

Received: July 25, 1975

PERHALOGENMETHYLMERCAPTO-HETEROCYCLEN, (VII) [1]
KONKURRENZREAKTIONEN ELEKTRONENARMER, SUBSTITUIERTER AROMATEN
UM DIE HALOGENMETHYLMERCAPTO- BZW. CHLORGRUPPE VON
 $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$ IN STARKEN SÄUREN

ALOIS HAAS^{*} und VOLKER HELLOWIG

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
D-4630 Bochum, Postfach 2148

ZUSAMMENFASSUNG

Elektronenarme Aromaten wie 2,5-Bis(trifluormethylmercapto)thiophen (1a) oder (Trifluormethylmercapto)benzol (8a) reagieren mit F_3CSCl in Gegenwart von $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ als Katalysator hauptsächlich zu 3-Chlor-2,5-bis(trifluormethylmercapto)thiophen (3a) bzw. 1-Chlor-4- und 2-(trifluormethylmercapto)benzol (10, 10'). Diese Reaktion konkurriert mit der zu erwartenden Umsetzung zum 2,3,5-Tris(trifluormethylmercapto)thiophen (2a) bzw. 1,4- und 1,2-Bis(trifluormethylmercapto)benzol (9, 9'). Weitere Reaktionen von desaktivierten Aromaten mit $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$ zeigen, daß die Chlorsubstitution allgemein unter dem katalytischen Einfluß starker Säuren abläuft. - Für beide Substitutionsreaktionen werden Reaktionsmechanismen angegeben. Eine in Aromaten vorhandene $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS}$ -Gruppe dirigiert bei Angriff eines positiven Ions, z.B. H^+ , mit einem -M-Effekt und bei Umsetzungen mit positiv polarisierten Molekülen, z.B. $\text{CF}_3\text{S}^{\delta+}\text{Cl}^{\delta-}$, mit dem bekannten +M-Effekt.

SUMMARY

Electron-deficient aromatics, such as 2,5-bis(trifluoromethylmercapto)thiophene (1a) or (trifluoromethylmercapto)benzene (8a), react with F_3CSCl in the presence of $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ as a catalyst

to give mainly 3-chloro-2,5-bis(trifluoromethylmercapto)thiophen (3a) and 1-chloro-4- or 2-(trifluoromethylmercapto)benzene (10, 11) respectively. This reaction competes with the one expected to result in 2,3,5-tris(trifluoromethylmercapto)thiophene (2a) and 1,4- and 1,2-bis(trifluoromethylmercapto)benzene (9, 9'), respectively. Further reactions of deactivated aromatics with $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$ show that the chlorine substitution is in general catalysed by strong acids. Reaction mechanisms are proposed for both Substitutions. The $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS}$ group in aromatics exerts a -M-effect in the case of an attack of a positive ion, e.g. H^+ ,

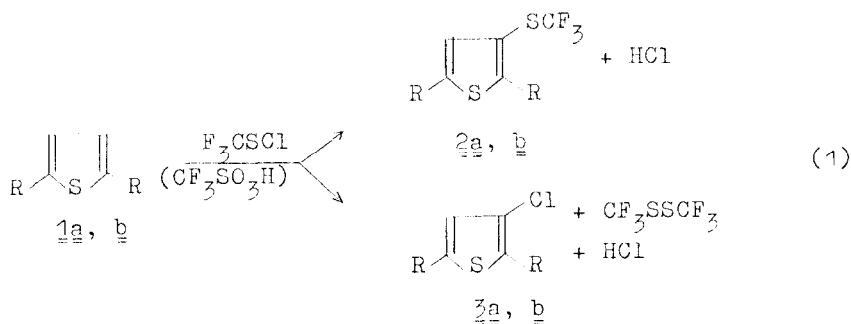
the well-known +M-effect in the case of reactions with positively polarized molecules, e.g. $\text{CF}_3\text{S}^{\delta+}\text{Cl}^{\delta-}$.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

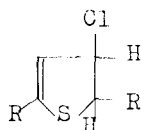
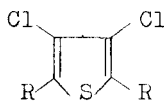
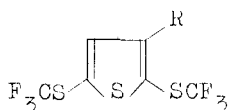
Versuche zur säurekatalysierten Substitution des Thiophens mit Perfluorchlormethansulfenylchloriden, $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCl}$ ($n = 1-3$), haben bereits zur Synthese zahlreicher Mono- und Disubstitutionsprodukte geführt [1].

