

Darstellung und Reaktionen von Arylcarbonsäure-fluorsulfonsäure-anhydriden¹⁾

Franz Effenberger*, Klaus Huthmacher und Michael Keil²⁾

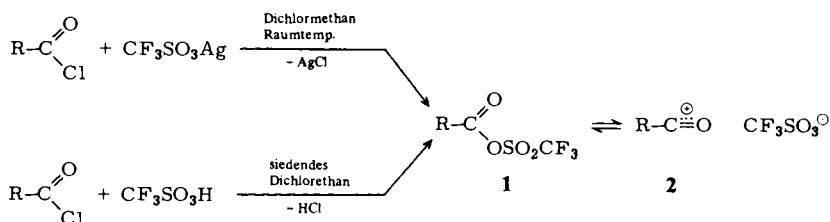
Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 23. Dezember 1980

Synthesis and Reactions of Arylcarbonyl Fluorosulfonic Anhydrides¹⁾

In dichloromethane at 0°C, the acyl fluorides **3** insert sulfur trioxide to form the thermolabile arylcarbonyl fluorosulfonic anhydrides **4** in good yield. Acylation of non-activated arenes with the anhydrides **4** is impossible since they decompose upon warming into the constituent compounds; with the SO₃ thus liberated, diarylsulfones **6** are formed.

In früheren Arbeiten³⁾ haben wir über Darstellung und Reaktionen von Arylcarbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden **1** berichtet, die sich aufgrund der großen Austrittstendenz des Trifluormethansulfonat-Ions⁴⁾ als gute Acylierungsmittel auch für wenig reaktive Aromaten erwiesen. Acyliumionen **2**, die durch Dissoziation aus den gemischten Anhydriden **1** entstehen, wurden dabei als die reagierenden Elektrophile angenommen³⁾.



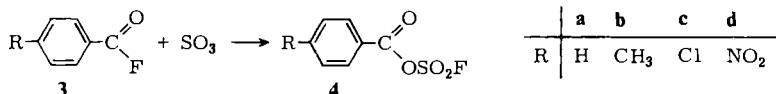
Die Reaktivität von Elektrophilen mit variierenden Austrittsgruppen kann über Solvolysereaktionen, bei denen der Dissoziationsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, gut abgeschätzt werden⁵⁾. Für die Solvolyse von Sulfonsäureestern unter Spaltung der C–O-Bindung wurde dabei eine gute Korrelation zwischen der Austrittstendenz des Sulfonat-Ions XSO₃[⊖] und der Säurestärke von XSO₃H bei Variation von X gefunden (X = CF₃, F, C₆H₅, CH₃CH₂, *p*-CH₃C₆H₄, CH₃)⁶⁾. Nach diesen Befunden sollten gemischte Anhydride aus Carbonsäuren und Fluorschwefelsäure ebenfalls gute Acylierungsmittel sein, da die Austrittstendenz des Fluorsulfonat-Ions nur unwesentlich kleiner ist als die des Trifluormethansulfonat-Ions. Wir haben uns deshalb mit der Darstellung von Carbonsäure-fluorsulfonsäure-anhydriden beschäftigt und die Möglichkeit ihrer Verwendung als Acylierungsmittel untersucht. Für eine präparative Anwendung wäre der Einsatz von Fluorsulfonsäure anstelle der teuren Trifluormethansulfonsäure ein entscheidender Vorteil.

Krespan und England⁷⁾ berichteten 1975 erstmals über die Darstellung von Perfluoracylfluorsulfonaten durch Reaktion von Schwefeltrioxid mit Säurefluoriden bei 25–100°C. Oberhalb von

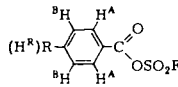
100°C erfolgt mehr oder weniger rasche Rückspaltung in die Ausgangsverbindungen. Als einziges aromatische Säurederivat wurde *m*-(Trifluormethyl)benzoylfluorid mit Schwefeltrioxid bei 30–40°C umgesetzt, wobei zwar spektroskopisch das entsprechende Fluorsulfonat nachgewiesen werden konnte, seine Reindarstellung durch Destillation jedoch nicht gelang: infolge der Reversibilität der Reaktion wurde nur ein mit Ausgangsfluorid verunreinigtes Produkt erhalten.

Bei der von *Olah* und Mitarbeitern⁸⁾ vor kurzem beschriebenen Umsetzung von Carbonsäuren mit Chlorsulfonylfluorid werden zwar Acylfluorsulfonate als Zwischenprodukte postuliert, ihre Isolierung gelang jedoch nicht; sie wurden lediglich *in situ* mit primären Aminen zu Amiden umgesetzt.

