acyl-triflate vergleichbar⁹⁾.

Diarylketone **3** aus Aromaten **1** und Benzoesäure-trifluormethansulfonsäureanhydriden (Benzoyl-triflaten) **2**

Benzoyl-triflate **2** sind aus Benzoylchloriden zugänglich¹⁾ und können als isolierte Verbindungen mit Aromaten **1** zu Diarylketonen **3** umgesetzt werden (Tab. 1).



Tab. 1. Diarylketone **3** aus Aromaten **1** und Benzoyl-triflaten **2** in **1** als Lösungsmittel

Nr.	1	2	Reakt.-		R	Keton 3 (s. Formel)					Ausb. %
			zeit h	temp. °C		R ¹	R ²	R'	R''		
1	1a	2a	2	20	3a	H	H	H	H	H	26
2	1a	2a	6	20	3a						46
3	1a	2a	24	20	3a						78
4	1a	2a	46	20	3a						87
5	1a	2a	4	60	3a						88
6	1b	2a	0.1	20	3b	2(3,4)-Me	H	H	H	H	71
7	1b	2a	0.5	20	3b						94
8	1b	2a	1	20	3b						97
9	1b	2a ^{a)}	1	20	3b						87
10	1b	2a ^{b)}	0.5	20	3b						86
11	1b	2a	0.5	-20	3b						28
12	1b	2a	0.5	60	3b						97
13	1b	2a ^{c)}	1	20	3b						87
14	1b	2a ^{d)}	1	20	3b						87
15	1c	2a	2	20	3c	2-Me	5-Me	H	H	H	93
16	1d	2a	2	20	3d	2-Me	4(6)-Me	H	H	H	94
17	1e	2a	2	20	3e	2-Me	4-Me	6-Me	H	H	96
18	1f	2a	2	20	3f	2(4)-MeO	H	H	H	H	99
19	1g	2a	6	20	3g	2(3,4)-Cl	H	H	H	H	6
20	1g	2a	4	120	3g						97
21	1h	2a	20	120	3h	2-Cl	5-Cl	H	H	H	25
22	1a	2b	6	20	3a ¹⁾	H	H	H	H	Me	40
23	1a	2e	6	20	3a ²⁾	H	H	H	H	Cl	55
24	1a	2f	6	20	3a ³⁾	H	H	H	H	NO ₂	97
25	1a	2d	6	20	3a ⁴⁾	H	H	H	Me	H	52
26	1a	2c	6	20	3a ⁵⁾	H	H	H	Me	Me	42

^{a)} **2a** aus Silber-trifluormethansulfonat und Benzoylchlorid (**4a**) dargestellt und in situ mit **1b** umgesetzt. – ^{b)} Unter Zugabe von Trifluormethansulfonsäure. – ^{c)} **2a** aus Silber-trifluormethansulfonat und **4a** in Dichlormethan dargestellt und in situ mit **1b** umgesetzt. – ^{d)} **2a** in Dichlormethan vorgelegt und **1b** zuge tropft.

Die Reindarstellung bzw. Isolierung der Anhydride **2** ist für die Aromatenacylierung nicht unbedingt erforderlich; der Aromat **1** kann auch direkt dem in situ hergestellten Anhydrid **2** zugesetzt und die Reaktion in der angegebenen Weise durchgeführt werden. Die in Tab. 1 aufgeführten Ausbeuten an Diarylketonen **3** zeigen die erwartete Ab-

hängigkeit von der Reaktivität der eingesetzten Aromaten **1**; durch Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden in nahezu allen Fällen sehr hohe Ausbeuten an **3** erzielt.

Untersuchungen zur Isomerenverteilung bei der Acylierung von Toluol (**1b**) mit Benzoyl-triflat (**2a**) bei 20 °C und Reaktionszeiten zwischen 5 min und 1 h führten stets zu Isomerenmischungen, die 17–18% *ortho*-, 1% *meta*- und 81–82% *para*-Tolyl-phenyl-keton (**3b**) enthielten (s. Tab. 7). Demgegenüber führt z. B. die Friedel-Crafts-Acylierung von Toluol mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 25 °C zu einem Isomerenmisch an **3b** mit 9.3% *ortho*-, 1.45% *meta*- und 89.3% *para*-Tolyl-phenyl-keton (**3b**)¹⁰.

Umsetzungen von Toluol (**1b**) mit **2a** bei 20 °C unter Zugabe von Trifluormethansulfonsäure (20%) in überschüssigem Toluol bzw. von **1b** mit **2a** in Dichlormethan als Lösungsmittel führten bei vergleichbar hohen Ausbeuten zu einer nur geringen Erhöhung des *para*- auf Kosten des *ortho*-Anteils im Isomerenmisch **3b** (Tab. 7). Bei –20 °C wurde eine vergleichbare Isomerenverteilung erhalten mit allerdings nur 28% Ausb. (Tab. 7), während bei erhöhter Temperatur (60 °C) ein erhöhter *ortho*-Anteil an **3b** bei nahezu quantitativer Ausbeute resultierte.

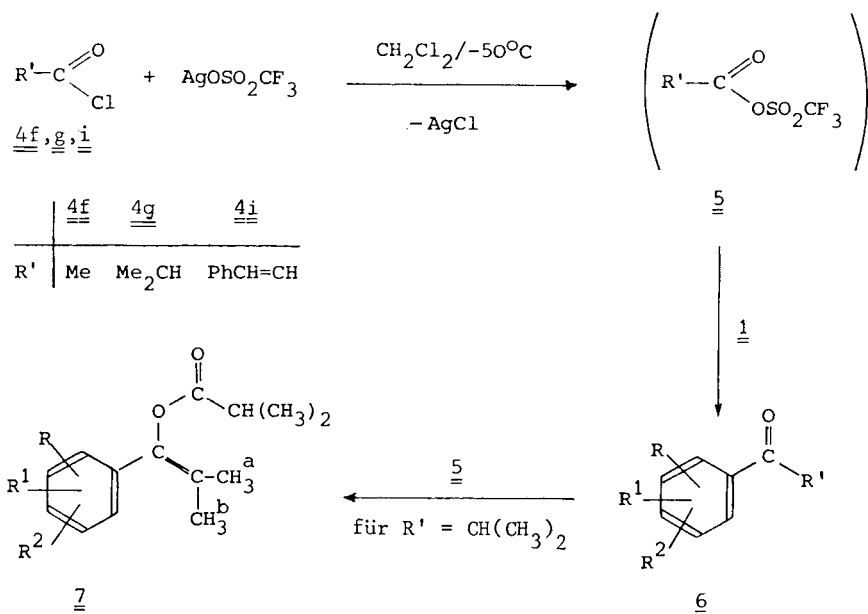
Bei den unter vergleichenden Bedingungen (6 h bei 20 °C) durchgeführten Acylierungen von Benzol (**1a**) mit den Benzoyl-triflaten **2a–f** (s. Tab. 1) findet man eine Zunahme der Ausbeuten an Diarylketonen **3** in folgender Reihe der eingesetzten Acylierungsagentien:

