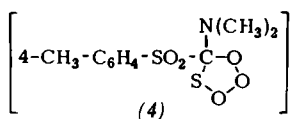


Der Strukturbeweis für (3) fußt auf dem IR-Spektrum (in KBr; $\nu_{\text{CO}}=1695 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{SO}_2}=1335$ und 1150 cm^{-1}), einer NMR-spektroskopisch nachweisbaren Rotationsbarriere der Amid-C—N-Bindung ($\Delta G^\ddagger = 15.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; die entsprechende Barriere für Rotation um die S—N-Bindung des isomeren Sulfenamids $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—CO—S—N(CH}_3)_2$ würde nach unseren Erfahrungen mit Sulfenamiden^[2] wesentlich tiefer liegen) und der Spaltung mit Chlor (in CCl_4 bei 25°C), nach der sich *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid und *p*-Toluolsulfonylchlorid quantitativ nachweisen lassen.

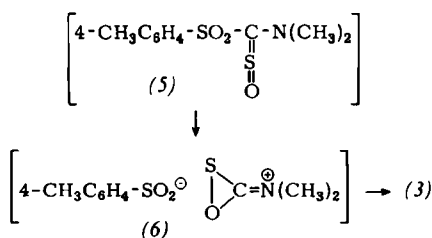
Die Oxidation von (1) zu (3) gelingt außer mit Metaperjodat auch mit Wasserstoffperoxid, Peressigsäure und *m*-Chlorperbenzoesäure, dagegen nicht mit Stickoxiden.

Bei der Ozonolyse von (1) (in CHCl_3 bei 25°C) isolierten wir durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel; Äther/Petroläther) neben 13% (2) auch 4% (3). Da (3) von Ozon nicht angegriffen wird, ist die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (3) \rightarrow (2) auszuschließen.

Wir erklären unsere Befunde damit, daß das Ozon das Kohlenstoff- und das Schwefelatom der Thiocarbonylgruppe gleichzeitig angreift [über das Zwischenprodukt (4), das anschließend in (2) und SO_2 zerfällt], während die anderen Oxidationen über das instabile S-Oxid (5) verlaufen. Die darauf folgende Isomerisierung von (5)



zu (3) läßt sich als Retro-Mannich-Kondensation und



anschließende Rekombination des Ionenpaares (6) auffassen. Eine analoge Umlagerung tritt bei der Oxidation von Thiurammonosulfiden auf^[3].

S-Tosyl-*N,N*-dimethyl-thiourethan (3)

12.2 g (0.05 mol) (1) werden in 300 ml Eisessig und 75 ml Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren im Laufe von 1 Std. mit einer Lösung von 13.0 g (0.06 mol) Natriummetaperjodat in 75 ml Wasser versetzt. Die homogene Lösung wird auf Eis gegossen und auf ein Volumen von 800 ml gebracht. Das ausgefallene hellgelbe (3) wird abfiltriert,

zweimal mit je 400 ml Wasser gewaschen und zweimal aus lauwarmem Äthanol umkristallisiert. Die letzten Reste anhaftenden Jods werden mit wenig CCl_4 ausgewaschen. Man erhält 4.2 g (32%) (3), $\text{Fp} = 121\text{--}122^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 26. August 1971 [Z 574]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

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

Von Franz Effenberger und Gerhard Eppe^[*]

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-

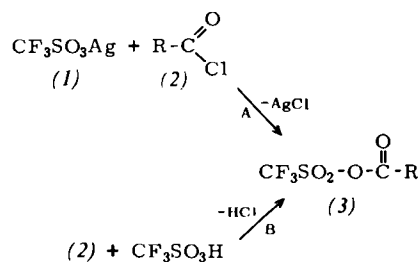


Tabelle 1. Anhydride (3) aus (2) mit (1) (Methode A) oder mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (Methode B).

R	Methode	Kp ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$)	Ausb. (%) [a]
C_6H_5	A	98–101/11	90
<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4$	A	$\text{Fp} = 40\text{--}53^\circ\text{C}$	80
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4$	A	62/0.3	94
<i>p</i> - $\text{Cl—C}_6\text{H}_4$	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> - $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4$	B	57–60/0.1	39
<i>p</i> - $\text{Cl—C}_6\text{H}_4$	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. Eppe
Institut für Organische Chemie der Universität
7000 Stuttgart, Azenbergstraße 14–18

[1] A. Senning, O. N. Sørensen u. C. Jacobsen, *Angew. Chem.* 80, 704 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 734 (1968).

[2] H. J. Jakobsen, A. Senning u. S. Kaae, *Acta Chem. Scand.* 25, 3031 (1971).

[3] L. A. Brooks u. R. T. O'Shaughnessy, *Franz. Pat.* 1381692 (1964), R. T. Vanderbilt Co.; *Chem. Abstr.* 62, 9024 (1965); vgl. E. C. Cregg jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 3691 (1952).

schen Vertreter ($R = \text{Alkyl}$) thermolabil und nur in einigen Fällen unzersetzt destillierbar. Diese Instabilität läßt sich über ein Dissoziationsgleichgewicht der Anhydride (3) deuten: die hierbei gebildeten Acylium-Ionen (4) können im Falle aliphatischer Reste ($R = \text{CR}_1^1\text{R}_2^2$) unter CO-Abspaltung zu Carbonium-Ionen (5) und/oder unter Deprotonierung zu Ketenen (6) weiterreagieren.

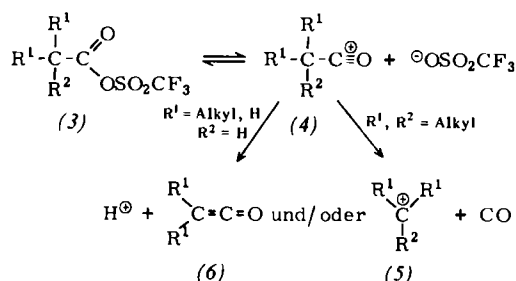


Tabelle 2. Acylierung von Aromaten mit den Anhydriden (3).

(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	p-Methoxy-benzophenon	77
C ₆ H ₅	Chlorbenzol	+60	5	p-Chlor-benzophenon	67
p-NO ₂ -C ₆ H ₄	Benzol	+80	1	p-Nitro-benzophenon	53
p-NO ₂ -C ₆ H ₄	Anisol	+40	0.1	p-Nitro-p'-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 $R = \text{Aryl}$ 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 579a]

[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).

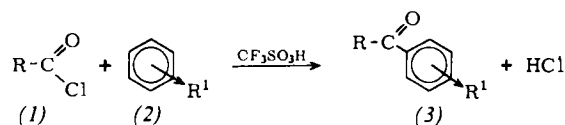
Katalytische Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten^[1]

Von Franz Effenberger und Gerhard Epple^[*]

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 CF₃SO₃H 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) CF₃SO₃H in katalytischen Mengen (≈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 C=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 katalytischen Mechanismus entscheidend ist.

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