

Chem. Ber. 116, 1183 – 1194 (1983)

Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure- und -methansulfonsäure-anhydride, Darstellung und Dissoziationstendenz¹⁾

Franz Effenberger*, Gerhard Eppe^{2a)}, Joachim K. Eberhard^{2b)}, Ulrich Bühler^{2c)} und Erich Sohn^{2d)}

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

Eingegangen am 14. Juli 1982

Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **3** und -methansulfonsäure-anhydride **7** sind aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden **1** mit Silber-trifluormethansulfonat (**2**) bzw. Silber-methansulfonat (**6**) in guten Ausbeuten zugänglich; die Anhydride **3** können auch aus den Chloriden **1** mit Trifluormethansulfonsäure (**4**) hergestellt werden. Die schon in 1,2-Dichlorethan zu beobachtende Dissoziation der Anhydride **3** in Abhängigkeit von elektronischen und sterischen Faktoren wurde quantitativ bestimmt. Die Dissoziationskonstanten der 4-substituierten 2,6-Dimethylbenzoesäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **3k** – **o** korrelieren zufriedenstellend mit den σ_p^+ -Werten.

Carboxylic Trifluoromethanesulfonic and Methanesulfonic Anhydrides, Synthesis and Dissociation Tendency¹⁾

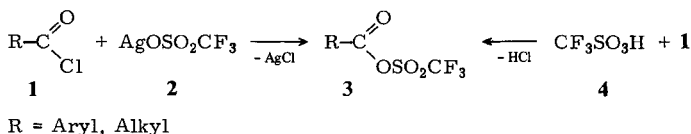
Carbonyl chlorides **1** react with silver trifluoromethanesulfonate (**2**) and silver methanesulfonate (**6**) to give carboxylic trifluoromethanesulfonic anhydrides **3** and carboxylic methanesulfonic anhydrides **7**, resp., in good yields; the anhydrides **3** may be synthesized from chlorides **1** and trifluoromethanesulfonic acid (**4**), too. Dissociation of **3**, even in 1,2-dichloroethane – depending on electronic and steric factors, was determined quantitatively. The dissociation constants of 4-substituted 2,6-dimethylbenzoic trifluoromethanesulfonic anhydrides **3k** – **o** correlate with the σ_p^+ values satisfactorily.

In einer Kurzmitteilung haben wir 1972 erstmals über die Darstellung von Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden berichtet³⁾. Das erstaunlich hohe Acylierungspotential dieser gemischten Anhydride erlaubt es, auch wenig reaktive Aromaten ohne Zugabe von Friedel-Crafts-Katalysatoren unter relativ milden Bedingungen zu acylieren³⁾. Bei den üblichen Acylierungsagentien aus Carbonsäurederivaten (meist Halogeniden oder Anhydriden) mit mindestens äquimolaren Mengen einer Lewis-Säure werden verschiedene Onium-Komplexe und Acylium-Ionen als elektrophile Spezies vorgeschlagen, ohne daß Beweise für das eine oder andere Agens möglich sind⁴⁾. Im Gegensatz dazu müßten die Verhältnisse bezüglich des reagierenden Elektrophils bei Acylierungen mit Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden wesentlich einfacher sein, da die Onium-Komplexbildung mit dem Katalysator wegfällt und nur die Bildungstendenz von Acylium-Ionen und deren Reaktivität für das Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse entscheidend sein sollten. Aus den Erkenntnissen bei derartigen Acylierungen müßten auch Rückschlüsse auf die Verhältnisse der in Gegenwart von Lewis-Säuren durchgeführten Acylierungen möglich sein. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir zum einen über die Darstellung gemischter Anhydride aus Carbonsäuren und Trifluormethansulfonsäure bzw. Methansulfonsäure

und zum anderen über die Dissoziationsgleichgewichte dieser Anhydride in Abhängigkeit von elektronischen und sterischen Faktoren im Acylrest⁵⁾.

Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride 3

Prinzipiell lassen sich alle Anhydride **3** in Lösung aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden **1** mit Silber-trifluormethansulfonat (**2**) darstellen. Die aromatischen



Tab. 1. Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **3** aus Carbonsäurechloriden **1** und Silber-trifluormethansulfonat (**2**) bei Raumtemp. (Methode A)
2 in flüssigem Schwefeldioxid bei -30°C (Methode B)
 Trifluormethansulfonsäure (**4**) in 1,2-Dichlorethan bei 120°C (Ölbadtemp.) (Methode C)
2 in Dichlormethan bei -50°C (Methode D)

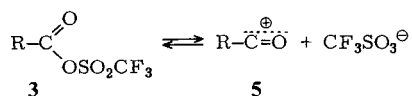
RCOCl R	Me- thode	Reaktionsprodukt	Ausb. %	Sdp. °C/Torr (Schmp., °C)
		-benzoesäure- trifluormethan- sulfonsäure-anhydrid		
1a C ₆ H ₅	A	3a	71	38/10 ⁻¹
1b 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	B	3b 4-Methoxy-	99	Öl
1c 4-CH ₃ C ₆ H ₄	A	3c 4-Methyl-	91	47/10 ⁻¹
1c	B	3c	95	
1c	C	3c	39	
1d 2-CH ₃ C ₆ H ₄	A	3d 2-Methyl-	85	44/10 ⁻¹
1e 4-ClC ₆ H ₄	A	3e 4-Chlor-	90	52/10 ⁻¹
1f 4-NO ₂ C ₆ H ₄	A	3f 4-Nitro-	75	89/10 ⁻¹
1g 2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	A	3g 2,4-Dimethyl-	84	55/10 ⁻¹
1h 2,6-(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₃	B	3h 2,6-Diethyl-	95	(87)
1i 2,6-[(CH ₃) ₂ CH] ₂ C ₆ H ₃	B	3i 2,6-Diisopropyl-	80	(65)
1k 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	B	3k 2,6-Dimethyl-	99	(130)
1l 2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	B	3l 2,4,6-Trimethyl-	96	(153)
1m 4-CH ₃ O-2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂	B	3m 4-Methoxy- 2,6-dimethyl-	94	(142)
1n 4-Cl-2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂	A	3n 4-Chlor-2,6-dimethyl-	78	58/10 ⁻¹
1o 4-NO ₂ -2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂	A	3o 2,6-Dimethyl-4-nitro-	78	88/10 ⁻¹
		-trifluormethan- sulfonsäure-anhydrid		
1p CH ₃	D	3p Essigsäure-	a)	b)
1q (CH ₃) ₂ CH	D	3q Isobuttersäure-	a)	b)
1r (CH ₃) ₃ C	D	3r Pivalinsäure-	a)	b)
1s C ₆ H ₅ CH=CH	D	3s Zimtsäure-	a)	b)
1t CH ₂ =CH	D	3t Acrylsäure-	a)	b)