So setzt sich Thiophen mit F_3CSCl in Gegenwart von SnCl_4 zum 2-(Trifluormethylmercapto)thiophen um, das bei Anwesenheit katalytischer Mengen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zum 2,5-Bis(trifluormethylmercapto)thiophen (1a) weiter reagiert [1].

Ein Zusatz äquimolarer Mengen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ermöglicht eine darüber hinausgehende Substitution. Die Reaktion von 2,5-Bis(perfluorchlormethylmercapto)thiophenen (1) mit F_3CSCl verläuft unter diesen Bedingungen allerdings unter Bildung zweier Endprodukte gemäß:



	R
<u>1a</u>	SCF ₃
<u>1b</u>	SCF ₂ Cl

4a, b5a6 : R = SOCF₃7 : R = SO₂F

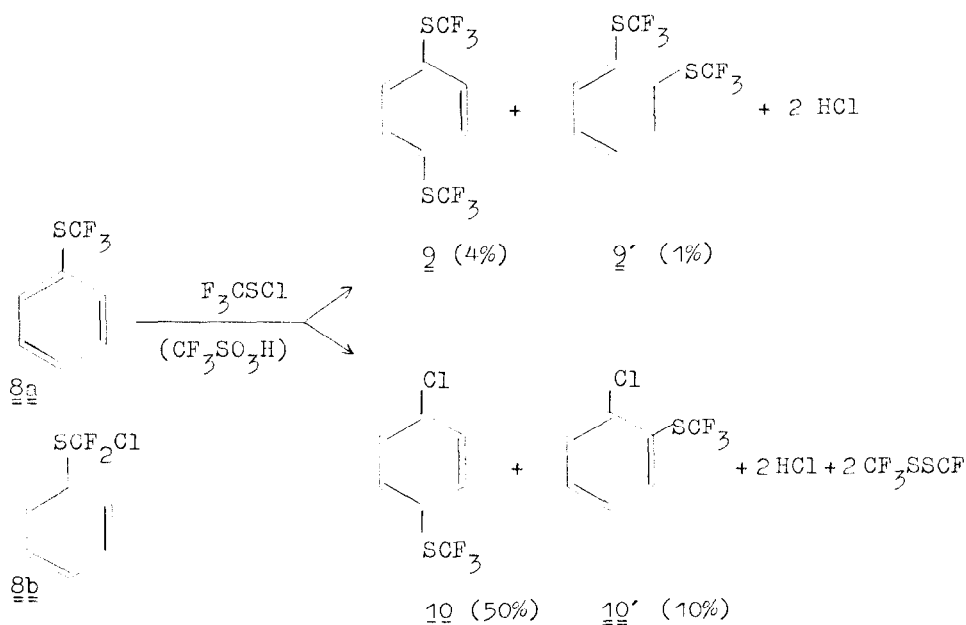
Von den erwarteten Tris(perfluorchlormethylmercapto)thiopenen 2 läßt sich nur 2a nach destillativer Anreicherung mit etwa 1% Ausbeute gaschromatographisch isolieren. Hauptprodukte sind jeweils die chloresubstituierten Derivate 3a (<40%) bzw. 3b (>60%). Zusätzlich entstehen die von 2 abgeleiteten 2,3-Dihydrothiophene 4a und b.

Bei der Umsetzung von 3a mit F₃CSCl in CF₃SO₃H wird lediglich ein weiteres Chloratom unter Bildung von 3,4-Dichlor-2,5-bis(trifluoromethylmercapto)thiophen (5a) eingeführt. Präparative Mengen an 2a können durch Umsetzung von F₃CSCl mit CF₃SO₃Ag in CF₃SO₃H und anschließende Zugabe von 1a synthetisiert werden (Ausb. 26%). Vermutlich entsteht bei dieser Reaktionsführung, wie in ähnlichen Fällen [2,3], intermediär ein katalytisch hochwirksames Sulfensäure-sulfonsäure-anhydrid. Als zusätzliches Reaktionsprodukt läßt sich ferner ein nicht trennbares Gemisch von 3-(Trifluormethylsulfinyl)-2,5-bis(trifluormethylmercapto)thiophen (6) und 2,5-Bis(trifluormethylmercapto)-3-thiophensulfonylfluorid (7) identifizieren.

