

schen Vertreter ($R = \text{Alkyl}$) 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 ($R = \text{CR}_1^1\text{R}_2^2$) unter CO-Abspaltung zu Carbonium-Ionen (5) und/oder unter Deprotonierung zu Ketenen (6) weiterreagieren.

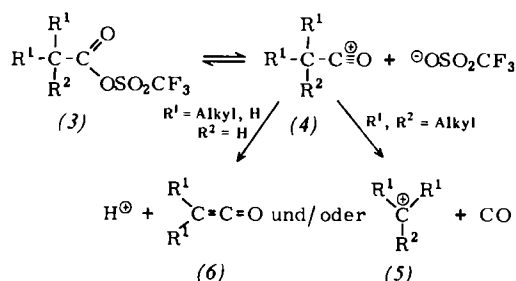


Tabelle 2. Acylierung von Aromaten mit den Anhydriden (3).

(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).

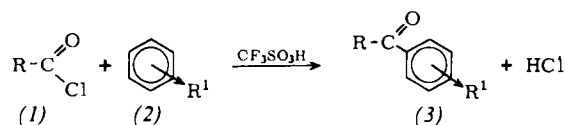
Katalytische Friedel-Crafts-Acylierung von Aromaten^[1]

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

Tabelle 1. Aromatische Ketone durch katalytische Friedel-Crafts-Acylierung.

Reaktionspartner (1), R	(2)	Bedingungen T (°C)	t (Std.)	Produkt	Ausb. (%)	o:p
C ₆ H ₅	Benzol	80	8.5	Benzophenon	14	
C ₆ H ₅	Chlorbenzol	132	5	o- und p-Chlor-benzophenon	13	1:3
C ₆ H ₅	Toluol	110	48	o- und p-Methyl-benzophenon	85	1:2
C ₆ H ₅	p-Xylol	138	6	2,5-Dimethyl-benzophenon	82	
p-NO ₂ -C ₆ H ₄	Benzol	80	4	p-Nitro-benzophenon	82	
(CH ₃) ₃ C	Anisol	154	12	p-Anisyl-tert.-butyl-ke-ton	54	
(CH ₃) ₂ CH	Anisol	154	0.2	p-Anisyl-iso-propyl-ke-ton	46	

Tabelle 2. Katalytische Wirkung von Brønsted- und Lewis-Säuren auf die Acylierung von p-Xylol mit Benzoylchlorid.

Katalysator	Menge (%)	Bedingungen T (°C)	t (Std.)	Ausb. (%)
CF ₃ SO ₃ H	1	138	6	82
FSO ₃ H	1	138	6	20
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₃ H	1	138	6	31
H ₂ SO ₄	1	138	6	28
HClO ₄	1	138	6	14
CF ₃ COOH	2.6	138	10	21
HPOF ₂	3.1	138	10	4
AlCl ₃	2	138	15	26
SnCl ₄	2	138	15	30

lytischen Einfluß der Trifluormethansulfonsäure entscheidend ist; eine abschließende Klärung dieser Frage ist aber noch nicht möglich.

2,5-Dimethyl-benzophenon:

42 g Benzoylchlorid und 95.5 g p-Xylol werden gemischt, mit 0.42 g Trifluormethansulfonsäure versetzt und 6 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mehrmals mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Man erhält 51.6 g (82%) 2,5-Dimethyl-benzophenon, K_p = 173–175°C/12 Torr. Zur Rückgewinnung des Katalysators werden die wäßrigen Phasen vereinigt, mit Bariumcarbonat neutralisiert und eingedampft.

Eingegangen am 16. Dezember 1971 [Z 579 b]

[1] Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [4]. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] Siehe G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Interscience, New York 1964, Bd. 3, S. 8ff.

[3] a) F. Unger, Liebigs Ann. Chem. 504, 267 (1933); b) R. E. Foster, US-Pat. 2496786 (1950), E. I. du Pont de Nemours; Chem. Abstr. 44, 4930^b (1950); c) G. N. Dorofeenko, Zh. Obshch. Khim. 31, 994 (1961).

[4] F. Effenberger u. G. Epple, Angew. Chem. 84, 294 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 4 (1972).

[5] Th. Gramsted, Tidsskr. Kjem. Bergvesen Met. 19, 62 (1959); Chem. Abstr. 54, 12739 (1960).

Polymere Wittig-Reagentien^{[1][**]}

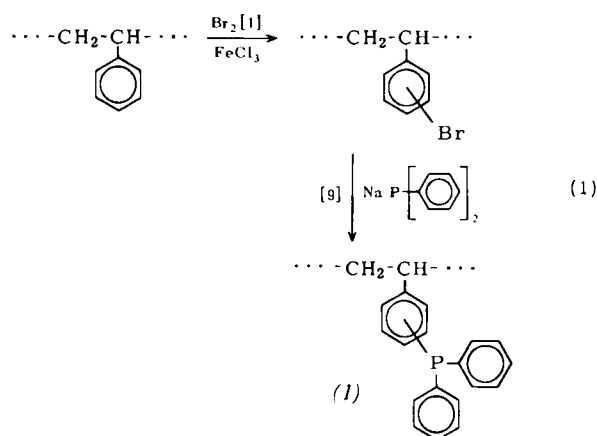
Von Walter Heitz und Rudolf Michels^[*]

„Polymere Reagentien“ sind Polymere, die funktionelle Gruppen tragen. Geeignet sind nur Polymere, die sich nach

[*] Prof. Dr. W. Heitz und Dipl.-Chem. R. Michels
Institut für organische Chemie der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und der Fa. E. Merck unterstützt.

der Umsetzung der funktionellen Gruppen möglichst einfach aus dem Reaktionsgemisch entfernen lassen. Vernetzte Polymere können durch Filtration leicht abgetrennt werden und lassen sich daher auch in großem Überschuß einsetzen; lineare Polymere eignen sich meistens nicht.



Polymere Reagentien bieten insbesondere dann Vorteile, wenn ein Überschuß des analogen niedermolekularen Reagens oder wenn dessen Reaktionsprodukt Trennprobleme verursacht, oder wenn ein quantitativer Umsatz angestrebt wird. Auch die Bildung von Nebenprodukten kann in einigen Fällen dadurch unterdrückt werden, daß Zwischenprodukte – nunmehr leichter zu isolieren – abgetrennt werden.

Durch die Umsetzung von mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol nach Gl. (1) erhält man ein vernetztes Polymeres mit 2.1–3.18 mÄquivalent Triphenylphosphangruppen/g Polymeres (6.5 bzw. 9.9% P). (Ein Polymeres aus reinem