a) Quantitativer Umsatz (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt). — b) Die Verbindungen sind nur bei tiefen Temperaturen in Dichlormethan stabil.

Anhydride können in Reinsubstanz isoliert werden, die aliphatischen sind dagegen nur bei tiefen Temperaturen in Lösung stabil. Thermostabile aromatische Anhydride können auch ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur gewonnen und destillativ aufgearbeitet werden (Methode A), die thermisch labilen aromatischen Anhydride erhält man nach der Umsetzung in flüssigem Schwefeldioxid bei -30°C nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. als analysenreine Produkte (Methode B). Eine weitere Methode C zur Darstellung der Anhydride **3** aus **1** und Trifluormethansulfonsäure (**4**) selbst muß in siedendem 1,2-Dichlorethan durchgeführt werden, um den bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff zu entfernen, sie führt jedoch zu Produkten, die stets noch Spuren an **4** enthalten, die destillativ nicht abzutrennen sind. Die Synthese der aliphatischen Anhydride gelingt in Dichlormethan bei -50°C (Methode D) und führt zu quantitativem Umsatz.

In neuerer Zeit wurden zwei weitere Darstellungsmöglichkeiten von Anhydriden des Typs **3** beschrieben: Einmal die Umsetzung von Thiocarbonsäure-S-methylestern mit Methyl-trifluormethansulfonat unter Abspaltung von Dimethylsulfid⁶⁾ und zum anderen die Darstellung von Trifluormethansulfonsäure-trifluoressigsäure-anhydrid durch Wasserabspaltung aus den Säuren mit Phosphorpentoxid⁷⁾.

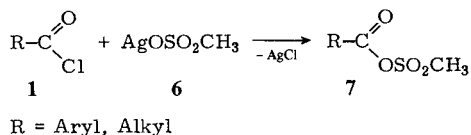
In Tab. 4 (s. exp. Teil) sind die charakteristischen IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten der dargestellten Anhydride **3** zusammengefaßt. Für das Vorliegen von Acylium-Ionen sind die IR-Banden bei ca. 2200 cm^{-1} ein Beweis. Demnach liegen die Anhydride **3b-d** und **3g-o** in 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur zum Teil dissoziiert vor.



In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Anhydride **3** erscheint bei Raumtemperatur nur ein Signal, da Dissoziation und Rekombination offensichtlich so schnell ablaufen, daß keine spektroskopische Auflösung erfolgen kann. Dagegen treten bei tiefer Temperatur (-40°C) getrennte Peaks für **3** und die Acylium-Ionen **5** auf, so daß im Prinzip eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Ermittlung der Gleichgewichtslage möglich wäre. Da wir jedoch aufgrund der später zu beschreibenden Reaktionen der Anhydride **3** mit Aromaten an deren Dissoziationsverhalten bei Raumtemperatur oder höherer Temperatur interessiert waren, haben wir die IR-Spektroskopie zur Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte verwendet. Grundsätzlich lassen sich die Gleichgewichte mit jeder Methode ermitteln, die eine Unterscheidung zwischen undissoziiertem Anhydrid **3** und Acylium-Ion **5** ermöglicht und eine quantitative Auswertung erlaubt. Da völlig undissoziierte Anhydride **3** jedoch nicht zur Verfügung standen (siehe oben), versuchten wir, die entsprechend substituierten Carbonsäure-methansulfonsäure-anhydride **7** als Modellsubstanzen zur Ermittlung der Carbonyl-Extinktionskoeffizienten der undissoziierten Spezies einzusetzen; eine Dissoziation der Anhydride **7** ist wegen der im Vergleich zum Trifluormethansulfonat-Ion deutlich schlechteren Austrittstendenz des Methansulfonat-Ions wenig wahrscheinlich.

Carbonsäure-methansulfonsäure-anhydride 7

Von den Anhydriden 7, die uns im Rahmen dieser Untersuchungen interessierten, war keines in der Literatur beschrieben; ihre Darstellung gelang in guten Ausbeuten nach der Silbersalzmethode (Methode A, siehe vorstehend) aus den Carbonsäurechloriden 1 und Silber-methansulfonat (6) (Tab. 2).