Um weitere Aufschlüsse über den ungewöhnlichen Reaktionsablauf nach (1) zu erhalten, wurden analoge Untersuchungen am Benzol durchgeführt. Die Umsetzung mit F₃CSCl in Anwesenheit von CF₃SO₃H führt in glatter Reaktion zum (Trifluormethylmercapto)-benzol (8a), wobei die Ausbeuten bislang bekannter Verfahren [4,5] beträchtlich übertroffen werden. Die entsprechende Umsetzung mit

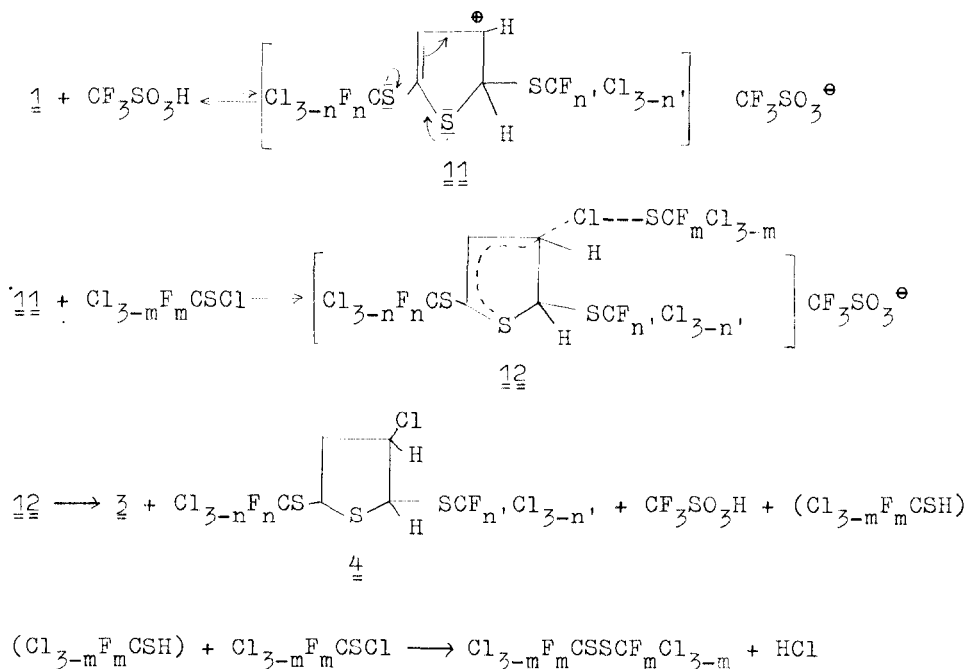
ClF_2CSCl liefert Chlordifluormethylmercaptobenzol (8b) nur in sehr geringer Ausbeute; es ist jedoch auch durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit ClF_2CSCl erhältlich.

(8a) verhält sich bei der Reaktion mit F_3CSCl in Gegenwart von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ähnlich wie das disubstituierte Thiophen-Derivat 1a - ein Beweis für den Reaktivitätsunterschied der eingesetzten Aromaten. Auch in diesem Fall ist die Substitution zum Chlorderivat die Hauptreaktion:



Zur Deutung des Reaktionsablaufs nach (1) bzw. (2) lassen sich folgende Aussagen treffen: Die (durch den Zusatz von Katalysatoren verstärkte) Polarisierung der Sulfonylchloride gemäß $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CS}^{\delta+}\text{C}$ ermöglicht hinreichend aktiven Aromaten eine Reaktion mit der Halogenmethylmercapto-Gruppe (Bildung von 2 bzw. 2'). Ist jedoch die Nucleophilie des Aromaten durch elektronenziehende Substituenten stark vermindert, so gewinnt die Konkurrenzreaktion mit dem Chlor-Atom die Oberhand (Bildung von 10 bzw. 10'). Dabei dürfte die katalytische Wirkung von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ auf einer einleitenden Protonierung des Aromaten beruhen. Die Reaktion mit 1 läßt sich demnach wie

