Orthoamide, LXIV [1]. Aromatenformylierungen mit Tris(dichlormethyl)amin und Oligoformylamin-Derivaten in Gegenwart von Supersäuren

Orthoamides, LXIV [1]. Formylation of Aromatic Compounds by Tris(dichloromethyl)amine and Oligoformylamine Derivatives in the Presence of Superacids

Willi Kantlehner[a,b], Sylvia Leonhardt[a], Georg Ziegler[a], Oliver Scherr[a], Ralf Kreß[b], Alain Goeppert[c] und Jean Sommer[c]

[a] Fakultät Chemie/Organische Chemie, Hochschule Aalen, Beethovenstraße 1, D-73430 Aalen, Germany
[b] Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany
[c] Université Louis Pasteur UMR7513 Laboratoire de Physico-Chimie des Hydrocarbures, 4 Rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg-Cedex, France

Reprint requests to Prof. Dr. W. Kantlehner. Fax: +49(0)7361-5762250.
E-mail: willi.kantlehner@htw-aalen.de

Z. Naturforsch. **2007**, *62b,* 995 – 1014; received December 19, 2006

Herrn Professor Dr. Ernst Anders zum 65. Geburtstag gewidmet

Tris(dichloromethyl)amine (**4**), triformamide (**1**) and tris(diformylamino)methane ("formyl-aalen") (**2**) can be activated by addition of trifluoromethanesulfonic acid. The formylating systems thus formed transform activated aromatic compounds, such as toluene, anisole or 2,4-dimethoxybenzene to the corresponding aldehydes. The formylating ability of systems from **4** and superacids, such as FSO_3H, FSO_3H/SbF_5, $C_4F_9SO_3H$, and mixtures of aluminum chloride with $C_4F_9SO_3H$ and chlorosulfonic acid, respectively, is compared. In general, low reaction temperatures (-20 to -10 °C) are necessary to obtain aldehydes with acceptable to good yields. Remarkably, at higher temperatures (~ 100 °C) compound **4** can also act as a formylating agent in the presence of suitable zeolites, as *e. g.* zeolite HBEA. Reaction mechanisms of the new formylation reactions are proposed.

Key words: Formylation, Aromatic Aldehydes, Tris(dichloromethyl)amine, Triformamide, Formyl-aalen, Superacids, Zeolites

Einleitung

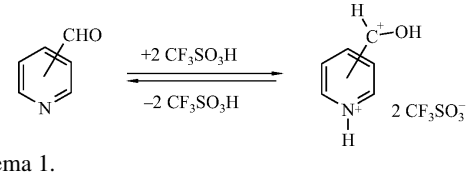
Die Aromatenacylierung nach Friedel-Crafts reicht beinahe bis zu den Anfängen der Organischen Chemie zurück und dürfte wohl eine der geläufigsten und bekanntesten Reaktionen der Organischen Chemie überhaupt sein [2]. In jüngster Zeit werden zu den klassischen Ausführungsformen, bei denen Carbonsäurederivate, vorzugsweise Säurechloride oder Anhydride, in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von Lewis-Säuren wie $AlCl_3$ oder BF_3 mit Aromaten umgesetzt werden, fortdauernd Alternativen entwickelt. So wurde gezeigt, dass die Aktivierung der Carbonsäurederivate bei Friedel-Crafts-Acylierungen auch mit Fluormethansulfonaten der seltenen Erden möglich ist. Bemerkenswerterweise werden dabei nur katalytische Mengen (5 – 10 %) der Aktivatoren benötigt [3]. Bei Friedel-Crafts-Acylierungen können auch Supersäuren als Aktivatoren dienen. So wurden Säurechloride mit Aromaten in Gegenwart der festen Supersäuren Nafion-H sowohl intermolekular [4] als auch intramolekular [5] zu aromatischen Ketonen umgesetzt. Entsprechende Reaktionen unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure [6] und Perfluorbutansulfonsäure [7] sind ebenfalls bekannt. Mechanistische Untersuchungen zum Ablauf solcher Reaktionen liegen vor [8]. Die Aromatenacylierung ist auch mit dem System Carbonsäure/Trifluormethansulfonsäure möglich [9]. In Gegenwart von überschüssiger Trifluormethansulfonsäure (2.5 Äquivalente) wirkt Benzoesäuremethylester selbst gegenüber desaktivierten Aromaten als Benzoylierungsmittel [10]. Mit Trifluormethansul-

0932–0776 / 07 / 0800–0995 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Formylierung von Toluol mit Tris(dichlormethyl)amin (**4**) und Fluorsulfonsäure bzw. Fluorsulfonsäure/SbF_5. Reaktionsbedingungen: −50 bis 0 – 2 °C (1 h) bis 20 °C (20 h).