Tab. 2. Carbonsäure-methansulfonsäure-anhydride 7 aus Carbonsäurechloriden 1 und Silber-methansulfonat (6) nach Methode A

Carbonsäurechlorid		Reaktionsprodukt			
R		-methansulfonsäure-anhydrid	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	
1a	C ₆ H ₅	7a	Benzoessäure-	86	89/6 · 10 ⁻²
1c	4-CH ₃ C ₆ H ₄	7c	4-Methylbenzoessäure-	92	130/1 · 10 ^{-3 a)}
1d	2-CH ₃ C ₆ H ₄	7d	2-Methylbenzoessäure-	89	97/4 · 10 ⁻²
1e	4-ClC ₆ H ₄	7e	4-Chlorbenzoessäure-	92	130/1 · 10 ^{-3 a)}
1f	4-NO ₂ C ₆ H ₄	7f	4-Nitrobenzoessäure-	90	130/1 · 10 ^{-3 a)}
1g	2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	7g	2,4-Dimethylbenzoessäure-	93	109/4 · 10 ⁻²
1h	2,6-(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₃	7h	2,6-Diethylbenzoessäure-	92	104/4 · 10 ⁻²
1i	2,6-[(CH ₃) ₂ CH] ₂ C ₆ H ₃	7i	2,6-Diisopropylbenzoessäure-	91	106/6 · 10 ⁻²
1k	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	7k	2,6-Dimethylbenzoessäure-	93	106/4 · 10 ⁻²
1l	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	7l	2,4,6-Trimethylbenzoessäure-	92	104/6 · 10 ⁻²
1m	4-CH ₃ O-2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂	7m	4-Methoxy-2,6-dimethylbenzoessäure-	72	135/1 · 10 ⁻³
1n	4-Cl-2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂	7n	4-Chlor-2,6-dimethylbenzoessäure-	88	113/4 · 10 ⁻²
1o	4-NO ₂ -2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂	7o	2,6-Dimethyl-4-nitrobenzoessäure-	96	130/1 · 10 ^{-3 a)}
1p	CH ₃	7p	Essigsäure-	82	64/1
1u	CH ₃ CH ₂	7u	Propionsäure-	90	44/1 · 10 ⁻¹

a) Sublimation bei °C Badtemperatur/Torr.

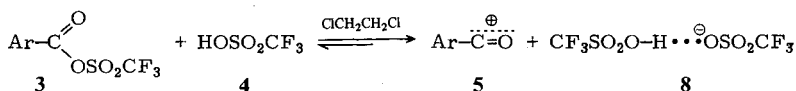
In Tab. 6 (s. exp. Teil) sind die charakteristischen IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der synthetisierten Anhydride 7 aufgeführt. Die Carbonylfrequenzen zeigen keine systematische Substituentenabhängigkeit. Die *ortho*-ständigen Alkylgruppen der aromatischen Anhydride **7d** und **g** – **o** bewirken eine Verdrehung der Carbonylgruppe gegen die Aromatenebene und stören dadurch die Mesomeriewechselwirkung der Carbonylgruppe mit den Substituenten in 4-Stellung.

Bei weiteren spektroskopischen Untersuchungen stellte sich heraus, daß die Carbonylbande der Anhydride **3** offensichtlich mit einer symmetri gleichen Schwingung des Trifluormethansulfonyl-Restes koppelt und damit eine quantitative Auswertung

der Carbonylschwingung sowie die Bestimmung des Dissoziationsgleichgewichtes mit Hilfe der Carbonyl-Extinktionskoeffizienten der Anhydride **7** nicht möglich ist. Wir versuchten daher, das Dissoziationsgleichgewicht der Anhydride **3** mit Hilfe der Acyliumbande zu ermitteln.

Dissoziationsgleichgewichte der 4-substituierten 2,6-Dimethylbenzoesäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **3k – o**

Bei Zugabe mindestens äquimolarer Mengen von Trifluormethansulfonsäure (**4**) zu Lösungen der aromatischen Anhydride **3** – mit Ausnahme des 4-Nitro-Derivates **3o** – in 1,2-Dichlorethan erfolgt vollständige Dissoziation zu Benzoylium-Ionen, wie IR-spektroskopische Untersuchungen ergaben. Hierbei dürfte sich wahrscheinlich das mit HF_2^- vergleichbare stabile Anion **8** bilden⁸⁾.



Auf diese Weise kann bei bekannter Konzentration der Anhydride **3** durch Zugabe von **4** der Extinktionskoeffizient $\epsilon_{\text{C}^{\oplus}\text{O}}$ der $\text{C}^{\oplus}\text{O}$ -Valenzschwingung der Benzoylium-Ionen **5** bestimmt werden.

In Lösungen von **3** kann dann die Konzentration an **5** mittels des Lambert-Beerschen Gesetzes ermittelt werden:

$$E_{\text{C}^{\oplus}\text{O}} = c_{[\mathbf{5}]} \cdot \epsilon_{\text{C}^{\oplus}\text{O}} \cdot d$$

Da sich das Volumen einer Lösung von **3** in 1,2-Dichlorethan bei Zugabe der erforderlichen äquimolaren Menge **4** nicht merklich ändert, konnte der Dissoziationsgrad x der Anhydride **3** auf einfache Weise durch Ermittlung der Extinktionswerte $E_{\text{C}^{\oplus}\text{O}}$ der Lösungen von **3** vor und nach Zugabe von **4** in derselben Probe bestimmt werden:

$$x = \frac{E_{\text{C}^{\oplus}\text{O}} \text{ (ohne } \mathbf{4})}{E_{\text{C}^{\oplus}\text{O}} \text{ (mit } \mathbf{4})}$$

Zum besseren Vergleich der Ergebnisse wurde für alle untersuchten Anhydride **3** der Dissoziationsgrad $x_{0,1}$ in 0,1 M Lösung durch Interpolation ermittelt und daraus die Gleichgewichtskonstante berechnet.

$$K = \frac{[\mathbf{5}][\text{CF}_3\text{SO}_3^-]}{[\mathbf{3}][\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}]} \quad \text{wobei} \quad [\mathbf{5}] = [\text{CF}_3\text{SO}_3^-] = 0,1 x_{0,1} \quad \text{und} \\ [\mathbf{3}] = 0,1(1 - x_{0,1})$$

Daraus ergibt sich:

$$K[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}] = \frac{0,1(x_{0,1})^2}{1 - x_{0,1}} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = K'$$

In dieser Konstante K' ist die bei allen Lösungen von **3** in gleichem Maße in nur geringen Spuren vorhandene Trifluormethansulfonsäure (**4**) (s. exp. Teil) enthalten.