4-Methylbenzoyl- < 2,4-Dimethylbenzoyl- < Benzoyl- < 2-Methylbenzoyl- < 4-Chlorbenzoyl- < 4-Nitrobenzoyl-triflat

Für diese Reaktivitätsabstufung sind zwei gegenläufige Effekte verantwortlich zu machen. Die Dissoziationstendenz in Acylium-Ionen einerseits sowie die Elektrophilie der reagierenden Spezies andererseits in Abhängigkeit von den Substituenten. Die Dissoziationstendenz der Benzoyl-triflate **2** muß aufgrund früherer Arbeiten¹ in der Reihenfolge 4-Nitro- < 4-Chlor- < 4-H- < 4-Methyl- < 2-Methyl- < 2,4-Dimethylbenzoyl-triflat zunehmen. Die Elektrophilie sowohl der dissoziierten als auch der nicht dissoziierten Form der Benzoyl-triflate **2** muß jedoch in dieser Reihenfolge abnehmen. Da das eigentliche Acylierungsagens in keinem Fall bekannt ist, kann man aus der erhaltenen Reaktivitätsabstufung vermuten, daß entweder unterschiedliche Acylierungsmittel oder aber gleiche Acylierungsmittel in unterschiedlicher Konzentration für die erhaltenen Ketonausbeuten verantwortlich sind. In einer späteren Arbeit soll detaillierter auf dieses mechanistische Problem der Acylierung eingegangen werden.

Alkyl-aryl-ketone **6** aus Aromaten **1** und Alkancarbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden **5**

Die Anhydride **5** lassen sich aus aliphatischen Carbonsäurechloriden **4** mit Silber-trifluormethansulfonat in Dichlormethan bei –50 °C in quantitativer Ausbeute darstellen^{1,4}. Wegen ihrer Thermolabilität – bedingt durch CO- bzw. Protonen-Abspaltung bei der Dissoziation dieser Verbindungen in Acylium-Ionen^{1,4} – haben wir sie stets nur in situ mit den Aromaten **1** umgesetzt. Neben den entsprechenden Alkyl-arylketonen **6** entstanden im Falle der Umsetzungen mit Isobuttersäure-trifluormethan-



sulfonsäure-anhydrid (5, R' = (CH₃)₂CH) außerdem noch durch weitere Acylierung der Ketone bzw. deren tautomerer Enole 1-Acyloxy-1-arylethylene 7.

Die in Tab. 2 aufgeführten Ergebnisse zeigen wiederum die Abhängigkeit der Acylierung von der Reaktivität der Edukte; eine weitere Optimierung der Ketonausbeuten durch Variation der Reaktionsbedingungen war nicht möglich.

Diaryl- 3 und Alkyl-aryl-ketone 6 aus Aromaten und Carbonsäurederivaten 4 mit katalytischen Mengen Perfluoralkansulfonsäure¹¹⁾

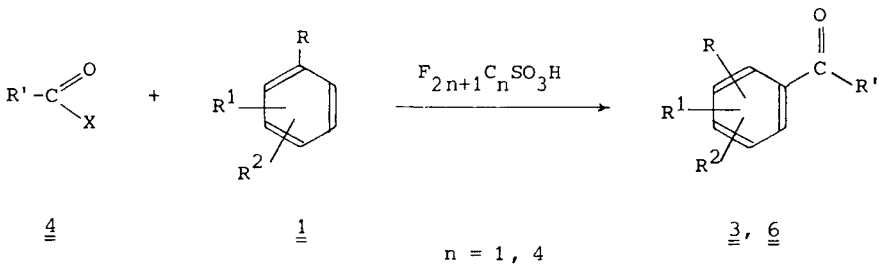
Die in der Literatur beschriebenen Aromatenacylierungen in Gegenwart von Brønsted-Säuren³⁾ erfolgen in der Regel mit einem großen Überschuß an Brønsted-Säure – häufig auch mit der Brønsted-Säure selbst als Lösungsmittel. Mit katalytischen Mengen Brønsted-Säure (< 10 mol-%) lassen sich nur reaktive Aromaten (wie Anisol, Furan, Thiophen, Methoxynaphthalin) in guten Ausbeuten acylieren, während weniger reaktive Verbindungen (wie Toluol, *m*-Xylol, Naphthalin) nur minimale Ausbeuten an Ketonen ergeben¹²⁾. Des weiteren eignen sich für Aromatenacylierungen auch die beim Einbringen von Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten in Supersäuren entstehenden Gemische aus protonierten Säuren, gemischten Anhydriden und Acylium-Ionen¹³⁾. In einer neueren Arbeit wurde über eine mit besseren Ausbeuten verlaufende heterogene Säurekatalyse (mit Nafion-H) bei Aromatenacylierungen berichtet¹⁴⁾.

Nachdem bei den oben beschriebenen Aromatenacylierungen mit den Acyl-triflaten 2 bzw. 5 Trifluormethansulfonsäure freigesetzt wird und die Verbindungen 2 bzw. 5 auch aus Carbonsäurechloriden 4 und Trifluormethansulfonsäure dargestellt werden können¹⁾, erschien eine durch Trifluormethansulfonsäure katalysierte Aromatenacylierung mit Carbonsäurechloriden 4 möglich.