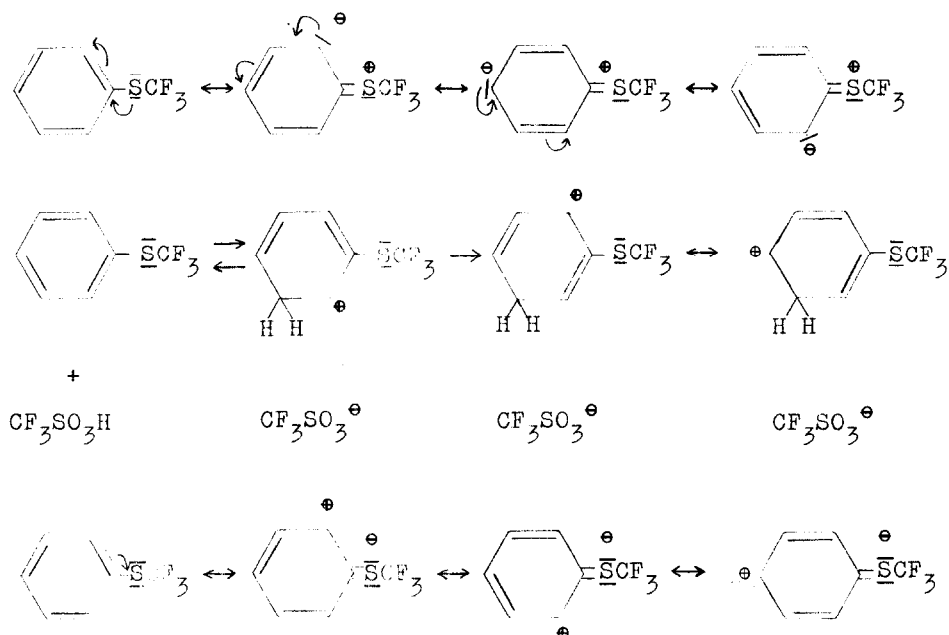
folgt formulieren: Nach Bildung eines Thiophenium-Kations (11) erfolgt eine Wechselwirkung mit dem negativ polarisierten Chlor des Sulfenylchlorids. Ueber einen Uebergangszustand 12 entstehen die beobachteten Endprodukte 3 und 4, sowie HCl und das entsprechende Disulfan. Die Bildung von 3 kann dabei möglicherweise so gedeutet werden, daß der Uebergangszustand 12 sich partiell unter Eliminierung von $\text{Cl}_{3-m}\text{F}_m\text{CSH}$ stabilisiert, das mit überschüssigem Sulfensäurechlorid weiterreagiert:



Die zuletzt beschriebene Reaktion läuft an desaktivierten Aromaten unter Säurekatalyse offenbar generell ab, da auch bei Umsetzungen von Halogenbenzolen mit F_3CSCl in wasserfreiem HF o- und p-Dihalogenbenzole in höheren Konzentrationen anfallen [5].

Legt man die diskutierten Mechanismen zugrunde, so ergibt sich für die Reaktion von 8a mit F_3CSCl in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zu den o- und p-substituierten Produkten 9 bzw. 10 folgende Analogie: Eine nucleophile Reaktion des Aromaten mit dem Sulfenylchlorid (unter Bildung von 9 und 9') ist nur möglich, wenn die F_3CS -Gruppe mit

einem +M-Effekt dirigiert; im Uebergangszustand können die Grenzstrukturen in (3) vorliegen: Die Konkurrenzreaktion (Bildung von $\underline{10}$ und $\underline{10'}$) verläuft, wie bei $\underline{3}$, über eine Protonierung des Aromaten im ersten Reaktionsschritt, (4).



Der Eintritt des Protons kann nur in m-Stellung erfolgen; die F_3CS -Gruppe dirigiert somit in diesem Fall mit einem -M-Effekt gemäß (5).

Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als alle bislang durchgeführten Untersuchungen [6,7] der F_3CS -Gruppe im Uebergangszustand eine ausschließlich o-p-dirigierende Wirkung (+M-Effekt) zuschreiben.

Eine mögliche Erklärung für das experimentell beobachtete unterschiedliche Verhalten liefert eine genauere Betrachtung der jeweiligen Uebergangszustände:

Bei der Reaktion zu $\underline{9}$ liegt im Uebergangszustand eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -artige Wechselwirkung zwischen Aromat und Sulfonylchlorid vor. Für diese

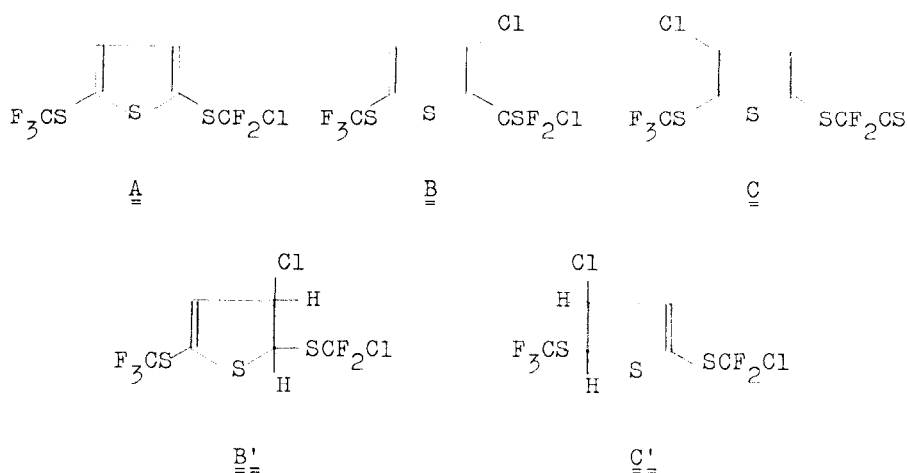
Reaktionstyp wird ein in der Nähe eines σ -Komplexes liegender Uebergangszustand postuliert [8], woraus für die F_3CS -Gruppe ein +M-Effekt resultiert.

Für die Reaktion zu 10, bei der die angreifende Spezies ein Kation (H^+) ist, kann ein π -Komplex-ähnlicher Uebergangszustand angenommen werden [9]. Von ausschlaggebender Bedeutung ist somit die Elektronendichte im Grundzustand [6, 10], so daß für die F_3CS -Gruppe hier ein -M-Effekt wirksam ist. Die $F_nCl_{3-n}CS$ -Gruppe ist also nicht in jedem Fall streng o- und p-dirigierend, sondern sie dirigiert je nach angreifender Spezies. Man sollte sie daher besser als Substituenten mit einem $\pm$ M-Effekt charakterisieren.

NMR- UND MASSENSPEKTREN

1H - und ^{19}F -NMR-Spektren einschließlich Kopplungskonstanten sowie Massenspektren sind im präparativen Teil angegeben. Um das Auftreten des Thiophenium-Kations 11 (bzw. Ionenpaar) nachzuweisen, wurde CF_3SO_3H mit 1a im Molverhältnis 3:1 in einem NMR-Röhrchen mit externem Standard bei 50°C vermessen. Die Komponenten färben sich beim Zusammengeben rot und bilden bei 50°C eine homogene Phase. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt neben dem Signal der F_3CS -Gruppen von 1a zwei Peaks gleicher Intensität ($\approx 25\%$ des Hauptsignals), die um -6' bzw. -20 Hz gegenüber dem Hauptsignal verschoben erscheinen und 11 zugeordnet werden müssen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von 4a zeigt $\delta(2-F_3CS)$ um +125 Hz (Dublett) und $\delta(5-F_3CS)$ um -17 Hz gegenüber den entsprechenden Werten von 1a verschoben. Analog beobachtet man bei 3a, bezogen auf 1a, eine Verschiebung von $\delta(2-F_3CS)$ um +75 und $\delta(5-F_3CS)$ um +30 Hz. Für 4b betragen die Abweichungen für $\delta(2-ClF_2CS)$ +127 Hz (Dublett) und für $\delta(5-ClF_2CS)$ -25 Hz; analog verschiebt sich in 3b $\delta(2-ClF_2CS)$ um +75 Hz und $\delta(5-ClF_2CS)$ um +19 Hz, jeweils bezogen auf 1b. Die Kopplungskonstante der Dubletts in 4a und b beträgt jeweils 0,4 Hz; 1H -Entkopplung zeigt, daß die Aufspaltung auf eine 2- F_3CS / bzw. 2- ClF_2CS -Kopplung mit dem 1H -Peak bei 7.47 ppm zurückzuführen ist. Diese 1H - ^{19}F -Kopplung zwischen einer $F_{3-n}Cl_nCS$ -Gruppe und einem Ringproton konnte bei keinem aromatischen Derivat beobachtet werden.