Die Gleichgewichtskonstanten K' der untersuchten Anhydride **3k – o** korrelieren relativ gut mit den σ_p^+ -Werten⁹⁾ (Ausgleichsgerade: $\rho = -1,614$, Korrelationskoeffizient: 0,985, $y = -1,662$).

Mit Erhöhung des sterischen Anspruchs der *ortho*-Substituenten wird die Dissoziation aus sterischen Gründen begünstigt: das 2,6-Dimethyl-Derivat **3k** liegt in 1,2-Di-

chlurethan nur zu ca. 30% dissoziiert vor, die 2,6-Diisopropylverbindung **3i** unter vergleichbaren Bedingungen jedoch zu 81%.

Auch die Frequenzen der $\text{C}^{\oplus}\text{O}$ -Valenzschwingungen der Benzoylium-Ionen **5** (s. Tab. 4, exp. Teil) korrelieren mit den σ_p^+ -Werten (Ausgleichsgerade: $\rho = 27.14$, Korrelationskoeffizient: 0.984, $y = 2197.4$).

Mit diesen Untersuchungen liegen erstmals quantitative Aussagen über Dissoziationsgleichgewichte zwischen Arylcarbonsäure-Derivaten und Aroylium-Ionen in Abhängigkeit von elektronischen und sterischen Faktoren vor. Über die sich aus dieser Kenntnis ergebenden Schlußfolgerungen bezüglich des Mechanismus der elektrophilen Aromatenacylierung wird in einer späteren Arbeit berichtet.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn cand. chem. *Th. Schweizer* für die Untersuchungen zur Darstellung der Carbonsäure-methansulfonsäure-anhydride **7**.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer T 60 bzw. EM 360 der Fa. Varian sowie WP 80 bzw. HX 90E der Fa. Bruker. – IR-Spektren: Registrierphotometer 221 und 457 der Fa. Perkin-Elmer.

Die Carbonsäurechloride **1** wurden aus den entsprechend substituierten Carbonsäuren und Thionylchlorid dargestellt und i. Vak. destilliert.

4-Chlor-2,6-dimethylbenzoylchlorid (1n): 4-Chlor-2,6-dimethylbenzotrinitril¹⁰⁾ wurde nach *Häring*¹¹⁾ zum bislang nicht bekannten 4-Chlor-2,6-dimethylbenzamid hydrolysiert (Schmp. 185 °C, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClNO}$ (183.6) Ber. C 58.86 H 5.49 Cl 19.31 N 7.63 – Gef. C 58.70 H 5.47 Cl 19.10 N 7.43), das mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure bei 100 °C zu 4-Chlor-2,6-dimethylbenzoesäure umgesetzt wurde (Schmp. 183 °C, Lit.¹²⁾ 183 °C). Aus 12.8 g (69 mmol) dieser Säure und 20.5 g (173 mmol) Thionylchlorid wurden nach 5 h Erhitzen unter Rückfluß und destillativer Aufarbeitung 8.9 g (64%) **1n**, Sdp. 109–112 °C/11 Torr, Schmp. 41–44 °C, gewonnen.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ (203.1) Ber. C 53.23 H 3.97 Cl 34.91 Gef. C 52.94 H 4.23 Cl 35.14

*Silber-trifluormethansulfonat (2) nach Lit.*¹³⁾: Man gibt unter Lichtausschluß zu einer wäßrigen Lösung von Trifluormethansulfonsäure (**4**) so lange frisch aus Silbernitrat-Lösung mit Kaliumcarbonat-Lösung gefälltes, noch feuchtes Silbercarbonat, bis ein kleiner Überschuß ungelöst zurückbleibt. Nach Abfiltrieren wird das Wasser im Rotationsverdampfer entfernt, aus dem Rückstand zunächst mit absol. Benzol das Wasser azeotrop abdestilliert und der Rückstand mit absol. Benzol extrahiert (Soxhlet). Der hierbei teilweise ausfallende Benzolkomplex wird mit absol. *n*-Pentan vollständig ausgefällt und als solcher unter Lichtausschluß aufbewahrt. Zur Umsetzung wird das Silbersalz unter Lichtausschluß aus dem Benzolkomplex durch 6 h Erwärmen auf 100 °C/1 Torr freigesetzt.

Gemischte Anhydride 3 (Tab. 1, 3 und 4)

Allgemeines: Alle Arbeiten müssen mit trockenen Lösungsmitteln (destilliert über Calciumhydrid, gelagert über hochaktivem Molekularsieb 4 Å) und unter extremem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden. Die so dargestellten Verbindungen **3** enthalten nur geringe, spektroskopisch nicht nachweisbare Spuren an Trifluormethansulfonsäure (**4**)¹⁴⁾.