Tab. 2. Alkyl-aryl-ketone **6** und Propenyl-isobutyrate **7** aus aliphatischen Carbonsäurechloriden **4**, Silber-trifluormethansulfonat und Aromaten **1** in Dichlormethan als Lösungsmittel bei -40°C

Nr.	4	1	h	6	R	R ¹	R ²	R'	Ausb. %	Produkte 7	R	R ¹	R ²	Ausb. %
1	4f	1a	2,5	6a	H	H	H	Me	Spuren					
2	4f	1b	2,5	6b	2(4)-Me	H	H	Me	38					
3	4f	1c	20	6c	2-Me	5-Me	H	Me	35					
4	4f	1d	16	6d	2-Me	4-Me	H	Me	68					
5	4f	1e	8	6e	2-Me	4-Me	6-Me	Me	77					
6	4f	1f	2,5	6f	2(4)-MeO	H	H	Me	79					
7	4g	1c	2,5	6c ¹	2-Me	5-Me	H	Me ₂ CH	3	7c	2-Me	5-Me	H	48
8	4g	1c	2,5a)	6c ¹					31	7c				10
9	4g	1c	2,5b)	6c ¹					6	7c				10
10	4g	1c	2,5c)	6c ¹					17	7c				18
11	4g	1d	2,5	6d ¹	2-Me	4-Me	H	Me ₂ CH	40	7d	2-Me	4-Me	H	48
12	4g	1e	2,5	6e ¹	2-Me	4-Me	6-Me	Me ₂ CH	61	7e	2-Me	4-Me	6-Me	21
13	4g	1f	2,5	6f ¹	4-MeO	H	H	Me ₂ CH	71	7f	4-MeO	H	H	Spuren
14	4i	1c	2,5	6c ²	2-Me	5-Me	H	PhCH=CH	71					
15	4i	1e	2,5	6e ²	2-Me	4-Me	6-Me	PhCH=CH	89					
16	4i	1f	2,5	6f ²	2(4)-MeO	H	H	PhCH=CH	97					

a) Nach Methode B (s. exp. Teil). — b) Nach Methode C (s. exp. Teil). — c) Nach Methode D (s. exp. Teil).



X = Cl, OCOC₆H₅, OH

Beim Zugeben katalytischer Mengen (5%) Trifluormethansulfonsäure zu Gemischen aus Benzol (**1a**) und den Benzoylchloriden **4a–d** erfolgte eine charakteristische Farbvertiefung unter leichter HCl-Entwicklung. Nach Erhitzen unter Rückfluß und Aufarbeiten konnten die in Tab. 3 aufgeführten Diarylketone **3** isoliert werden. Die Umsetzungen von Benzol mit Benzoylchlorid (**4a**) unter vergleichenden Bedingungen zeigten, daß eine Verlängerung der Reaktionszeit keine Ausbeuteverbesserung ergibt – obwohl noch unverbrauchte Trifluormethansulfonsäure im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden konnte, daß jedoch eine Erhöhung der Säurekonzentration auf das Doppelte (10%) zu 90% Diphenylketon (**3a**) führt. Unter analogen Bedingungen gelang auch die Acylierung von Benzol mit Benzoesäureanhydrid (**4e**), allerdings nur in geringer Ausbeute.

Tab. 3. Diarylketone **3** aus Benzol (**1a**) und Carbonsäurederivaten **4** in Gegenwart von 1.0 mmol Trifluormethansulfonsäure in Benzol als Lösungsmittel nach 100 h Sieden unter Rückfluß bei 80°C

Nr.	4	X	Keton 3 (s. obige Formel)					Ausb. %
			R	R ¹	R ²	R'		
1	4a	Cl	3a	H	H	H	C ₆ H ₅	53
2	4a ^{a)}	Cl	3a					90
3	4b	Cl	3a ¹	H	H	H	4-MeC ₆ H ₄	34
4	4c	Cl	3a ²	H	H	H	4-ClC ₆ H ₄	52
5	4d	Cl	3a ³	H	H	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	87
6	4e ^{b)}	OCOC ₆ H ₅	3a					26

^{a)} In Gegenwart von 2.0 mmol Trifluormethansulfonsäure. – ^{b)}140 h Sieden.

Bei den höher siedenden Aromaten **1** verwendeten wir Nonafluorbutansulfonsäure als Katalysator, die den Vorteil geringerer Flüchtigkeit besitzt. Die Ketone **3** bzw. **6** entstehen dabei ebenfalls in guten Ausbeuten (Tab. 4 und 5), wobei die erzielten Ausbeuten die erwartete Abhängigkeit von der Reaktivität der Reaktionspartner zeigten.

Die als Katalysatoren verwendeten Perfluoralkansulfonsäuren lassen sich auf einfache Weise (durch Ausfällen als Kaliumsalz und anschließendes Freisetzen mit Schwefelsäure) fast quantitativ zurückgewinnen, worin ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens zu sehen ist.

Tab. 4. Diarylketone 3 aus Aromaten 1 und Carbonsäurederivaten 4 in Gegenwart von 1.0 mmol Nonafluorbutansulfonsäure in 1 als Lösungsmittel

Nr.	1	4	X	Reaktionszeit h	temp. °C	R	R ¹	R ²	R'	Ausb. %
1	1g	4a	Cl	5	132	3g	H	H	C ₆ H ₅	25
2	1g	4a	Cl	15	132	3g				53
3	1g	4a	Cl	30	132	3g				81
4	1g	4a	Cl	48	132	3g				94
5	1g	4a	Cl	20	132a)	3g				96
6	1g	4a	Cl	20	132b)	3g ¹				9
7	1g	4b	Cl	20	132	3g ¹	H	H	4-MeC ₆ H ₄	31
8	1g	4b	Cl	70	132	3g ¹				51
9	1g	4b	Cl	110	132	3g ¹				49
10	1g	4c	Cl	20	132	3g ²	H	H	4-ClC ₆ H ₄	40
11	1g	4c	Cl	48	132	3g ²				95
12	1g	4d	Cl	20	132	3g ³	H	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	80
13	1g	4d	Cl	48	132	3g ³				90
14	1g	4e	OCOPh	20	132	3g				26
15	1b	4a	Cl	24	110	3b	H	H	C ₆ H ₅	98
16	1b	4b	Cl	24	110	3b ¹	H	H	4-MeC ₆ H ₄	95
17	1b	4c	Cl	24	110	3b ²	H	H	4-ClC ₆ H ₄	90
18	1b	4d	Cl	24	110	3b ³	H	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	96
19	1c	4a	Cl	5	138	3c	5-Me	H	C ₆ H ₅	91
20	1c	4b	Cl	5	138	3c ¹	5-Me	H	4-MeC ₆ H ₄	90
21	1c	4c	Cl	5	138	3c ²	5-Me	H	4-ClC ₆ H ₄	97
22	1c	4d	Cl	5	138	3c ³	5-Me	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	96
23	1c	4e	OCOPh	5	138	3c				93
24	1c	4l	OH	20	138	3c				14