Bei unseren Versuchen, die Arylcarbonsäure-fluorsulfonsäure-anhydride **4** analog den oben angeführten Trifluormethansulfonaten **1**³⁾ aus Säurechloriden mit Silberfluorsulfonat bzw. Fluorschwefelsäure darzustellen, konnten wir nur auf spektroskopischem Wege die gewünschten Produkte nachweisen⁹⁾. Dagegen erfolgte die Addition von Schwefeltrioxid an die Benzoylfluoride **3** bereits bei Raumtemperatur in einer so stark exothermen Reaktion, daß sie unter Eiswasserkühlung durchgeführt wurde. Die Isolierung der gemischten Anhydride **4** gelang durch vorsichtige Vakuum-Destillation insbesondere dann, wenn die Produkte einen niederen Siedepunkt besitzen (Tab. 1).



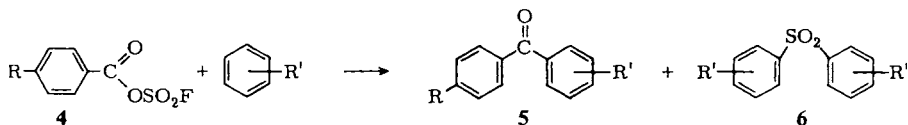
Bei den dargestellten Anhydriden **4** handelt es sich um sehr hygroskopische und thermolabile Verbindungen, so daß keine stimmenden Elementaranalysen erhalten werden konnten. Die IR-Spektren zeigen neben der C=O-Bande der Anhydride bei **4a** und **4b** zusätzlich bei höheren Wellenzahlen die charakteristische Absorption der entsprechenden Benzoylium-Ionen. Aufgrund des +I-Effektes der CH₃-Gruppe muß dabei **4b** besser stabilisiert sein als **4a**. Der elektronenabziehende Einfluß der Cl- bzw. NO₂-Substituenten in **4c** und **4d** andererseits destabilisiert die entsprechenden Benzoylium-Ionen soweit, daß hier keine Absorptionen im C≡O-Bereich mehr beobachtet werden.

Tab. 1. Arylcarbonsäure-fluorsulfonsäure-anhydride **4** 

-fluor-sulfonsäure-anhydrid	Sdp. [°C/Torr]	Ausb. [%]	C=O	IR ^{a)} Ar-C≡O	H ^A	¹ H-NMR ^{b)} H ^B	H ^R
4a Benzoesäure-	40/10 ⁻²	83	1805	2235	7.9 (m)	7.5 (m)	
4b <i>p</i> -Toluylsäure-	70–75/10 ⁻²	46	1770	2220	8.15 (m)	7.49 (m)	2.58 (d)
4c <i>p</i> -Chlorbenzoesäure-	70/10 ⁻³	65	1742 ^{c)} 1785		8.12 (m)	7.61 (m)	
4d <i>p</i> -Nitrobenzoesäure- ^{d)}	105–110/10 ⁻²	12	1765 ^{c)} 1820			8.40 (m)	

^{a)} Fl. Kap. (ν, cm⁻¹). – ^{b)} In CDCl₃, TMS als int. Standard (δ, ppm). – ^{c)} Hostaflon-Verreibung. – ^{d)} Verunreinigtes Produkt infolge teilweiser Zersetzung bei der Destillation.

Acylierungsreaktionen mit den dargestellten Anhydriden **4** gelangen nur mit Aromaten, die mindestens die Reaktivität von Benzol besitzen; hierbei erwiesen sich die Umsetzungen in Methylenechlorid bei 0°C als am günstigsten (Tab. 2). Bei höheren Temperaturen erfolgt offensichtlich bevorzugt die Rückreaktion der Anhydride zu den Ausgangsverbindungen, wodurch die Bildung symmetrischer Sulfone als Folgereaktion erklärbar ist. Auf die Isolierung eventuell gebildeter Sulfonsäuren wurde verzichtet.



Acylierungsversuche bei -40°C blieben erfolglos, da die Reaktionsgeschwindigkeit der eingesetzten Aromaten bei dieser Temperatur zu gering ist. Auch die Verwendung von Nitromethan, das als polares Lösungsmittel die Dissoziation der Anhydride **4** begünstigen sollte, brachte keinen Erfolg.

Nach den vorliegenden Ergebnissen (Tab. 2) eignen sich die gemischten Anhydride **4** wesentlich schlechter als Acylierungsagentien für Aromaten als die gemischten Arylcarbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **1**, die mit Aromaten Benzophenone in Ausbeuten bis zu 90 ergeben³⁾.