Versuch Nr.	Toluol	$N(CHCl_2)_3$, FSO_3H Stoffmengen [mmol] (Verhältnis)	Aldehydausbeute [%] (Isomerenverteilung *p*/*o*/*m*)	Versuchsdurchführung Variante[b]
1	270	28, 60 (1:∼ 2)	24[a] (30 : 1 : 0)	A
2	270	28, 22 (1 : 0.7)	14 (50 : 10 : 1)	A
3	65	28, 30 (1:∼ 1)	15 (25 : 5 : 1)	A
4	270	28, 120 (1:∼ 4)	15[c] (50 : 10 : 0)	A
5	270	28, 120 (1:∼ 4)	–[d]	B
6	270	28, 120 (1:∼ 4)	–[d]	C
7	650	28, 120 (1:∼ 4)	–[d]	D
8	270	28 (2.8 : 1) 2.93 g[e] 17 mmol FSO_3H[f] (1 : 0.6)	19[c] (30 : 1 : 0)	A
9	270	28 (1 : 1) Magic Acid 9.5 g[e] 30 mmol FSO_3H[f] (1:∼ 1)	19[c] (100 : 1 : 0)	A

[a] Nebenprodukte: Bis(4-methylphenyl)amin und ein Gemisch aus Tris(methylphenyl)methanen und Bis(methylphenyl)methanen sowie ein nicht identifizierter Feststoff; [b] Versuchsdurchführung: Variante A: FSO_3H wird zu einer Lösung von **4** in Toluol gegeben; Variante B: Zu dem Gemisch aus Toluol und FSO_3H wird **4** gegeben; Variante C: Toluol wird zu einer Mischung aus **4** und FSO_3H gegeben; Variante D: Eine Lösung von **4** in Toluol wird zu FSO_3H gegeben. [c] Nebenprodukt: nicht identifizierter Feststoff; [d] isoliert wird Toluolsulfonylfluorid (Isomerengemische) und ein weißer, nicht identifizierter Feststoff; [e] (Stoffmengenverhältnis FSO_3H/SbF_5) und Masse des zugesetzten FSO_3H/SbF_5-Gemischs; [f] Stoffmenge FSO_3H im Gemisch.



Schema 1.

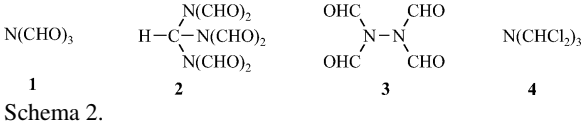
fonsäure kann auch die Fries-Verschiebung induziert werden [11].

Elektrophile Aromatensubstitutionen vom Typ der Friedel-Crafts-Acylierung [12, 13] oder Fries-Verschiebung [14, 15] wurden auch mit Hilfe von Zeolithen [12, 13] und Montmorilloniten [14, 15] bewerkstelligt.

Im Zusammenhang mit Supersäure-katalysierten elektrophilen Aromatensubstitutionen wurde auch das intermediäre Auftreten von Superelektrophilen, d. h. dikationischen Spezies vorgeschlagen [16]. Als Modellsystem für ein Superelektrophil können diprotonierte Pyridinaldehyde angesehen werden [17] (Schema 1).

Mittlerweile wurde eine Reihe von Arbeiten publiziert, in denen dikationische Elektrophile eine Rolle spielen [18].

Bei der klassischen Gattermann-Koch-Synthese, bei der z. B. Aromaten und Alkylaromaten mit CO und $HCl/AlCl_3$ formyliert werden, dürften Supersäuren, die sich aus HCl und $AlCl_3$ bilden, eine wichtige Rolle spielen. Die Aromatenformylierung gelingt mit CO auch in Gegenwart des supersauren Systems aus HF und BF_3 [19]. Mechanistische Studien zu derartigen Reaktionen liegen vor [20].



Schema 2.

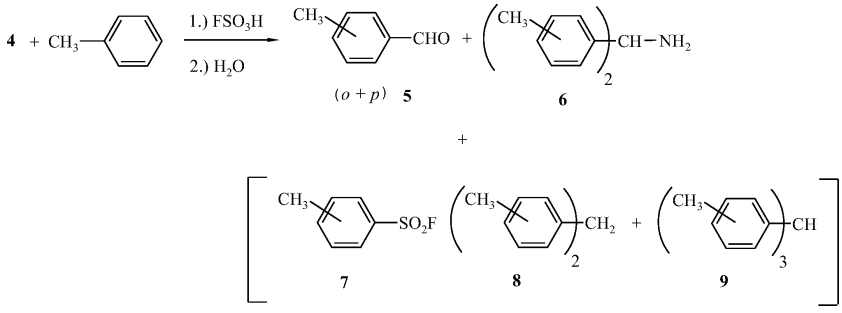
In mehreren Arbeiten sowie einem Übersichtsartikel [21] haben wir über Lewis-Säure-induzierte Aromatenformylierungen mit Hilfe von Triformamid (**1**) [22], Tris(diformylamino)methan („Formyl-aalen“) (**2**) [23] und *N*,*N*,*N*′,*N*′-Tetraformylhydrazin (**3**) [24] sowie Tris(dichlormethyl)amin (**4**) berichtet.

Ferner konnten wir zeigen, dass Arylformiate, deren Arylreste gegenüber elektrophilen Reagenzien eine im Vergleich zum Phenylrest deutlich höhere Reaktivität zeigen, mit Borhalogeniden nach Fries zu den entsprechenden aromatischen Hydroxyaldehyden umgelagert werden können [25]. Eine durch Trifluormethansulfonsäure ausgelöste Formylgruppenumlagerung nach Fries ist ebenfalls bekannt [25]. Es schien daher von Interesse herauszufinden, ob sich die Verbindungen **1** – **4** (Schema 2) in Kombination mit Supersäuren auch zur Aromatenformylierung nutzen lassen.