Zusätzliche Hinweise für das Auftreten von Dihydroprodukten [11] während der säurekatalysierten Reaktion von 2,5-Bis(halogenmethylmercapto)thiophenen mit R_1SCl liefern auch die Umsetzungen von 2-(Chlordifluormethylmercapto)-5-(trifluormethylmercapto)thiophen mit CF_3SCl in Gegenwart von CF_3SO_3H . Die ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgte Reaktion zeigt das Auftreten der Isomeren 3-Chlor-2-(chlor-difluormethylmercapto)-5-(trifluormethylmercapto)thiophen (B) und 3-Chlor-2-(trifluormethylmercapto)-5-(chlordifluormethylmercapto)thiophen (C) im Verhältnis 48% zu 40%. Die entsprechenden 2,3-Dihydrothiophene B', C' treten im Verhältnis 7% zu 6% auf, so daß beiden Fällen das Verhältnis der entsprechenden aromatischen (B: zu Dihydroprodukten (B':C')) annähernd gleich groß ist (1.20 bzw. 1.1). Die chemische Verschiebung, bezogen auf A [$\delta(5-CF_3S) = 45.1$ ppm, $\delta(2-CF_2ClS) = 30.2$ ppm] ist in B für $\delta(5-CF_3S)$ um +30 Hz und in B' um -20 Hz sowie für $\delta(2-CF_2ClS)$ um +77 Hz für B bzw. +130 Hz (Dublett) für B' verschoben. Analog ist in C $\delta(2-CF_3S)$ um +71 Hz und in C' um +118 Hz (Dublett) bzw. für $\delta(5-CF_2ClS)$ um +19 Hz für C sowie -26 Hz für C' verschoben. Die 1H -NMR-Spektren der Gemische 3a/4a, 3b/4b, B/B' und C/C' zeigen nur zwei verbreitert Signale bei 7.47 und 7.37 ppm, wobei die Intensitätsveränderung des Peaks bei 7.47 ppm mit der entstandenen Menge an Dihydroprodukt proportional variiert.



Die Dihydroprodukte 4a und b können auch massenspektroskopisch nachgewiesen werden: Die GC-MS-Untersuchung der Peaks m/e = 318 (M^+ von 3a) und m/e = 322 (hauptsächlich M^+ von 4a mit ^{37}Cl) ergibt ein Intensitätsverhältnis von 12.7 [zum Vergleich: im 2-F₃CS-5-ClF₂CS-Thiophen (M^+ = 300) beträgt das Verhältnis der Massenpeaks 300:304 immerhin 24.4]. Die ungewöhnlich hohe Intensität des Peaks m/e = 322 dürfte ein Beweis für das Auftreten von 4a sein.

EXPERIMENTELLER TEIL

^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren: Bruker HX 60/5-Spektrometer. Innere Standards C_6F_6 (Werte auf CFCl_3 umgerechnet) und TMS, die, wenn nicht anders vermerkt, auch als Lösungsmittel dienten. Spektren der Flüssigkeiten sind in 90 - 95proz. Lösungen bei 20°C aufgenommen. ^1H : Positive ppm-Werte = Verschiebung feldabwärts von TMS. ^{19}F : Positive ppm-Werte = Verschiebung feldaufwärts von CFCl_3 .