Tab. 2. Vergleichende Umsetzungen von Arylcarbonsäure-fluorsulfonsäure-anhydriden **4** mit Aromaten

Ausgangsverbindungen		Keton	Produkte			
Aromat	Anhydrid 4		Ausb. ^{a)} %	-sulfon	Ausb. ^{a)} %	
Benzol	4a	5a Benzophenon	1.6	6a Diphenyl-	4.9	
Benzol	4b	5b 4-Methylbenzophenon	1.3	6b Diphenyl-	7.3	
Benzol	4c	5c 4-Chlorbenzophenon	3.5	6c Diphenyl-	26.0	
Benzol	4d ^{b)}	5d 4-Nitrobenzophenon	6.4	6d Diphenyl-	35.9	
Chlorbenzol	4a	—	—	6e 4,4'-Dichlor-diphenyl-	6.0	
Toluol	4a	5f <i>o(p)</i> -Methylbenzophenon (<i>o:p</i> = 6:94) ^{b)}	6.5	6f 2(4),4'(4')-Ditolyl-(2,4':4,4' = 60:40) ^{a)}	8.4	
<i>p</i> -Xylol	4a	5g 2,5-Dimethylbenzophenon	9.4	6g 2,2',5,5'-Tetramethyldiphenyl-	7.1	
Anisol	4a	5h <i>o(p)</i> -Methoxybenzophenon (<i>o:p</i> = 2:98) ^{b)}	22	—	—	
Mesitylen	4a	5i 2,4,6-Trimethylbenzophenon	35	—	—	

^{a)} Die Ausbeuten und die Isomerenmische wurden gaschromatographisch bestimmt. — ^{b)} Eingesetzt wurde ein äquimolares Gemisch aus *p*-Nitrobenzoylfluorid und Schwefeltrioxid.

Dieses Anwendungsbeispiel zeigt einmal mehr die überragende Bedeutung des Trifluormethansulfonat-Ions als Austrittsgruppe⁹; sie beruht letztlich auf der großen thermischen Stabilität und Resistenz gegenüber oxidativer und reduktiver Spaltung sowohl des Trifluormethansulfonat-Ions als auch der Trifluormethansulfonsäure¹⁰. Demgegenüber spalten die Anhydride mit der Fluorsulfonat-Austrittsgruppe thermisch leicht Schwefeltrioxid ab (siehe oben). Diese Abspaltung kann sowohl synchron (Umkehrung der Einschubreaktion) als auch über eine Dissoziation erfolgen, wobei das Acylium-Ion als starkes Elektrophil das Fluorid aus dem Fluorsulfonat abspaltet.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gilt unser Dank für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Registrierphotometer 221 der Fa. Perkin-Elmer. – ¹H-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer EM 360 der Fa. Varian. – Gaschromatographie: Gaschromatograph Hewlett-Packard, Modell 5710 A, 3.3-m-Säulen, gefüllt mit 5% OV 101 auf Gaschrom Q, Trägergas 30 ml N₂/min.

Arylcarbonsäurefluoride 3: Die nach Lit.¹¹) dargestellten Arylcarbonsäurechloride wurden nach Lit.¹²) mit überschüssigem Kaliumfluorsulfinat¹³) 2–3 h auf 130–150 °C erhitzt. Die gebildeten Fluoride wurden i. Vak. destilliert.

Arylcarbonsäure-fluorsulfonsäure-anhydride 4

Allgemeines: Man tropft zu **3** (in wenig absol. Methylenchlorid gelöst oder suspendiert) unter Rühren und Kühlen (Eiswasser) langsam die äquimolare Menge einer Lösung von Schwefeltrioxid in wenig Methylenchlorid bei 0 °C zu und destilliert nach 3 h Rühren bei Raumtemp. das Reaktionsgemisch bei mindestens 10⁻² Torr i. Hochvak. (Tab. 3).