Ergebnisse und Diskussion

*Formylierungen mit Tris(dichlormethyl)amin (**4**)*

Am Beispiel der Umsetzung von Toluol mit **4** in Gegenwart von Supersäuren wie Fluorsulfonsäure, Fluorsulfonsäure/SbF_5, Trifluormethansulfonsäure und Perfluorbutansulfonsäure versuchten wir herauszufinden, in welchem Ausmaß die Art der Säure und



Schema 3.

die Acidität des Mediums den Verlauf der Aldehydsynthese beeinflusst.

Fluorsulfonsäure, Fluorsulfonsäure/SbF_5

Bei der Formylierung von Toluol mit dem System **4**/Fluorsulfonsäure bei 0 °C in überschüssigem Toluol wurde nach hydrolytischer Aufarbeitung Tolylaldehyd (**5**) als Isomerengemisch mit Gesamtausbeuten zwischen 14 und 24 % erhalten (Versuche 1 – 4, Tab. 1). Die Aldehydausbeuten hängen stark vom Stoffmengenverhältnis (r) **4**/FSO_3H ab. Die beste Aldehydausbeute wurden bei einem Stoffmengenverhältnis von $\approx 1:2$ gefunden. Damit verknüpft ist auch eine gute p/o-Selektivität von 30 : 1 (Versuch 1, Tab. 1). Überraschenderweise nimmt die Aldehydausbeute deutlich ab, wenn das Stoffmengenverhältnis **4**/FSO_3H auf 1 : 4 abgesenkt wird, allerdings beobachtet man dabei auch eine Erhöhung der p/o-Selektivität auf 50 : 1 (Versuch 4, Tab. 1). Bei allen Reaktionen entsteht ein weißer Feststoff, der nicht identifiziert wurde. Bei den Versuchen 4 – 7 wurden die Stoffmengen des Formylierungssystems **4**/FSO_3H konstant gelassen, jedoch die Reihenfolge der Zugabe bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen variiert. Wie das Ergebnis der Versuche zeigt, werden Aldehyde nur erhalten, wenn die Fluorsulfonsäure dem Gemisch aus **4** und Toluol zugesetzt wird. Werden die Komponenten in einer anderen Reihenfolge (Versuche 5 – 7, Tab. 1) zusammengegeben, beobachtet man die Bildung von *o*- und *p*-Toluolsulfonylfluorid (**7**). Offenbar konkurriert die Fluorsulfonylierung unter diesen Umständen sehr effektiv mit der Formylierung. Bei allen Reaktionen werden daneben ziemlich große Mengen zäher brauner Öle erhalten, bei denen es sich um höhere Kondensationsprodukte handeln dürfte, die z. B. durch mehrfache Friedel-Crafts-Alkylierungen entstehen können. Hinweise darauf ergeben sich aus der Untersuchung eines solchen Öls (Versuch 1, Tab. 1). Darin konnten Bis(methylphenyl)methane (**8**) und Tris(methylphenyl)methane (**9**) nachgewiesen werden, ferner wurden bei der Aufarbeitung des Ansatzes Bis(methylphenyl)amine (**6**) gefunden (Schema 3).

Wird als Aktivator das System FSO_3H/SbF_5 verwendet (Versuche 8, 9, Tab. 1), so reichen offenbar geringere Stoffmengen FSO_3H zur Aktivierung von **4** aus (**4**/FSO_3H = 1.7 : 1 bis 1 : 1). Die Aldehydausbeuten liegen um 19 % und scheinen kaum mehr vom Stoffmengenverhältnis FSO_3H/SbF_5 abzuhängen, wenn dieses einen Wert von 2.8 : 1 erreicht hat, denn bei einem Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 (Magic Acid) ist die Aldehydausbeute unverändert. Allerdings steigt auch hier, wie bereits vorher beobachtet, mit wachsender Acidität des Mediums die p/o-Selektivität von 30 : 1 auf 100 : 1 an.

In einem orientierenden Versuch setzten wir überschüssiges Toluol mit dem System **4**/Chlorsulfonsäure (r = 1 : 8.6) bei 0 °C um. In dem als Reaktionsprodukt erhaltenen Feststoff ließ sich keine Aldehydfunktion nachweisen. Bei dem Produkt dürfte es sich um Bis(4-methylphenyl)sulfon handeln, d. h. die Sulfonierung und Sulfonylierungen laufen der Formylierung den Rang ab.