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	1	4	X	Reaktionszeit h	temp. °C	R	Keton 3 (Formel auf S. 1200) R ¹	R ²	R'	Ausb. %
25	1d	4a	Cl	3	138	2-Me	4(6)Me	H	C ₆ H ₅	95
26	1d	4b	Cl	3	138	2-Me	4(6)Me	H	4-MeC ₆ H ₄	96
27	1d	4c	Cl	3	138	2-Me	4(6)Me	H	4-ClC ₆ H ₄	99
28	1d	4d	Cl	3	138	2-Me	4(6)Me	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	97
29	1e	4a	Cl	2	165	2-Me	4-Me	6-Me	C ₆ H ₅	98
30	1e	4b	Cl	2	165	2-Me	4-Me	6-Me	4-MeC ₆ H ₄	99
31	1e	4c	Cl	2	165	2-Me	4-Me	6-Me	4-ClC ₆ H ₄	96
32	1e	4d	Cl	2	165	2-Me	4-Me	6-Me	4-NO ₂ C ₆ H ₄	96
33	1e	4m	Cl	2	165	2-Me	4-Me	6-Me	2(3,4)-MeOC ₆ H ₄	89
34	1f	4a	Cl	1	155	2(4)MeO	H	H	C ₆ H ₅	93
35	1f	4b	Cl	1	155	2(4)MeO	H	H	4-MeC ₆ H ₄	93
36	1f	4c	Cl	1	155	2(4)MeO	H	H	4-ClC ₆ H ₄	95
37	1f	4d	Cl	1	155	2(4)MeO	H	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	88
38	1f	4m	Cl	1	155	2(4)MeO	H	H	4-MeOC ₆ H ₄	96

a) Mit 2.0 mmol Nonafluorbutansulfonsäure. — b) Mit 0.4 mmol Nonafluorbutansulfonsäure.

Tab. 5. Alkyl-aryl-ketone 6 aus Aromaten 1 und aliphatischen Acylchloriden 4 mit 1.0 mmol Nonafluorbutansulfonsäure in 1 als Lösungsmittel

Nr.	1	4	Reaktionszeit h	temp. °C	6	R	R ¹	R ²	R'	Ausb. %
1	1e	4f	1	165	6e	2-Me	4-Me	6-Me	Me	52 ^{a)}
2	1f	4f	1/2	155	6f	4-MeO	H	H	Me	35
3	1f	4g	1/2	155	6f ¹	4-MeO	H	H	Me ₂ CH	84
4	1f	4h	2	155	6f ⁴	4-MeO	H	H	Me ₃ C	60

a) Außerdem 6% 1,1-Dimesitylethen.

Die Isomerenverteilung ist i. allg. unabhängig von Reaktionsbedingungen wie Zeit, Temperatur und einer Nonafluorbutansulfonsäure-Konzentration von 5 bzw. 10%. Lediglich eine Verringerung der Säurekonzentration auf 2% führt zu einer Verschiebung zu Gunsten des *ortho*-Anteils (s. Umsetzung von **1g** mit **4a**, Tab. 11).

Eine Isomerisierung beobachteten wir bei den aufgeführten Reaktionsbedingungen nur bei der Umsetzung von Mesitylen (**1e**) mit 4-Methoxybenzoylchlorid (**4m**); offensichtlich erfolgen Isomerisierungen nur bei Diarylketonen mit starken Donorsubstituenten bei gleichzeitiger sterischer Hinderung¹⁵⁾.

Am Beispiel der Umsetzung von *p*-Xylol mit Benzoylchlorid haben wir unter vergleichbaren Bedingungen die Wirksamkeit anderer Brønsted-Säuren als Acylierungskatalysatoren untersucht.

Tab. 6. Benzoylierung von *p*-Xylol (**1c**) mit Benzoylchlorid (**4a**) in Gegenwart von 1.0 mmol Brønsted-Säuren zu Phenyl-2,5-xylyl-keton (**3c**)

Brønsted-Säure	Reaktionszeit h	Ausb. an 3c (%)
Trifluormethansulfonsäure	6	82
Nonafluorbutansulfonsäure	6	81
Perfluoroctansulfonsäure	6	80
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	6	31
Schwefelsäure	6	28
Fluorsulfonsäure	6	20
Perchlorsäure	6	14
Trifluoressigsäure ^{a)}	10	21
Difluorophosphorsäure ^{b)}	10	4

a) 2.6 mmol. – b) 3.1 mmol.

Hierbei zeigte sich, daß die Aromatenacylierung prinzipiell auch mit anderen starken Säuren möglich ist, wobei allerdings wesentlich geringere Ausbeuten resultieren (Tab. 6), so daß eine präparative Anwendung dieser Säuren als Katalysatoren wenig sinnvoll ist. Obwohl die Säurestärken von Trifluormethansulfonsäure und Perchlorsäure vergleichbar groß sind¹⁶⁾, zeigt Perchlorsäure im Gegensatz zur Trifluormethansulfonsäure nur eine geringe katalytische Wirksamkeit bei Acylierungen. Dieser Befund stützt unsere Annahme, daß nicht die Protonierung der Carbonylfunktion des Acylchlorids, sondern die intermediäre Bildung der gemischten Anhydride entscheidend für den katalytischen Einfluß der Perfluoralkansulfonsäuren ist.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit. Für präparative Mitarbeit danken wir Fräulein cand. chem. *E. Braun*.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer T 60 bzw. EM 360 der Fa. Varian sowie WP 80 bzw. HX 90E der Fa. Bruker; δ (ppm), bezogen auf TMS als int. Standard.