Methode A: Zu den Carbonsäurechloriden **1** gibt man bei Raumtemp. portionsweise Silber-trifluormethansulfonat (**2**) (exotherme Reaktion), läßt 3 h bei Raumtemp. – im Falle der festen

Tab. 3. Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **3** (Methoden, Ausbeuten in % und Siedepunkte siehe Tab. 1)

	Ausgangsprodukte g (mmol)			Reaktions- zeit h	temp. °C	Ausb. g	Reaktionsprodukt Summen- formel (Molmasse)	Reaktionsprodukt			
	1	2	4					C	H	S	
a	2.81 (20.0)	6.60 (25.7)		3	20	3a 3.62	C ₈ H ₄ F ₃ O ₄ S (254.2)	Ber. 37.80 Gef. 36.90	1.98 2.20	12.61 13.14	
b	1.71 (10.0)	2.57 (10.0)		2	-30	3b 2.87	C ₉ H ₇ F ₃ O ₅ S (284.2)	Ber. 38.03 Gef. 38.22	2.48 2.70	11.28 11.22	
c	2.32 (15.0)	6.70 (26.0)		3	20	3c 3.66	C ₉ H ₇ F ₃ O ₄ S (268.2)	Ber. 40.30 Gef. 40.40	2.63 2.52	11.95 12.23	
c	3.10 (20.0)	5.14 (20.0)		2	-30	3c 5.10					
c	3.10 (20.0)		3.0 (20.0)	5	120 (Ölbad)	3c 2.10		Gef. 38.02	2.68	12.49	
d	2.32 (15.0)	6.50 (25.3)		3	20	3d 3.64	C ₉ H ₇ F ₃ O ₄ S (268.2)	Gef. 40.20	2.69	11.83	
e	2.63 (15.0)	6.40 (24.9)		3	20	3e 3.92	C ₈ H ₄ ClF ₃ O ₄ S (288.6)	Ber. 33.29 Gef. 33.45	1.40 1.70	11.11 11.06	12.28 12.41
f	3.71 (20.0)	8.61 (33.5)		3	100	3f 4.49	C ₈ H ₄ F ₃ NO ₆ S (299.2)	Ber. 32.12 Gef. 31.85	1.35 1.55	10.72 10.43	4.68 4.71
g	2.53 (15.0)	6.70 (26.0)		3	20	3g 3.55	C ₁₀ H ₉ F ₃ O ₄ S (282.2)	Ber. 42.55 Gef. 42.32	3.21 3.26	11.36 11.42	
h	1.97 (10.0)	2.57 (10.0)		2	-30	3h 2.94	C ₁₂ H ₁₃ F ₃ O ₄ S (310.3)	Ber. 46.45 Gef. 46.35	4.22 4.51	10.33 10.09	
i	2.19 (10.0)	2.57 (10.0)		2	-30	3i 2.70	C ₁₄ H ₁₇ F ₃ O ₄ S (338.4)	Ber. 49.70 Gef. 49.89	5.06 5.35	9.48 9.43	
k	1.41 (8.3)	2.14 (8.3)		2	-30	3k 2.31	C ₁₀ H ₉ F ₃ O ₄ S (282.2)	Ber. 42.55 Gef. 42.75	3.21 3.42	11.36 11.14	
l	1.83 (10.0)	2.57 (10.0)		2	-30	3l 2.84	C ₁₁ H ₁₁ F ₃ O ₄ S (296.3)	Ber. 44.59 Gef. 44.76	3.74 3.83	10.82 10.90	
m	2.0 (10.0)	2.57 (10.0)		2	-30	3m 2.95	C ₁₁ H ₁₁ F ₃ O ₅ S (312.2)	Ber. 42.31 Gef. 42.06	3.55 3.74	10.27 10.01	
n	2.70 (13.3)	6.30 (24.5)		3	100	3n 3.30	C ₁₀ H ₈ ClF ₃ O ₄ S (316.7)	Ber. 37.93 Gef. 38.19	2.55 2.74	10.13 10.18	11.20 11.38
o	3.30 (15.5)	5.70 (22.2)		3	100	3o 3.94	C ₁₀ H ₈ F ₃ NO ₆ S (327.2)	Ber. 36.70 Gef. 36.83	2.46 2.53	9.80 9.77	4.28 4.02
p	0.79 (10.0)	2.83 (11.0)		20	-50	3p a)					
q	1.07 (10.0)	2.83 (11.0)		20	-50	3q a)					
r	1.21 (10.0)	2.83 (11.0)		20	-50	3r a)					
s	1.67 (10.0)	2.83 (11.0)		20	-50	3s a)					
t	0.91 (10.0)	2.83 (11.0)		20	-50	3t a)					

a) Quant. Umsatz (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt).

Tab. 4. IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Carbonsäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride R-CO-O-SF₂CF₃ (3)