Trifluormethansulfonsäure

Die ersten Versuche zur Formylierung von Toluol mit **4**/Trifluormethansulfonsäure wurden in überschüssigem Toluol durchgeführt (Stoffmengenverhältnis Toluol/**4** $\approx 9:1$). Bei einer anfänglichen Reaktionstemperatur von −50 °C liefert ein Formylierungssystem aus **4**/CF_3SO_3H ($\approx 1:1$) Tolylaldehyd mit einer Ausbeute von 47 % bei einem p/o-Verhältnis von 17 : 1 (Versuch 1, Tab. 2). Wird das Stoffmengenverhältnis **4**/CF_3SO_3H auf Werte um 1 : 2.1 erniedrigt und die Säure bei −15 °C zugegeben, so steigt die Aldehydausbeute auf 71 % an, das p/o-Verhältnis sinkt dabei aber auf 10 : 1. (Versuche 2, Tab. 2). Die Temperatur

Tab. 2. Formylierung von Toluol mit Tris(dichlormethyl)amin (**4**) und Trifluormethansulfonsäure.

Versuch Nr.	Toluol	**4**, CF_3SO_3H Stoffmengen [mmol] (Verhältnis)	Reaktionsbedingungen Temp. [°C]/Zeit [h]	Aldehydausbeute [%] (Isomerenverteilung p/o)
1	270	28, 30 (1 : 1)	−50/1 → −40/1, −40 → 0/3, 0/4 →20/21	47[a] (17 : 1)
2	270	28, 60 (1 : 2.1)	−15/1 → −10/1 → 0/3 → 20/18	71[a] (10 : 1)
3	270	28, 60 (1 : 2.1)	0/1 → 20/20	38[a] (5 : 1)
4	270	28, 120 (1 : 4.3)	−40/2 → −25/2 → 0/4 → 20/15	67[b] (11 : 1)
5	270	28, 180 (1 : 6.4)	−45/2 → −30/2 → –10/3 → 0/4 → 20/12	70[b] (11 : 1)
6	270	22, 130 (1 : 5.9)	−17/1 → −10/1 → 0/5 → 20/15	54[b] (13 : 1)
7	90	28, 30 (∼ 1 : 1)	−50/1 → 35/6 → 20/30	26[a] (14 : 1)
8	60	28, 33 (1 : 1.2)	−40 → 20/20	16 (10 : 1)
9	60[c]	28, 33	−40/6 → 20/3 → 20/18	16(11 : 1)
10	220	20, 40 (1 : 2) [CF_3SO_3H/SbF_5 = 8 : 1][d]	−50	56 (14 : 1)[a]

[a] Als Nebenprodukte wurden Tris(methylphenyl)methane und Bis(methylphenyl)methane identifiziert; [b] als Nebenprodukte wurden Bis-(methylphenyl)methane identifiziert; [c] als Cosolvens dienten 25 g Chlorbenzol; [d] 7.24 g des Gemischs aus 6 g (40 mmol) CF_3SO_3H und 1.24 g (5 mmol) SbF_5.

bei der Säurezugabe darf bei diesem Stoffmengenverhältnis −15 °C nicht wesentlich überschreiten, wenn Ausbeute- und Selektivitätsverluste vermieden werden sollen. Wird die Umsetzung bei 0 °C durchgeführt, so sinkt die Aldehydausbeute und die p/o-Selektivität praktisch auf die Hälfte der Werte, die bei −15 °C gefunden werden (Versuch 3, Tab. 2). Bei tieferen Temperaturen (−40 °C) bleiben die Aldehydausbeuten um 70 %, auch wenn das Stoffmengenverhältnis **4**/CF_3SO_3H auf 1 : 4.3 bzw. 1 : 6.4 verringert wird, lediglich das p/o-Verhältnis erhöht sich geringfügig (Versuche 4, 5, Tab. 2). Bei solch kleinen Stoffmengenverhältnissen **4**/CF_3SO_3H scheint die Temperatur, bei der die Säure zugegeben wird, eine kritische Größe zu sein. Während bei −40 °C und einem Stoffmengenverhältnis **4**/CF_3SO_3 zwischen 1 : 4.3 und 1 : 6.4 Aldehydausbeuten um 70 % erzielt werden, findet man eine Aldehydausbeute von nur noch 54 % (Versuch 6, Tab. 2), wenn die Umsetzung bei −17 °C durchgeführt wird (Stoffmengenverhältnis **4**/CF_3SO_3H = 1 : 5.9).

Die Aldehydausbeuten hängen aber auch deutlich von der Menge des als Lösungsmittel und Substrat dienenden Toluols ab. Wie die Ergebnisse der Versuche 1, 7 und 8 zeigen, verringern sich die Aldehydausbeuten drastisch (von 47 über 26 auf 16 %), wenn das Stoffmengenverhältnis Toluol/**4** von 9 : 1 über 3 : 1 auf 2 : 1 erniedrigt wird. Es ist offenbar auch nicht sinnvoll, bei Verwendung kleinerer Toluolmengen den fehlenden Lösungsmittelanteil durch ein anderes Lösungsmittel wie Chlorbenzol zu ersetzen (vgl. Versuch 9, Tab. 2).