Gaschromatographie: a) Geräte 5700 A und 5710 A der Fa. Hewlett-Packard mit Flammenionisationsdetektor (FID). Integriertoren: Varian Aerograph 477 und Spectra-Physics „Minigrator“.

Trägergas 30 ml/min Reinstickstoff. Glassäule 2.3 m × 2 mm, Phase OV 17/10% auf Chromosorb W. Temperaturprogramm 100–300°C, 16°/min, dann 8 min bei 300°C.

b) Carlo Erba Fractovap GI mit FID, Integrator: Spectra-Physics „Minigrator“. Trägergas 0.7 bar Helium. Säule: Kapillare, 20 m, Phase SE 52. Temperaturprogramm 50–250°C, 5°/min, dann 20 min bei 250°C.

Präparative Gaschromatographie: Dr. Hupe, Apparatebau Karlsruhe, Modell HPG 402. Glassäule 4 m, Phase SE 52, 10% auf Chromosorb P. Temperaturprogramm 200–240°C, 4°/min. Trägergas 0.6 atü Stickstoff.

Die Bestimmung der *prozentualen Isomerenverteilung* erfolgte gaschromatographisch (Fehlergrenze ± 1%). In Vergleichsmessungen ergaben eingewogene Isomerenmischungen der unabhängig dargestellten isomeren Verbindungen 2(3,4)-Chlorphenyl-phenyl-ke-ton (**3g**) und 2(3,4)-Tolyl-phenyl-ke-ton (**3b**) gaschromatographisch übereinstimmende Isomerenverteilungen.

Allgemeines: Alle Acylierungsreaktionen müssen unter extremem Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden. Es wurde ein Rundkolben mit Rückflußkühler, Trockenrohr (Siccapent, Fa. Merck) und Magnetrührer verwendet. Die Apparatur wurde mindestens 4 h bei 120°C im Trockenschrank ausgeheizt.

Tab. 7. Diarylketone **3** aus 10 ml Aromaten **1** und 5.0 mmol Benzoyl-triflat **2** (zu Tab. 1)

Nr.	1	2	g	3	Ausb. g	% Isomerenverteilung (FID-%)	
1	1a	2a	1.27	3a	0.24		
2	1a	2a	1.27	3a	0.42		
3	1a	2a	1.27	3a	0.71		
4	1a	2a	1.27	3a	0.79		
5	1a	2a	1.27	3a	0.80		
6	1b	2a	1.27	3b	0.76	2:3:4-Tolyl-	17:1:82
7	1b	2a	1.27	3b	0.92	2:3:4-Tolyl-	18:1:81
8	1b	2a	1.27	3b	0.95	2:3:4-Tolyl-	18:1:81
9	1b	2a^{a)}	1.27	3b	0.85	2:3:4-Tolyl-	17:1:82
10	1b	2a^{b)}	1.27	3b	0.84	2:3:4-Tolyl-	15:1:84
11	1b	2a	1.27	3b	0.27	2:3:4-Tolyl-	14:1:85
12	1b	2a	1.27	3b	0.95	2:3:4-Tolyl-	20:1:79
13	1b	2a^{c)}	1.27	3b	1.71	2:3:4-Tolyl-	15:1:84
14	1b	2a^{d)}	1.27	3b	1.71	2:3:4-Tolyl-	15:1:84
15	1c	2a	1.27	3c	0.98		
16	1d	2a	1.27	3d	0.99	2,6:2,4-Xylyl-	4:96
17	1e	2a	1.27	3e	1.08		
18	1f	2a	1.27	3f	1.05	2:4-Methoxyphenyl-	5:95
19	1g	2a	1.27	3g	0.07	2:3:4-Chlorphenyl-	6:0:94
20	1g	2a	1.27	3g	1.05	2:3:4-Chlorphenyl-	11:1:88
21	1h	2a	1.27	3h	0.32		
22	1a	2b	1.34	3a¹⁾	0.39		
23	1a	2e	1.44	3a²⁾	0.59		
24	1a	2f	1.50	3a³⁾	1.10		
25	1a	2d	1.34	3a⁴⁾	0.51		
26	1a	2c	1.41	3a⁵⁾	0.44		

^{a)} **2a** aus 1.28 g (5.0 mmol) Silber-trifluormethansulfonat und 0.7 g (5.0 mmol) Benzoylchlorid (**4a**) dargestellt und in situ mit 10 ml **1b** umgesetzt. – ^{b)} Unter Zugabe von 0.15 g (1.0 mmol) Tri-fluormethansulfonsäure. – ^{c)} **2a** aus 2.57 g (10.0 mmol) Silber-trifluormethansulfonat und 1.4 g (10.0 mmol) **4a** in 20 ml Dichlormethan dargestellt und in situ mit 1 ml (9.35 mmol) **1b** umgesetzt. – ^{d)} **2a** in 20 ml Dichlormethan vorgelegt und 1 ml (9.35 mmol) **1b** zugetropft.

Diarylketone 3 aus Aromaten 1 und Arencarbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden (Benzoyl-triflaten) 2 (Tabb. 1 und 7): Man gibt zu 5.0 mmol **2** 10 ml Aromat **1**, rührt bei der angegebenen Temp. die angegebene Zeit (s. Tab. 1), gießt danach das Reaktionsgemisch bei Raumtemp. zu 20 ml 2 N KOH, rührt 6 h kräftig, verdünnt mit 50 ml Ether, trennt die organische Phase ab und engt sie nach Waschen mit 20 ml Wasser im Rotationsverdampfer i. Wasserstrahlvak. ein. Der Rückstand wird – in wenig Ether gelöst – über eine Kieselgelsäule filtriert und nach Eluieren mit 50 ml Ether sowie Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer gaschromatographisch und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert.