3-Chlor-2,5-bis(trifluormethylmercapto)thiophen (3a) [12]:

Zu 21,2 g (75 mmol) 2,5-Bis(trifluormethylmercapto)thiophen (1a) und 6,6 g (44 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ werden bei -50°C 26,6 g (195 mmol) CF_3SCl kondensiert. Nach dem Aufwärmen wird 92 h bei 20°C gerührt, dann mit 50 ml Wasser versetzt, mehrmals mit n-Pentan extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert. Ausb. 10.3 g (43%), Sdp. 65°C/5.5 Torr, n_D^{20} = 1.4850. - ^1H -NMR: δ = 7.38 ppm (4-H). - ^{19}F -NMR: δ = 44.0 (s), 44.8 ppm (s) (CF_3).
 $\text{C}_6\text{HClF}_6\text{S}_3$ (318,7)
 Ber. C 22,61 H 0,32 Cl 11,12 S 30,18
 Gef. C 23,07 H 0,48 Cl 11,08 S 30,43

3-Chlor-2,5-bis(chlordifluormethylmercapto)thiophen (3b) [12]:

Zu 15.5 g (49 mmol) 2,5-Bis(chlordifluormethylmercapto)thiophen (1b) und 6.6 g (44 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ werden bei -50°C 15 g (110 mmol) CF_3SCl kondensiert. Dann wird 9 h bei 20°C gerührt, mit Wasser ver-

setzt und wie vorstehend aufgearbeitet. Ausb. 10.9 g (63%), Sdp. 70°C/0.4 Torr, $n_D^{20} = 1.5430$. - $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.36$ ppm (4-H). - $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 29.5$ (s), 30.4 ppm (s) (CF_2Cl).

$\text{C}_6\text{HCl}_3\text{F}_4\text{S}_3$ (351.6)

Ber. C 20.50 H 0.29 Cl 30.25 S 27.36

Gef. C 20.94 H 0.40 Cl 29.83 S 27.31

3,4-Dichlor-2,5-bis(trifluormethylmercapto)thiophen (5a):

Zu 31.9 g (100 mmol) 3a und 21 g (140 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ werden bei -40°C 39.5 g (290 mmol) CF_3SCl kondensiert. Bei 20°C wird 70 h gerührt; dann wird mit 100 ml Wasser versetzt und aufgearbeitet. Ausb. 15.2 g (43%), Sdp. 82°C/5.2 Torr, $n_D^{20} = 1.5030$. - $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 43.5$ ppm.

$\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_6\text{S}_3$ (353.2)

Ber. C 20.41 Cl 20.08 S 27.24

Gef. C 20.65 Cl 19.85 S 27.13

2,4,5-Tris(trifluormethylmercapto)thiophen (2a), 2,5-Bis(trifluoromethylmercapto)-3-(trifluormethylsulfinyl)thiophen (6) und 2,5-Bis(trifluormethylmercapto)-3-thiophensulfonylfluorid (7):

Zu 26 g (101 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$, in 40 g $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ suspendiert, werden bei -50°C 13 g (95 mmol) CF_3SCl kondensiert; anschließend wird 5 h bei 20°C gerührt. Dann werden 14.2 g (50 mmol) 1a zugegeben und noch weitere 20 h gerührt. Es wird mit 100 g Eis versetzt und aufgearbeitet. Bei der fraktionierten Destillation an einer Spaltrohrkolonne erhält man folgende Fraktionen:

2a: Ausb. 5.0 g (26%), Sdp. 56-8°C/3.5 Torr, $n_D^{20} = 1.4620$. - $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.88$ ppm (4-H). - $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 42.1$ (q), 43.3 (q) ($J = 1.4$ Hz), 44.3 ppm (s).