Die Acidität von Trifluormethansulfonsäure kann durch Zugabe von Antimonpentafluorid noch gesteigert werden. Jedoch scheint das Formylierungssystem **4**/(CF_3SO_3H/Sb_5) (r = 1 : 2) gegenüber dem System **4**/CF_3SO_3H (r = 1 : 2) – was die Aldehydausbeuten betrifft – keine Vorteile zu bieten, wie das Ergebnis des Versuchs 10 in Tab. 2 zeigt, jedoch beobachtet man eine deutliche Verbesserung der p/o-Selektivität (14 : 1). Bei den meisten Umsetzungen werden als Nebenprodukte Tris(methylphenyl)methane und Bis(methylphenyl)methane gefunden, die durch Weiterreaktion der gebildeten Aldehyde entstanden sein dürften. Benutzt man Trifluormethansulfonsäureanhydrid anstelle von Trifluormethansulfonsäure zur Aktivierung von **4** (Stoffmengenverhältnis $r \approx 1 : 1$), so erhält man bei der Umsetzung mit Toluol zunächst bei −10 °C und später bei 80 °C mit 7 % Ausbeute Tolylaldehyde (o/p = 1 : 5). Ob sich dieses Aktivierungsverfahren zu einer präparativ verwertbaren Aldehydsynthese ausbauen lässt, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

In einem orientierenden Versuch wurde überschüssiges Anisol mit dem System **4**/CF_3SO_3H (r = 1 : 1) bei −30 °C umgesetzt. Dabei wurde durch Wasserdampfdestillation mit 50 %-iger Ausbeute ein Gemisch der isomeren Anisaldehyde (p/o = 6 : 1) erhalten. Der nicht wasserdampfflüchtige Produktanteil enthält isomere Tris(methoxyphenyl)methane.

Perfluorbutansulfonsäure

Der H_o-Wert von Perfluorbutansulfonsäure ist mit −13.2 etwas größer als der von Trifluormethansulfonsäure (−14.1) [26]. Das etwas geringere Protonierungsvermögen der Perfluorbutansulfonsäure reicht jedoch aus, um Tris(dichlormethyl)amin zu aktivieren. So entsteht bei der Einwirkung des Systems **4**/$C_4F_9SO_3H$ (r = 1 : 2) auf überschüssiges Toluol im Temperaturintervall von −17 °C bis Raumtemperatur mit Ausbeuten um 50 % ein Gemisch der isome-

Tab. 3. Die Formylierung von Toluol mit Tris(dichlormethyl)amin (**4**) und Perfluorbutansulfonsäure in überschüssigem Toluol.

Versuch Nr.	Toluol	**4**, $C_4F_9SO_3H$ Stoffmengen [mmol] (Verhältnis)	Reaktionsbed. Temp. [°C]/Zeit [h]	Aldehydausbeute [%] (Isomerenverteilung $p/o/m$)
1	240	19, 60 (1 : ≈ 3)	−40 → −20/0.25 → −10/4 → 20/18	26 (9 : 1 : 0.15)
2	280	19, 40 (1 : ≈ 2)	−17/1 → −10/1 → 0/5 → 20/20	48 (9 : 1 : 0.15)
3	230	19, 40 (1 : ≈ 2)	0/8 → 20/15	51 (9 : 1 : 0.15)
4	230	21, 40 (1 : ≈ 2)	20/22	48 (8 : 1 : 0.15)

Tab. 4. $(o + p)$-Tolylaldehyde aus überschüssigem Toluol, Tris-(dichlormethyl)amin (**4**) und Aluminiumchlorid/Perfluorbutansulfonsäure bzw. Aluminiumchlorid/Chlorsulfonsäure (Bedingungen 0 bis 20 – 25 °C/20 h).

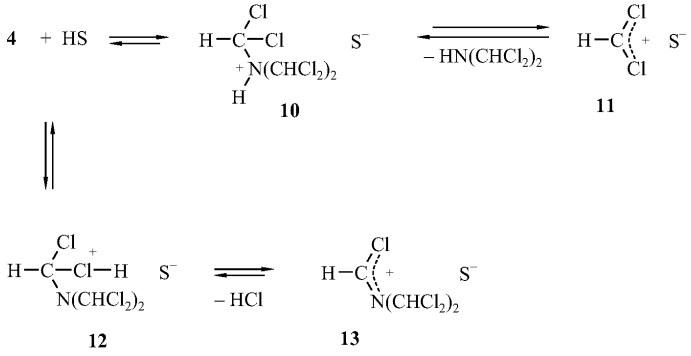
Versuch Nr.	Toluol	Stoffmengen [mmol] $N(CHCl_2)_3$	$AlCl_3$	Protonensäure	Ausbeuten $(o+p)$ Tolylaldehyd [%]	o/p-Verhältnis
1	240	19	20	20 ($C_4F_9SO_3H$)	38	1 : 7
2	240	19	40	40 ($C_4F_9SO_3H$)	64	1 : 4
3	240	19	60	60 ($C_4F_9SO_3H$)	72	1 : 8
4	270	28	30	30 ($ClSO_3H$)	29	1 : 5.5
5	270	28	60	60 ($ClSO_3H$)	26	1 : 6
6	270	28	90	90 ($ClSO_3H$)	48	1 : 5