Alkyl-aryl-ketone 6 aus Aromaten 1 und Alkancarbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden 5 (in-situ-Reaktion) (Tabb. 2 und 8)

Methode A: Man tropft zu 2.83 g (11.0 mmol) Silber-trifluormethansulfonat in 5 ml Dichlormethan bei -50°C innerhalb 40–50 min unter kräftigem Rühren 10.0 mmol Säurechlorid **4** in 5 ml Dichlormethan, rührt 15 h bei -50°C , tropft dann bei -40°C die Lösung des Aromaten **1** (5 ml in 5 ml Dichlormethan) innerhalb 40 min zu, rührt die angegebene Zeit bei -40°C , bricht die Reaktion durch Zugabe von 1 ml mit Natriumchlorid gesättigtem wäbr. Methanol ab und läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren innerhalb 2 h auf Raumtemp. erwärmen. Nach Abfiltrieren von Silberchlorid gibt man zum Filtrat 10 ml 2 N KOH, schüttelt mit 200 ml Ether aus und arbeitet nach Waschen mit 30 ml Wasser wie vorstehend beschrieben auf.

Im Falle der Umsetzung von *p*-Xylol (**1e**) mit Isobutyrylchlorid (**4g**) außerdem

Methode B: Analog A, jedoch läßt man nach der Reaktion bei -40°C zuerst auf Raumtemp. erwärmen, bricht dann erst die Reaktion wie bei A ab und arbeitet analog auf.

Methode C: Die Lösung des nach A dargestellten Isobuttersäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrids (**5g**) in Dichlormethan wird aus einem auf -40°C gekühlten Tropftrichter zu der auf -40°C gehaltenen Lösung von 5 ml **1c** in 5 ml Dichlormethan getropft, dann wird wie unter A weiterverfahren.

Tab. 8. Alkyl-aryl-ketone **6** aus 10.0 mmol aliphatischen Carbonsäurechloriden **4**, 2.83 g (11.0 mmol) Silber-trifluormethansulfonat und 5 ml Aromaten **1** in 15 ml Dichlormethan bei -40°C (zu Tab. 2)

Nr.	1	4	g	Methode	6	Produkte		Ausb. g
						Ausb. g	Gemisch 6 + 7	
1	1a	4f	0.68	A	6a	Spur	–	
2	1b	4f	0.68	A	6b ^{a)}	0.52	–	
3	1c	4f	0.68	A	6c	0.53	–	
4	1d	4f	0.68	A	6d	1.02	–	
5	1e	4f	0.68	A	6e	1.26	–	
6	1f	4f	0.68	A	6f ^{b)}	1.19	–	
7	1c	4g	1.06	A	6c ¹		6c ¹ + 7c	0.64
8	1c	4g	1.06	B	6c ¹		6c ¹ + 7c	0.68
9	1c	4g	1.06	C	6c ¹		6c ¹ + 7c	0.24
10	1c	4g	1.06	D	6c ¹		6c ¹ + 7c	0.51
11	1d	4g	1.06	A	6d ¹		6d ¹ + 7d	1.30
12	1e	4g	1.06	A	6e ¹		6e ¹ + 7e	2.42
13	1f	4g	1.06	A	6f ¹	1.26	–	
14	1c	4i	1.66	A	6c ²	1.68	–	
15	1e	4i	1.66	A	6e ²	2.23	–	
16	1f	4i	1.66	A	6ff ^{2 c)}	2.30	–	

Isomerenverteilung: ^{a)} 2:4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 = 3:97$. – ^{b)} 2:4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 = 3:97$. – ^{c)} 2:4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 = 4:96$.

Methode D: Analog C, jedoch wird das Anhydrid bei +10°C zu 10 ml **1c** getropft.

Die in Tab. 2 aufgeführten Produktverteilungen wurden gaschromatographisch und ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt, die Ausbeuten an **6** und **7** wurden aus dem isolierten und ausgewogenen Reaktionsgemisch an **6** und **7** berechnet.

Zur Identifizierung wurden die 1-Acyloxy-1-arylethylene **7c** und **d** aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Destillation i. Vak., **7e** durch präparative Gaschromatographie isoliert.

2-Methylpropansäure-[1-(2,5-dimethylphenyl)-2-methyl-1-propenylester] (**7c**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (6H, CH(CH₃)₂), 2.59 (1H, CH(CH₃)₂), 1.57 (3H, =C(CH₃)₂), 1.73 (3H, =C(CH₃)₂), 2.29 (3H, 2-CH₃C₆H₃ und 3H, 5-CH₃C₆H₃), 7.0–7.2 (3H, Aromaten-H).

C₁₆H₂₂O₂ (246.3) Ber. C 78.01 H 9.00 Gef. C 77.85 H 8.98

7d: Gef. C 77.88 H 9.01

2-Methylpropansäure-[1-(2,4-dimethylphenyl)-2-methyl-1-propenylester] (**7d**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.16 (6H, CH(CH₃)₂), 2.57 (1H, CH(CH₃)₂), 1.55 (3H, =C(CH₃)₂), 1.72 (3H, =C(CH₃)₂), 2.30 (3H, 2-CH₃C₆H₃ und 3H, 4-CH₃C₆H₃), 6.9–7.35 (3H, Aromaten-H).

2-Methylpropansäure-[2-methyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1-propenylester] (**7e**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 (6H, CH(CH₃)₂), 2.4 (1H, CH(CH₃)₂), 1.49 (3H, =C(CH₃)₂), 1.73 (3H, =C(CH₃)₂), 2.30 (6H, 2,6-(CH₃)₂C₆H₂), 2.25 (3H, 4-CH₃C₆H₂), 6.84 (2H, Aromaten-H).