R	IR (cm ⁻¹) ^{a)}		¹ H-NMR δ (ppm) ^{b)}	
	ν _{C=O}	ν _{C≡O}	Aromaten-H	Sonstige
3a C ₆ H ₅	1795 1825		7.3 – 8.2 (m, 5H)	
3b 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	1790 1820	2195	7.00 (AA', J = 9Hz, H ^{3,5}) 8.01 (BB', J = 9Hz, H ^{2,6})	3.00 (s, 3H, CH ₃ O)
3c 4-CH ₃ C ₆ H ₄	1820 1790	2200	7.33 (AA', J = 8Hz, H ^{3,5}) 7.93 (BB', J = 8Hz, H ^{2,6})	2.43 (s, 3H, CH ₃)
3d 2-CH ₃ C ₆ H ₄	1820 1785	2200	7.2 – 8.4 (m, H ³⁻⁶)	2.63 (s, 3H, CH ₃)
3e 4-ClC ₆ H ₄	1820 1790		7.47 (AA', J = 9Hz, H ^{3,5}) 7.96 (BB', J = 9Hz, H ^{2,6})	
3f 4-NO ₂ C ₆ H ₄	1820 1785		8.36 (AA'BB', 4H)	
3g 2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	1800 1770	2200	7.08 – 7.21 (m, H ^{3,5}) 7.84 – 8.0 (m, H ⁶)	2.40 (s, 3H, 4-CH ₃) 2.61 (s, 3H, 2-CH ₃)
3h 2,6-(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₃	1835 1797	2197	7.1 – 8.0 (m, H ³⁻⁵)	1.36 (t, J = 8Hz, 6H, CH ₃) 2.88 (q, J = 8Hz, 4H, CH ₂)
3i 2,6-[(CH ₃) ₂ CH] ₂ C ₆ H ₃	1836 1799	2196	7.1 – 8.0 (m, H ³⁻⁵)	1.33 (d, J = 7Hz, 6H, CH ₃) 3.06 (h, J = 7Hz, 2H, iPr-CH)
3k 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	1830 1792	2197	7.1 – 7.7 (m, H ³⁻⁵)	2.55 (s, 6H, 2,6-CH ₃)
3l 2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	1785 1725	2193	6.86 (s, H ^{3,5})	2.41 (s, 6H, 2,6-CH ₃) 2.28 (s, 3H, 4-CH ₃)
3m 4-CH ₃ O- 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂	1782 1722	2173	6.72 (s, H ^{3,5})	2.51 (s, 6H, CH ₃) 3.90 (s, 3H, CH ₃ O)
3n 4-Cl-2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂	1830 1800	2202	7.21 (s, H ^{3,5})	2.50 (s, 6H, CH ₃)
3o 4-NO ₂ - 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂	1835 1818	2217	8.14 (s, H ^{3,5})	2.65 (s, 6H, CH ₃)
3p CH ₃ ^{c)}				2.45 (s)
3q (CH ₃) ₂ CH ^{c)}				1.33 (d, J = 7Hz, 6H, CH ₃) 2.88 (h, J = 7Hz, 1H, CH)
3r (CH ₃) ₃ C ^{c)}				1.36 (s, 9H, CH ₃)
3s C ₆ H ₅ CH=CH ^{c)}			7.50 (breit)	6.37 (d, J = 16Hz, 1H, PhCH) 7.90 (d, J = 16Hz, 1H, =CH)
3t $\begin{matrix} \text{H}^{\text{A}} \\ \text{B} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} = \text{C} - \text{H}^{\text{C}}$ ^{c)}				6.50 (H ^A , J _{AB} = 0.1Hz) 6.86 (H ^B , J _{BC} = 10.6Hz) 6.24 (H ^C , J _{AC} = 17.2Hz)

a) In 1,2-Dichlorethan. – b) In CDCl₃, TMS als int. Standard. – c) In CDCl₃ bei –40°C.

Säurechloride **1f**, **n** und **o** **3** h bei 100°C – stehen und destilliert anschließend die Anhydride **3** vorsichtig i. Vak. ab.

Methode B: Man kondensiert bei –30°C zu 2.57 g (10.0 mmol) **2** ca. 25 ml Schwefeldioxid, gibt bei –30°C aus einer Spritze langsam 10.0 mmol **1** zu – im Falle der festen Säurechloride eine gesättigte Lösung in Dichlormethan –, rührt 2 h nach, filtriert über eine Vak.-Fritte vom

Silberchlorid ab und engt das Filtrat i. Vak. zur Trockne ein. Die Anhydride **3** fallen analysenrein an.

Methode C: **1** wird mit **4** in 10 ml absol. 1,2-Dichlorethan 5 h unter Rückfluß gerührt (Ölbadtemp. 120°C). Nach Abdestillieren des Dichlorethans wird der Rückstand i. Vak. destilliert.

Methode D: Zu 2.83 g (11.0 mmol) **2** in 10 ml Dichlormethan läßt man bei -50°C in 30 min 10 mmol aliphatisches Carbonsäurechlorid **1** in 10 ml Dichlormethan tropfen und rührt 20 h nach. Die anschließende ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt quantitativen Umsatz zum entsprechenden Anhydrid **3**. Die in Tab. 4 aufgeführten ¹H-NMR-Signale wurden aus Ansätzen in Deuteriochloroform (-50°C) bei -40°C gemessen.

Carbonsäure-methansulfonsäure-anhydride **7**

a) *Silber-methansulfonat (6):* Man läßt zu 42.39 g (0.40 mol) einer kalt gesättigten Lösung von Natriumcarbonat im Dunkeln eine gesättigte wäßrige Lösung von 135.9 g (0.80 mol) Silbernitrat

Tab. 5. Carbonsäure-methansulfonsäure-anhydride **7** (Ausbeuten in % und Siedepunkte siehe Tab. 2) nach Methode A aus 15.0 mmol Carbonsäurechloriden **1** und 4.56 g (22.5 mmol) Silber-methansulfonat (**6**)

1	g	Ausb. g	Reaktionsprodukt							
			Summenformel (Molmasse)	C	H	S	Cl	N		
1a	2.11	7a	2.53	C ₈ H ₈ O ₄ S (200.2)	Ber.	47.99	4.03	16.02		
					Gef.	47.95	4.23	16.13		
1c	2.32	7c	2.96	C ₉ H ₁₀ O ₄ S (214.3)	Ber.	50.46	4.71	14.97		
					Gef.	50.78	4.73	14.95		
1d	2.32	7d	2.86		Gef.	50.36	4.75	14.83		
1e	2.63	7e	2.77	C ₈ H ₇ ClO ₄ S (234.6)	Ber.	40.95	3.01	13.66		
					Gef.	40.89	3.12	13.70		
1f	2.78	7f	3.31	C ₈ H ₇ NO ₆ S (245.2)	Ber.	39.19	2.88	13.08		5.71
					Gef.	38.96	2.93	12.95		5.79
1g	2.53	7g	3.17	C ₁₀ H ₁₂ O ₄ S (228.3)	Ber.	52.62	5.30	14.05		
					Gef.	52.70	5.47	14.00		
1h	2.95	7h	3.53	C ₁₂ H ₁₆ O ₄ S (256.3)	Ber.	56.23	6.29	12.51		
					Gef.	56.12	6.31	12.48		
1i	3.37	7i	3.88	C ₁₄ H ₂₀ O ₄ S (284.4)	Ber.	59.12	7.09	11.27		
					Gef.	59.12	7.21	11.19		
1k	2.53	7k	3.19	C ₁₀ H ₁₂ O ₄ S (228.3)	Ber.	52.62	5.30	14.04		
					Gef.	52.50	5.39	13.89		
1l	2.74	7l	3.36	C ₁₁ H ₁₄ O ₄ S (242.3)	Ber.	54.52	5.83	13.23		
					Gef.	54.58	5.88	13.22		
1m	2.98	7m	2.77	C ₁₁ H ₁₄ O ₅ S (258.3)	Ber.	51.15	5.47	12.42		
					Gef.	51.10	5.69	12.30		
1n	3.05	7n	3.46	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₄ S (262.7)	Ber.	45.72	4.22	12.20	13.49	
					Gef.	45.82	4.30	12.04	13.52	
1o	3.20	7o	3.92	C ₁₀ H ₁₁ NO ₆ S (273.3)	Ber.	43.95	4.06	11.74		5.12
					Gef.	44.21	4.31	11.82		5.23
1p	1.18	7p	1.69	C ₃ H ₆ O ₄ S (138.1)	Ber.	26.08	4.38	23.31		
					Gef.	25.86	4.63	23.31		
1u	1.39	7u	2.06	C ₄ H ₈ O ₄ S (152.2)	Ber.	31.57	5.30	21.07		
					Gef.	31.55	5.34	20.87		