ren Tolylaldehyde (Versuche 2 – 4, Tab. 3). Die hier offenbar nur gering ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Aldehydausbeuten dürfte von Vorteil sein, wenn Formylierungsreaktionen im größeren Maßstab durchzuführen sind. Festzuhalten ist aber, dass mit steigender Umsetzungstemperatur die *p/o*-Selektivität abnimmt (vgl. Versuche 3 und 4, Tab. 2) und bei allen Reaktionen 1 bis 2 % *m*-Tolylaldehyd gefunden werden. In dem angegebenen Temperaturintervall führen zu hohe Säurekonzentrationen aber zum Erliegen der Aldehydsynthese. Während mit **4**/$C_4F_9SO_3H$ (r = 1 : 2) bei 0 °C Tolylaldehyde mit 51 % Ausbeute erhalten werden, konnte bei Anwendung des Systems **4**/$C_4F_9SO_3H$ (r = 1 : 8) keine Aldehydbildung festgestellt werden (vgl. Versuche 3 und 5, Tab. 3). Stattdessen wurde ein nicht weiter untersuchter Feststoff erhalten. Generell sollte bei den Versuchen die Temperatur von −20 °C nicht unterschritten werden, weil dann die Perfluorbutansulfonsäure auszukristallisieren beginnt, und in dem inhomogenen System eine einheitliche Reaktionsführung kaum möglich ist. Vermutlich laufen die Reaktionen auf der Oberfläche der Perfluorbutansulfonsäure ab. Wir führen die unbefriedigenden Aldehydausbeuten bei der Umsetzung von Toluol mit dem System **4**/$C_4F_9SO_3H$ (r = 1 : 3) bei −40 °C (Versuch 1, Tab. 3) auf derartige Effekte zurück.

*Aromatenformylierung mit Tris(dichlormethyl)amin (**4**) und Gemischen aus starken Säuren und Aluminiumchlorid*

Supersäuren wie Trifluormethan- bzw. Perfluorbutansulfonsäure sind ziemlich teuer, können aber bei den Formylierungsreaktionen grundsätzlich aus den Rückständen, die man nach der Abtrennung der organischen Lösungsmittel und der Reaktionsprodukte erhält, zurückgewonnen werden. Günstiger wäre es natürlich, wenn es gelänge, preiswertere Supersäuresysteme zu finden. Eine Lösung für das Problem könnten Mischungen aus starken Protonensäuren und Lewis-Säuren darstellen. Um herauszufinden, ob das Konzept tragfähig ist, wurde Toluol mit Tris(dichlormethyl)amin und Gemischen aus Perfluorbutansulfonsäure bzw. Chlorsulfonsäure und Aluminiumchlorid umgesetzt. Dabei wurden bei allen Versuchen Isomerengemische aus *o*- und *p*-Tolylaldehyd erhalten. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Die Formylierung von Toluol mit **4**/$C_4F_9SO_3H$ (r = 1 : 2) liefert unter vergleichbaren Bedingungen Aldehydausbeuten um 50 % (vgl. Versuche 3 und 4, Tab. 3). Der Zusatz von Aluminiumchlorid bewirkt eine deutliche Steigerung der Aldehydausbeute auf 64 % (Versuch 2, Tab. 4). Eine weitere Ausbeuteerhöhung auf 72 % ergibt sich, wenn die Menge an Aluminiumchlorid und Perfluorbutansulfonsäure erhöht wird. Eine vergleichbare Aldehydausbeute wurde bei der Formylierung von Toluol mit **4**/$AlCl_3$ erst bei einem Stoffmengenverhältnis (r = 1 : 4) erzielt [1]. Offenbar wirken die Protonensäuren und die Lewis-Säure im Gemisch synergistisch. Die Ergebnisse der Versuche 4 – 6 in Tab. 4 weisen in die gleiche Richtung. Wie oben beschrieben, lässt sich Toluol mit **4**/$ClSO_3H$ (r = 1 : 8.6) nicht formylieren. Die Formylierung gelingt jedoch, wenn Aluminiumchlorid zugesetzt wird (Versuche 4 – 6, Tab. 4). Wird Toluol unter ähnlichen Bedingungen mit **4**/$AlCl_3$ (r = 1 : 3.6) zur Reaktion gebracht, so werden isomere Tolylaldehyde mit Ausbeuten um 22 % erhalten, wogegen bei der Umsetzung von Toluol mit **4**/$AlCl_3$/$ClSO_3H$ (r = 1 : 3 : 3) eine Aldehydausbeute knapp unter 50 % resultiert (Versuch 6,



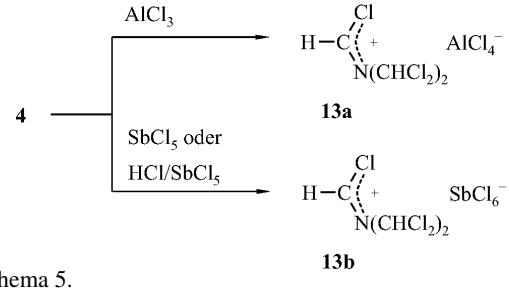
Schema 4.

Tab. 4). Es dürfte sich also lohnen, bei derartigen Reaktionen noch andere Kombinationen von Protonensäuren und Lewis-Säuren zu erproben.