C₁₇H₂₄O₂ (260.4) Ber. C 78.42 H 9.29 Gef. C 78.32 H 9.31

Alkyl-aryl-ketone 6 und Diaryl-ketone 3 aus Carbonsäurederivaten 4 und Aromaten 1 unter Perfluoralkansulfonsäure-Katalyse (Tabb. 3–5 und 9–11): Die Umsetzungen reagieren empfindlich auf die Geschwindigkeit der HCl-Entfernung. Die angegebenen Ausbeuten wurden stets bei der angegebenen Badtemp. unter kräftigem Rühren und Sieden des Reaktionsgemisches er-

Tab. 9. Diarylketone **3a** aus 15.62 g (200.0 mmol) Benzol (**1a**) und 20.0 mmol Carbonsäurederivaten **4** in Gegenwart von 0.15 g (1.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure nach 100 h Sieden unter Rückfluß bei 80°C (Badtemp. 160°C) (zu Tab. 3)

Nr.	4	g	Keton	Ausb. (g)
1	4a	2.81	3a	1.93
2	4a ^{a)}	2.81	3a	3.28
3	4b	3.09	3a ¹	1.34
4	4c	3.50	3a ²	2.25
5	4d	3.71	3a ³	3.96
6	4e ^{b)}	4.53	3a	0.97

^{a)} In Gegenwart von 0.30 g (2.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure. – ^{b)} 140 h Sieden.

Tab. 10. Alkyl-aryl-ketone **6** aus 200.0 mmol Aromaten **1** und 20.0 mmol aliphatischen Acylchloriden **4** mit 0.30 g (1.0 mmol) Nonfluorbutansulfonsäure (zu Tab. 5)

Nr.	1	g	4	g	Badtemp. °C	Keton		proz. Anteil an 4-MeOC ₆ H ₄
						6	Ausb. g	
1	1e	24.04	4f	1.37	200	6e ^{a)}	1.68	
2	1f	21.60	4f	1.37	190	6f	1.04	94 ^{b)}
3	1f	21.60	4g	2.13	190	6f ¹	3.00	98 ^{b)}
4	1f	21.60	4h	2.41	190	6f ⁴	2.28	92 ^{b)}

^{a)} Außerdem 0.3 g 1,1-Dimesitylethen (¹H-NMR-spektroskopisch identisch mit authentischer Substanz). – ^{b)} Sowie nicht charakterisierte Nebenprodukte.

reicht. Sie wurden wie bei der Darstellung der Diarylketone **3** aus **1** und **2** beschrieben durchgeführt. Die Perfluoralkansulfonsäure wurde zu dem Gemisch aus **1** und **4** gegeben, beim Aufarbeiten wurden 25 ml 2 N KOH verwendet und 200 ml Ether. Der nach Entfernen des Ethers erhaltene Rückstand wurde sublimiert (wobei der Kühlfinger bei Bedarf auf -40 bis -50°C gekühlt wurde).

Tab. 11. Diarylketone **3** aus 200.0 mmol Aromaten **1** und 20.0 mmol Carbonsäurederivaten **4** in Gegenwart von 0.30 g (1.0 mmol) Nonafluorbutansulfonsäure (zu Tab. 4)

Nr.	1	g	4	g	Bad-temp. $^\circ\text{C}$	Keton		% Isomerenverhältnis (FID-%)	
						3	Ausb. g		
1	1g	22.51	4a	2.81	160	3g	1.12	2:3:4-ClC ₆ H ₄	16:1:83
2	1g	22.51	4a	2.81	160	3g	2.30	2:3:4-ClC ₆ H ₄	16:1:83
3	1g	22.51	4a	2.81	160	3g	3.54	2:3:4-ClC ₆ H ₄	16:1:83
4	1g	22.51	4a	2.81	160	3g	4.11	2:3:4-ClC ₆ H ₄	16:1:83
5	1g	22.51	4a	2.81	165 ^{a)}	3g	4.24	2:3:4-ClC ₆ H ₄	16:1:83
6	1g	22.51	4a	2.81	165 ^{b)}	3g	0.4	2:3:4-ClC ₆ H ₄	23:2:75
7	1g	22.51	4b	3.09	160	3g ¹	1.34	2:3:4-ClC ₆ H ₄	21:1:78
8	1g	22.51	4b	3.09	160	3g ¹	2.38	2:3:4-ClC ₆ H ₄	21:1:78
9	1g	22.51	4b	3.09	160	3g ¹	2.26	2:3:4-ClC ₆ H ₄	21:1:78
10	1g	22.51	4c	3.50	160	3g ²	2.01	2:3:4-ClC ₆ H ₄	19:1:80
11	1g	22.51	4c	3.50	160	3g ²	4.76	2:3:4-ClC ₆ H ₄	19:1:80
12	1g	22.51	4d	3.71	160	3g ³	4.36	2:3:4-ClC ₆ H ₄	17:1:82
13	1g	22.51	4d	3.71	160	3g ³	4.74	2:3:4-ClC ₆ H ₄	17:1:82
14	1g	22.51	4e	4.53	165	3g	1.14	2:3:4-ClC ₆ H ₄	16:1:83
15	1b	18.40	4a	2.81	150	3b	3.85	2:3:4-MeC ₆ H ₄	30:2:68
16	1b	18.40	4b	3.09	150	3b ¹	4.04	2:3:4-MeC ₆ H ₄	25:2:73
17	1b	18.40	4c	3.50	150	3b ²	4.16	2:3:4-MeC ₆ H ₄	26:2:72
18	1b	18.40	4d	3.71	150	3b ³	4.64	2:3:4-MeC ₆ H ₄	28:3:69
19	1c	21.20	4a	2.81	170	3c	3.86		
20	1c	21.20	4b	3.09	170	3c ¹	4.05		
21	1c	21.20	4c	3.50	170	3c ²	4.76		
22	1c	21.20	4d	3.71	170	3c ³	4.90		
23	1c	21.20	4e	4.53	170	3c	3.92		
24	1c	21.20	4l	2.44	170	3c	0.59		
25	1d	21.20	4a	2.81	170	3d	4.02	2,4:2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	92:8
26	1d	21.20	4b	3.09	170	3d ¹	4.33	2,4:2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	93:7
27	1d	21.20	4c	3.50	170	3d ²	4.84	2,4:2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	94:6
28	1d	21.20	4d	3.71	170	3d ³	4.96	2,4:2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	95:5
29	1e	24.04	4a	2.81	200	3e	4.42		
30	1e	24.04	4b	3.09	200	3e ¹	4.73		
31	1e	24.04	4c	3.50	200	3e ²	5.00		
32	1e	24.04	4d	3.71	200	3e ³	5.14		
33	1e	24.04	4m	3.42	200	3e ⁴	4.54	2:3:4-MeOC ₆ H ₄	2:1:97
34	1f	21.60	4a	2.81	190	3f ^{c)}	3.96	2:4-MeOC ₆ H ₄	8:89
35	1f	21.60	4b	3.09	190	3f ^{1d)}	4.22	2:4-MeOC ₆ H ₄	8:90
36	1f	21.60	4c	3.50	190	3f ^{2e)}	4.72	2:4-MeOC ₆ H ₄	10:86
37	1f	21.60	4d	3.71	190	3f ^{3f)}	4.57	2:4-MeOC ₆ H ₄	18:69
38	1f	21.60	4m	3.42	190	3f ⁴	4.67	2:4-MeOC ₆ H ₄	2:98