tropfen, saugt das Silbercarbonat ab, wäscht es mit 2 l Wasser, schlämmt es nach Trocknen (Ausb. 107.9 g, 98%) in 1.5 l Wasser auf und läßt hierzu unter starkem Rühren 72.08 g (0.75 mol) Methansulfonsäure tropfen. Nach Rühren über Nacht, Abfiltrieren und Abdestillieren des Wassers i. Vak. gibt man 2mal 250 ml absol. Benzol zu, engt i. Vak. zur Trockne ein und trocknet den mit Silber verunreinigten Benzolkomplex bei 80°C i. Vak. Der Rückstand wird in absol. Acetonitril gelöst, die Lösung filtriert, mit derselben Menge absol. Benzol versetzt und das Silbermethansulfonat abfiltriert. Ausb. nach Trocknen bei 80°C i. Vak. 141.8 g (93%).

b) Das Säurechlorid **1** wird in der ausgeheizten Destillationsapparatur (1.5 h bei 220°C/10⁻³ Torr) mit **6** überschichtet. Dann wird unter trockenem Stickstoff erhitzt, bis eine Schmelze entsteht und i. Vak. destilliert oder sublimiert.

Tab. 6. IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Carbonsäure-methansulfonsäure-anhydride **7**

R	IR (cm ⁻¹) ^{a)} ν _{C=O}	Aromaten-H	¹ H-NMR δ (ppm) ^{b)}	
			CH ₃ SO ₂ (s, 3H)	Sonstige
7a C ₆ H ₅	1760	7.33–8.20 (m, 5H)		
7c 4-CH ₃ C ₆ H ₄	1755	7.33 (AA', J = 8 Hz, H ^{3,5}) 7.97 (BB', J = 8 Hz, H ^{2,6})	3.48	2.45 (s, 3H, CH ₃)
7d 2-CH ₃ C ₆ H ₄	1760	7.20–8.13 (m, 4H)	3.47	2.63 (s, 3H, CH ₃)
7e 4-ClC ₆ H ₄	1760	7.52 (AA', J = 9 Hz, H ^{3,5}) 8.03 (BB', J = 9 Hz, H ^{2,6})	3.52	
7f 4-NO ₂ C ₆ H ₄	1775	8.34 (AA'/BB', 4H)	3.53	
7g 2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	1760	6.97–7.27 (m, H ^{3,5}) 7.80–8.03 (m, H ⁶)	3.46	2.38 (s, 3H, 4-CH ₃) 2.60 (s, 3H, 2-CH ₃)
7h 2,6-(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₃	1775	6.97–7.45 (m, H ³⁻⁵)	3.42	1.25 (t, J = 7.5 Hz, 6H, CH ₃) 2.71 (q, J = 7.5 Hz, 4H, CH ₂)
7i 2,6-[(CH ₃) ₂ CH] ₂ C ₆ H ₃	1780	7.15–7.64 (m, H ³⁻⁵)	3.47	1.32 (d, J = 7.0 Hz, 6H, CH ₃) 2.95 (q, J = 7.0 Hz, 2H, CH)
7k 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	1775	7.0–7.47 (m, H ³⁻⁵)	3.44	2.43 (s, 6H, CH ₃)
7l 2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	1770	6.92 (s, H ^{3,5})	3.41	2.28 (s, 3H, 4-CH ₃) 2.38 (s, 6H, 2,6-CH ₃)
7m 4-CH ₃ O- 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂	1760	6.64 (s, H ^{3,5})	3.83	2.47 (s, 6H, CH ₃) 3.33 (s, 3H, CH ₃ O)
7n 4-Cl-2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂	1775	7.13 (s, H ^{3,5})	3.46	2.42 (s, 6H, CH ₃)
7o 4-NO ₂ - 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂	1775	8.02 (s, H ^{3,5})	3.53	2.55 (s, 6H, CH ₃)
7p CH ₃	1800	–	3.33	2.28 (s, 3H, CH ₃ CO)
7u CH ₃ CH ₂	1795	–	3.33	1.20 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH ₃) 2.57 (q, J = 7.3 Hz, 2H, CH ₂ CO)

a) In 1,2-Dichlorethan. – b) In CDCl₃, TMS als int. Standard.