Diskussion des Reaktionsverlaufs

Bei der Aromatenformylierung mit den Systemen **4**/Supersäure stellt sich die Frage nach dem formylierenden Agenz. Bei der Einwirkung von Supersäuren auf **4** können in Gleichgewichtsreaktionen entweder ein Stickstoff- oder ein Chloratom von **4** protoniert werden. Die dabei entstehenden Oniumsalze **10** bzw. **12** können durch Abspaltung von Bis(dichlormethyl)amin bzw. Chlorwasserstoff in Dichlormethylcarbeniumsalze **11** bzw. Iminiumsalze **13** übergehen (Schema 4).

Allerdings sprechen Beobachtungen anderer Autoren [27] gegen die Bildung der Salze **11**. Zum einen entstehen aus **4** und Lewis-Säuren wie $AlCl_3$ und $SbCl_5$ die isolierbaren Salze **13a**, **b**, zum anderen lassen sich bei der Einwirkung des „Supersäuresystems" $HCl/SbCl_5$ auf **4** keine Hinweise für die Bildung von N-Protonierungsprodukten vom Typ **10** finden. Vielmehr wird bei der Reaktion das Salz **13b** erhalten [27] (Schema 5).



Schema 5.

Wir nehmen daher an, dass bei den supersäurekatalysierten Aromatenformylierungen Salze vom Typ **13** als Elektrophile fungieren. Die Salze **13** sind eng verwandt mit den klassischen Vilsmeier-Haack-Reagenzien aus DMF und $POCl_3$ bzw. Phosgen.

Versuche zur Aktivierung von Tris(dichlormethyl)amin mit festen Supersäuren

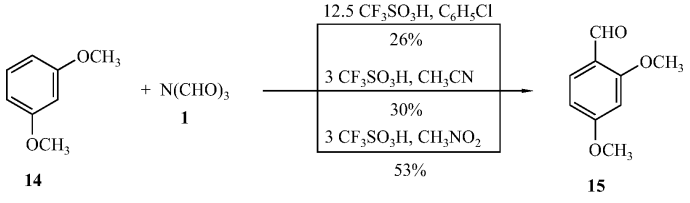
In einer ersten orientierenden Versuchsreihe wurde geprüft, ob sich mit Tris(dichlormethyl)amin (**4**) in Gegenwart von „festen Supersäuren" Aromatenformylierungen bewerkstelligen lassen. Bei Raumtemperatur konnte zwischen Toluol und **4** mit keinem der untersuchten Katalysatoren (Zeolith HBEA, ALSI Penta SM27, ALSI Penta SN55, sulfatiertes Zirkon, Amberlyst 15, Zeocat FM-8/25H, Nafion-H und MCM-41) eine Umsetzung beobachtet werden. Längeres Erhitzen unter Rückfluss (*ca.* 20 h) änderte in fast allen Fällen das Ergebnis nicht. Lediglich bei Verwendung des aktivierten Zeoliths HBEA wurden nach 22-stdg. Erhitzen unter Rückfluss minimale Mengen isomerer Tolylaldehyde (Ausbeute 0.25 %) im Ansatz gefunden. Verkürzt man die Reaktionszeit (3 h Rückfluss) und erhöht die Zeolithmenge – jedoch ohne den Zeolith zuvor zu aktivieren – so erhält man ein Tolylaldehydgemisch (*p/o/m* = 10 : 4 : 1) mit 1 % Ausbeute.

Bei einem Ansatz (mit Zeolith HBEA) wurde die Reaktionszeit verlängert (14 h Rückfluss). Nach der Hydrolyse und Extraktion wurde ein Tolylaldehydgemisch mit 4 % Ausbeute erhalten. Unterwirft man aber die Wasserphase, die den Zeolith enthält, einer Wasserdampfdestillation, so lassen sich weitere 15 % Tolylaldehyd gewinnen; offenbar werden die Aldehyde durch den Aktivator festgehalten. Verkürzt man die Reaktionszeit auf 2 h, so isoliert man nach dieser Methode Tolylaldehyde mit einer Ausbeute von *ca.* 14 %. Bei der Verdopplung der Zeolithmenge steigt die Aldehyd-

Tab. 5. Formylierung von Toluol mit Triformamid (**1**) in Gegenwart von Supersäuren (HS).

Versuch Nr.	Stoffmengen [mmol] (Verhältnis) Toluol	Triformamid, HS	Lösungsmittel	Reaktionsbed. Temp. [°C]/Zeit [h]	Aldehydausbeute [%][a] (Isomerenverteilung *p*/*o*)
1	85	40, 60[b] (1 : 1.5)	25 mL Chlorbenzol	−15 → 0/2 → 0/9; 20/13	17 (7.5 : 1)
2	80	35, 160[b] (1 : 4.5)	25 mL Chlorbenzol	−17 → 0/2 → 0/4; 20/13	46[c] (5 : 1)
3	80	35, 450[b] (1 : 12.9)	25 mL Chlorbenzol	−15 → 20/24	50 (nicht best.)
4	280	40, 60[b] (1 : 1.5)	–	−50 → 0/4; 20/16	4.5[d] (4 : 1)
5	200	35, 105[b] (1 : 3)	–	−15 → 20/24	25 (nicht best.)
6	60	30, 90[e] (1 : 3)	22 mL Chlorbenzol	0/6; 20/18	16[f] (6 : 1)

[a] Ausbeuteberechnung unter der Annahme, dass Triformamid eine Formylgruppe übertragt; [b] HS = Trifluormethansulfonsäure; [c] als Nebenprodukt wird ein rotes Öl erhalten, das Bis(methylphenyl)methane und Tris(methylphenyl)methane (Isomerengemische) enthält; [d] Nebenprodukt: rotes Öl; [e] HS = Perfluorbutansulfonsäure; [f] Nebenprodukte: rotes Öl und nicht identifizierter Feststoff.