a) Mit 0.6 g (2.0 mmol). — b) Mit 0.12 g (0.4 mmol) Nonafluorbutansulfonsäure. — c-f) Außer dem 3% Benzoesäure-(c), 2% 4-Methylbenzoesäure-(d), 4% 4-Chlorbenzoesäure-(e) und 13% 4-Nitrobenzoesäure-phenylester (f); jeweils gaschromatographisch mit authentischer Substanz identifiziert und bestimmt.

de) oder destilliert. Die Produkte wurden gaschromatographisch und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert.

Benzoylierung von *p*-Xylol (1c) mit Benzoylchlorid (4a) in Gegenwart von Brønsted-Säuren zu Phenyl-2,5-xylyl-eton (3c) (Tab. 6): 50 ml **1c** werden mit 14.05 g (100.0 mmol) **4a** und jeweils 1.0 mmol Säure 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das erhaltene Reaktionsgemisch mit Ether verdünnt, mit verd. wäßr. Kalilauge und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und das Keton bei 171–174°C/11 Torr abdestilliert (Lit.¹⁷ 305.9°C/760 Torr).

Rückgewinnung der Nonafluorbutansulfonsäure: 28.1 g (200.0 mmol) Benzoylchlorid (**4a**), 100 ml 1,4-Xylol (**1c**) und 3.0 g (10.0 mmol) Nonafluorbutansulfonsäure werden 5 h bei 128°C (Badtemp. 170°C) unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch viermal mit jeweils 10 ml Wasser gewaschen, i. Wasserstrahlvak. im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand bei 175°C/10 Torr destilliert. Ausb. 40.3 g (95%) Phenyl-2,5-xylyl-eton (**3c**), $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identisch mit der in Tab. 4 aufgeführten Verbindung. Die wäßr. Phase wird nach dem Waschen mit 10 ml Ether mit 0.82 g festem Kaliumhydroxid versetzt, eingedampft (Rotationsverdampfer), der Rückstand i. Hochvak. getrocknet, mit 3.7 g 100proz. Schwefelsäure versetzt und bei Normaldruck destilliert. Ausb. 2.4 g (80%) Nonafluorbutansulfonsäure, Sdp. 210°C (Lit.¹⁸) 210–212°C).

- 1) 25. Mittel.: Zur elektrophilen Aromatensubstitution; 24. Mittel.: F. Effenberger, G. Eppe, J. K. Eberhard, U. Bühler und E. Sohn, Chem. Ber. **116**, 1183 (1983), vorstehend.
- 2) 2a) E. Sohn, Dissertation, Univ. Stuttgart 1982. – 2b) G. Eppe, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1972.
- 3) 3a) G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. III, Teil 1 und 2, Interscience Publishers, New York-London-Sydney 1964. – 3b) G. A. Olah, Friedel-Crafts Chemistry, J. Wiley and Sons, New York-London-Sydney-Toronto 1973.
- 4) F. Effenberger und G. Eppe, Angew. Chem. **84**, 294 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 299 (1972).
- 5) 5a) H. Martens, F. Janssens und G. Hornaert, Tetrahedron **31**, 177 (1975). – 5b) H. Minato, T. Miura und M. Kobayashi, Chem. Lett. **1977**, 609. – 5c) T. R. Forbus jr. und J. C. Martin, J. Org. Chem. **44**, 313 (1979).
- 6) F. Effenberger, Angew. Chem. **92**, 147 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 151 (1980).
- 7) 7a) E. Sarlo und T. Lanigan, Org. Prep. Proced. **1**, 157 (1969). – 7b) M. H. Karger und S. Mazur, J. Org. Chem. **36**, 540 (1971).
- 8) R. D. Howells und J. D. McCown, Chem. Rev. **77**, 69 (1977).
- 9) F. Effenberger, G. König und H. Klenk, Chem. Ber. **114**, 926 (1981).
- 10) H. C. Brown und F. R. Jensen, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2296 (1958).
- 11) F. Effenberger und G. Eppe, Angew. Chem. **84**, 295 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 300 (1972).
- 12) 12a) F. Unger, Liebigs Ann. Chem. **504**, 267 (1933). – 12b) M. S. Newman, J. Am. Chem. Soc. **67**, 345 (1945). – 12c) E. I. du Pont de Nemours and Co. (Erf. R. E. Foster), US-Pat. 2496786 (7. 2. 1950) [Chem. Abstr. **44**, 4930 b (1950)]. – 12d) G. N. Dorofeenko, Zh. Obshch. Khim. **31**, 994 (1961) [Chem. Abstr. **55**, 24918i (1961)]. – 12e) A. Casadevall und A. Commeyras, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 1850.
- 13) G. A. Olah, A. Germain und A. M. White in Carbonium Ions, Bd. V, S. 2049 ff., Hrsg. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Wiley-Interscience, J. Wiley and Sons, New York-London-Sydney-Toronto 1976.
- 14) G. A. Olah, R. Malhotra, S. C. Narang und J. A. Olah, Synthesis **1978**, 672.
- 15) F. Effenberger und R. Gutmann, Chem. Ber. **115**, 1089 (1982).
- 16) Th. Gramstad, Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metall. **19**, 62 (1959) [Chem. Abstr. **54**, 12739 (1960)].
- 17) R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 57. Ed., C–200, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1976–1977.
- 18) J. Groudin, R. Sagnes und A. Commeyras, Bull. Soc. Chim. Fr. **1976**, 1779.

[217/82]