Quantitative IR-Untersuchungen: Die Schichtdicke der CaF₂-Küvette betrug 0.1 mm. Die Extinktionsmessungen wurden auf dem Gerät PE 221 bei vierfacher Dehnung der Abszisse durchgeführt. Die Temperatur in der Küvette war nach ca. 20 min konstant und betrug 30°C. Die Proben wurden vor der Messung 30 min im Strahlengang des Spektrometers temperiert. Die Extinktions-

werte (Mittelwerte aus 3–5 Aufnahmen) wurden aus der Extinktion im Bandenmaximum E_{\max} und dem Wert E_0 an der tangentiellen Basislinie ermittelt.

Extinktionsmessungen an 2,6-di- und 2,4,6-trisubstituierten Benzoesäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden: Die 4-Chlor- (**3n**) und 4-Nitro-2,6-dimethyl-Derivate (**3o**) wurden in Meßkolben destilliert und diese nach Differenzwägung zur Bestimmung der Einwaage mit 1,2-Dichlorethan aufgefüllt.

Die 4-H- (**3k**), 4-Methyl- (**3l**), 4-Methoxy-2,6-dimethyl-Derivate (**3m**) sowie das 2,6-Diisopropyl-Derivat **3i** wurden in Lösung dargestellt: Zu der Aufschlammung von 10 mmol (2.57 g) Silber-trifluormethansulfonat (**2**) in ca. 40 ml 1,2-Dichlorethan gibt man bei -20°C 10 mmol des entsprechenden Säurechlorids **1** (198.5 mg **1m**, 182.5 mg **1l**, 168.5 mg **1k**, 224.5 mg **1i**). Nach Absitzenlassen des Silberchlorid-Niederschlags prüft man auf Vollständigkeit der Umsetzung (Zugeben von **2** bzw. **1** zu Proben der überstehenden Lösung) und gibt – falls erforderlich – den im Unterschub vorhandenen Reaktionspartner noch zu. Danach wird vom Silberchlorid-Niederschlag über eine Vak.-Fritte in einen 50-ml-Meßkolben filtriert und nach Erwärmen auf Raumtemp. mit 1,2-Dichlorethan aufgefüllt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte nach Überführung aliquoter Teile dieser Lösung mit demselben Volumen Methanol in die Methylester gaschromatographisch mit Hilfe substanzspezifischer Korrekturfaktoren aus authentischen Vergleichsverbindungen und 1 ml einer 0.25 M Lösung von 1,3-Dinitrobenzol in absol. 1,2-Dichlorethan als Standard.

Die Extinktionsbestimmung der Benzoylium-Bande im Bandenmaximum erfolgte IR-spektroskopisch nach Verdünnen der Ausgangslösungen mit 1,2-Dichlorethan. Nach Zugabe von Trifluormethansulfonsäure (**4**) wurde die Bestimmung wiederholt und der molare Anteil x des entsprechenden Benzoylium-Ions **5** in der Lösung des Anhydrids bei der jeweiligen Konzentration berechnet (s. theoretischer Teil).

Tab. 7. Dissoziationsgleichgewichte der 4-substituierten 2,6-Dimethylbenzoesäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **3k–o** in 1,2-Dichlorethan bei 30°C

Verbindung	Konzentration [mmol/l]	Dissoziationsgrad [x]	K' [mol · l ⁻¹]
3m	100	0.79	0.297
	50	0.87	
3l	128.5	0.66	0.128
	64	0.66	
	100 ^{a)}	0.66	
3k	142	0.285	$1.63 \cdot 10^{-2}$
	96	0.34	
	58	0.45	
	100 ^{a)}	0.33	
3n	144	0.26	$1.45 \cdot 10^{-2}$
	122	0.30	
	40.7	0.33	
	100 ^{a)}	0.315	
3o	100	0.1 ^{b)}	$1.1 \cdot 10^{-3}$

a) Interpoliert. – b) Geschätzt.

- 1) 24. Mittel.: Zur elektrophilen Aromatensubstitution; 23. Mittel.: F. Effenberger und R. Gutmann, Chem. Ber. **115**, 1089 (1982).
- 2) 2a) G. Epple, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1972. – 2b) J. K. Eberhard, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1978. – 2c) U. Bühler, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1975. – 2d) E. Sohn, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1982.
- 3) F. Effenberger und G. Epple, Angew. Chem. **84**, 294 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 200 (1972).
- 4) 4a) B. Chevrier und R. Weiss, Angew. Chem. **86**, 12 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 1 (1974). – 4b) G. A. Olah, A. Germain und A. M. White, Acylium Ions in „Carbonium Ions“, Herausgeber G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Bd. V, S. 2049 ff., J. Wiley and Sons, New York 1976. – 4c) H. H. Perkampus und E. Baumgarten, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 496 (1964). – 4d) R. Corriu, M. Dore und R. Thomassin, Tetrahedron **27**, 5601 (1971).
- 5) F. Effenberger, Angew. Chem. **92**, 147, und zwar S. 161 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 151 (1980).
- 6) H. Minato, T. Miura und M. Kobayashi, Chem. Lett. **1977**, 609.
- 7) T. R. Forbus, jr. und J. C. Martin, J. Org. Chem. **44**, 313 (1979).
- 8) R. D. Howells und J. D. McCown, Chem. Rev. **77**, 69 (1977).
- 9) J. March, Advanced Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 253, McGraw Hill Comp., New York 1977.
- 10) H. Hjeds, K. P. Hansen und B. Jerslev, Acta Chem. Scand. **19**, 2166 (1965).
- 11) M. Häring, Helv. Chim. Acta **43**, 104 (1960).
- 12) I. Belsky, Tetrahedron **28**, 1001 (1972).
- 13) R. H. Haszeldine und J. M. Kidd, J. Chem. Soc. **1954**, 4228.
- 14) F. Effenberger, E. Sohn und G. Epple, Chem. Ber. **116**, 1195 (1983), nachstehend.

[216/82]