$\text{C}_7\text{HF}_9\text{S}_4$ (384.3)

Ber. C 21.88 H 0.26 S 33.37

Gef. C 21.79 H 0.41 S 33.29

6 und 7: Ausb. 2.0 g (10%), Sdp. 56°C/0.5 Torr. Versuche, dieses Gemisch gaschromatographisch aufzutrennen, blieben erfolglos. -

7: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.96$ ppm (4-H). - $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 73.3$ (q) (FSO_2),
 43.0 (q) (2- CF_3S) ($J = 2.3$ Hz) 43.9 ppm (s) (5- CF_3S). -
6: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.98$ ppm (4-H). - $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -67.3$ (q) [$\text{CF}_3\text{S}(\text{O})$],
 42.2 (q) (2- CF_3S) ($J = 5.0$ Hz), 43.8 ppm (s) (5- CF_3S).

(Trifluormethylmercapto)benzol (8a):

Zu 24 g (308 mmol) Benzol und 8.0 g (53 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
 werden bei -50°C 44 g (322 mmol) CF_3SCl kondensiert. Nach dem
 Aufwärmen wird bei 20°C noch 8 h gerührt. Dann wird mit 30 ml
 Wasser versetzt und aufgearbeitet. Ausb. 38.4 g (70%),
 Sdp. $55^\circ\text{C}/34$ Torr, $n_D^{20} = 1.4663$. - $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 43.5$ ppm.

(Chlordifluormethylmercapto)benzol (8b):

Zu einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid, herge=
 stellt aus 4.8 g (200 mmol) Mg und 31.4 g (200 mmol) Brombenzol,
 werden bei 0°C langsam 31.4 g (205 mmol) CF_2ClSCl getropft.
 Anschließend wird noch 2 h bei 20°C gerührt, mit 200 ml Wasser
 versetzt und aufgearbeitet. Ausb. 3.9 g (10%), Sdp. $45^\circ\text{C}/4$ Torr,
 $n_D^{20} = 1.5100$. - $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 43.5$ ppm.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClF}_2\text{S}$ (194.6)

Ber. C 43.20 H 2.59 Cl 18.22 S 16.47

Gef. C 43.98 H 2.72 Cl 18.56 S 16.35

1-Chlor-4- und -2-(trifluormethylmercapto)benzol (10 und 10')
 sowie 1,4- und 1,2-Bis(trifluormethylmercapto)benzol (9 und 9'):

Zu 13.5 g (76 mmol) 8a und 2 g (13.3 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ werden bei
 -30°C 27 g (198 mmol) CF_3SCl kondensiert; bei 20°C wird anschließend
 48 h gerührt. Dann wird mit 10 ml Wasser versetzt und aufge=
 arbeitet. Sdp. $81^\circ\text{C}/31$ Torr. Eine destillative Auftrennung gelang
 nicht; anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte lediglich nachgewiesen
 werden, daß im zunächst überdestillierenden Anteil (insgesamt
 etwa 75%) nur 10 enthalten war, während der Rest im wesentlichen
 aus einem Gemisch von 10', 9 und 9' bestand.

DANKSAGUNG

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 VI. Mitteil.: A. Haas und V. Hellwig, Chem. Ber. i. Druck
- 2 F. Effenberger und G. Epple, Angew. Chem. 84, 294 (1972);
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 299 (1972).
- 3 F. Effenberger und K. Huthmacher, Angew. Chem. 86, 409 (1974)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 409 (1974).
- 4 W.A. Sheppard, J. Org. Chem. 29, 895 (1964).
- 5 S. Andreades, J.F. Harris jr. und W.A. Sheppard, J. Org.
Chem. 29, 898 (1964).
- 6 W.A. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4860 (1961).
- 7 W.A. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1314 (1963).
- 8 G.A. Olah (Herausgeber), Friedel-Crafts and Related Reactions
Bd. III, Teil 2, S. 1526, Interscience Publishers, New York]
- 9 e.c. [8], S. 1470.
- 10 L.M. Yagupol'skii und L.N. Yagupol'skaya, Dokl. Akad. Nauk
SSSR 134, 1381 (1960) [C.A. 55, 11352 i (1961)].
- 11 V. Hellwig, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1974.
- 12 Zusätzlich entstehen die entsprechenden 2,3-Dihydroprodukte
in etwa 5proz. Ausbeute. Eine Isolierung (auch mit Hilfe der
präparativen Gaschromatographie) war nicht möglich.