Tab. 3. Arylcarbonsäure-fluorsulfonsäure-anhydride **4**
(Ausb. %, Sdp. und spektr. Daten s. Tab. 1)

eingesetztes Fluorid g (mmol)	SO ₃ g (mmol)	Anhydride		Summenformel (Molmasse)	C	Analyse		
		Ausb. g				H	S	Cl
3a 5.0 (36)	2.83 (35)	4a 6.1		C ₇ H ₅ FO ₄ S (204.2)	Ber. 41.18 Gef. 39.58	2.47 3.09	15.70 15.00	
3b 3.0 (20)	1.74 (22)	4b 2.2		C ₈ H ₇ FO ₄ S (218.2)	Ber. 44.04 Gef. 41.26	3.23 3.38	14.69 14.87	
3c 16.73 (96)	8.44 (105)	4c 16.3		C ₇ H ₄ ClFO ₄ S (238.6)	Ber. 35.23 Gef. 36.67	1.69 2.06	13.44 10.76	14.86 16.78
3d 8.1 (44)	3.83 (48)	4d 1.44		C ₇ H ₄ FNO ₆ S (249.2)	Ber. 33.74 Gef. 38.43	1.62 2.53	13.87 7.84	

Versuche zur Aromatenacylierung mit 4

Allgemeines: Man läßt zu der mit wenig Methylenchlorid verdünnten Lösung des Aromaten unter Rühren bei 0 °C die Lösung von **4** in wenig absol. Methylenchlorid langsam zutropfen, rührt 14 h bei 0 °C, nimmt das Reaktionsgemisch in wenig Methylenchlorid auf und gießt das Gemisch in Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, zwei bis dreimal mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand mit 10proz. wäßriger Natronlauge 30 min unter

Rückfluß erhitzt und nach dem Dekantieren mit Methylenchlorid aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Aromaten i. Vak. enthält der kristalline Rückstand ein Gemisch aus Keton und Sulfon, dessen Zusammensetzung gaschromatographisch mittels Eichmessungen mit authentischen Produkten bestimmt wird (Tab. 4).

Tab. 4. Versuche zur Aromatenacylierung mit Arylcarbonsäure-fluorsulfonsäure-anhydriden 4 (Ausb. % s. Tab. 2)

Anhydrid g (mmol)			Aromat g (mmol)		Produktgemisch Benzophenon 5 + Sulfon 6 Ausb. g
4a	2.40	(11.75)	Benzol	2.76 (35.3)	0.16
4b	10.0	(45.8)	Benzol	10.7 (137.0)	0.85
4c	1.5	(6.3)	Benzol	1.47 (18.9)	0.41
4d^{a)}			Benzol	4.63 (59.4)	1.84
4a	1.3	(6.4)	Chlorbenzol	2.15 (19.2)	0.12
4a	1.16	(5.7)	Toluol	1.57 (17.0)	0.19
4a	1.30	(6.4)	<i>p</i> -Xylol	2.03 (19.1)	0.25
4a	1.0	(5.0)	Anisol	1.62 (15.0)	0.23
4a	1.02	(5.0)	Mesitylen	1.8 (15.0)	0.23

^{a)} Eingesetzt wurden 3.35 g (18.1 mmol) **3d** und 1.58 g (19.7 mmol) SO₃.

- ¹⁾ 22. Mitteil. Zur elektrophilen Aromatensubstitution; 21. Mitteil.: *F. Effenberger* und *K. Schöllkopf*, *Angew. Chem.* **93**, 288 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20** (1981).
- ²⁾ *M. Keil*, Forschungspraktikum Univ. Stuttgart 1976.
- ³⁾ ^{3a)} *F. Effenberger* und *G. Eppe*, *Angew. Chem.* **84**, 294 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 200 (1972). – ^{3b)} *F. Effenberger* und *G. Eppe*, *Angew. Chem.* **84**, 295 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 300 (1972).
- ⁴⁾ *F. Effenberger*, *Angew. Chem.* **92**, 147 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 151 (1980).
- ⁵⁾ *R. K. Crossland*, *W. E. Wells* und *V. H. Shiner*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4217 (1971).
- ⁶⁾ ^{6a)} *P. J. Stang* und *A. G. Anderson*, *J. Org. Chem.* **41**, 781 (1976). – ^{6b)} *T. Fujinaga* und *I. Sakamoto*, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **85**, 185 (1977).
- ⁷⁾ *C. G. Krespan* und *D. C. England*, *J. Org. Chem.* **40**, 2937 (1975).
- ⁸⁾ *G. A. Olah*, *S. C. Narang* und *A. Garcialuna*, *Synthesis* **1980**, 661.
- ⁹⁾ *E. Bessey*, Diplomarbeit Univ. Stuttgart 1975.
- ¹⁰⁾ *R. D. Howells* und *J. D. McCown*, *Chem. Rev.* **77**, 69 (1977).
- ¹¹⁾ Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., S. 529, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- ¹²⁾ *F. Seel* und *J. Langer*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **91**, 2553 (1958).
- ¹³⁾ *F. Seel* und *L. Riehl*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **282**, 303 (1955).

[409/80]