Schema 6.

ausbeute auf 21 %. Möglicherweise lassen sich durch weitere Variation der Reaktionsbedingungen die Aldehydausbeuten noch erheblich verbessern, womit das Verfahren auch präparatives Interesse erlangen könnte.

*Formylierung mit Triformamid (**1**) und Supersäuren*

a) Toluol

Die Anwendungsbreite von Formylierungssystemen aus Triformamid und Lewis-Säuren wurde bereits untersucht [22, 23b]. Im Hinblick auf die Entwicklung einer katalytischen Formylierungsmethode prüften wir, ob sich Triformamid auch in Kombination mit einer Protonensäure zur Aromatenformylierung nutzen lässt.

In einer ersten orientierenden Versuchsreihe wurden Mischungen aus überschüssigem Toluol und Triformamid – in einigen Fällen in Gegenwart von Chlorbenzol – mit Trifluormethansulfonsäure bzw. Perfluorbutansulfonsäure versetzt. Die Ansätze wurden nach der Hydrolyse einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die dabei erhaltenen Produkte wurden fraktionierend destilliert. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefasst (Versuche 1 – 6). Daraus ergibt sich, dass die Aromatenformylierung mit **1** in Kombination mit Supersäuren möglich ist. Akzeptable Ausbeuten werden aber nur erzielt, wenn in verdünnten Lösungen mit einem erheblichen Überschuss von Supersäuren gearbeitet wird (Versuche 2 und 3, Tab. 5). Mit wachsender Säuremenge verringert sich bei der Formylierung das *p*/*o*-Verhältnis. Einer Steigerung der Aldehydausbeute steht ein Verlust an Regioselektivität gegenüber. Wie ein Vergleich der Ergebnisse der Versuche 1 und 4 zeigt, sinken die Ausbeuten drastisch, wenn das inerte Chlorbenzol durch überschüssiges Toluol ersetzt wird. Sehr wahrscheinlich werden dadurch die Nebenreaktionen begünstigt, bei denen neben roten Ölen auch Bis- und Tris(methylphenyl)methane gebildet werden. Die Chemoselektivität der Reaktion hängt offenbar außerordentlich stark von den Reaktionsbedingungen ab. Arbeitet man ohne Lösungsmittel, so kann die Chemoselektivität gesteigert werden, indem die Säurekonzentration erhöht wird (Versuch 5). Aus dem Ergebnis des Versuchs 6, Tab. 5, kann man schließen, dass die Temperaturabhängigkeit des Formylierungsverlaufs bei dem System **1**/Perfluorbutansulfonsäure geringer ist als beim System **1**/CF_3SO_3H. Die Verhältnisse scheinen somit ähnlich zu sein wie bei den Formylierungssystemen **4**/Supersäure.

b) Alkoxybenzole

Im supersauren Medium kann das Sauerstoffatom aliphatisch-aromatischer Ether auch als Base fungieren, wodurch das Ausmaß der Protonierung von **1** reduziert wird. Gleichzeitig wird der an die Alkoxygruppe gebundene Aromat desaktiviert, da eine Oxoniumstruktur aufgebaut wird. Es war daher nicht sicher vorhersehbar, ob Alkyl-arylether mit einem System aus **1** und Trifluormethansulfonsäure überhaupt formyliert werden können. Klarheit lieferte die Umsetzung von Resorcindimethylether (**14**) mit **1**/CF_3SO_3H (r = 1 : 2) in Chlorbenzol (−10 °C, 2.5 h). Nach der Hydrolyse des Ansatzes wurde 2,4-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) mit einer Ausbeute von 26 % (NMR) erhalten.

Versuch Nr.	Stoffmengenverhältnis $r = (n[CF_3SO_3H]/n[N(CHO)_3])$ Lösungsmittel[a]	Reaktionsbedingungen Temp. [°C]/Zeit [h] (Dauer der Hydrolyse)	Aldehydausbeute [%][b]
1	5	20 – 25/3 (24 h)[c]	23
2	4	20 – 25/3 (5 min)[c]	22
3	3.5	20 – 25/3 (5 min)[c]	25
3a	3.5	20 – 25/2 (5 min)[c]	26
3b	3.5	20 – 25/1 (5 min)[c]	35
3c	3.5	20 – 25/0.5 (5 min)[d]	18
3d	3.5	−10/1 (5 min)[c]	31
3e	3.5	−20/1 (5 min)[e]	17
3f	3.5	20 – 25/1 (5 min)[f]	19
4	3	20 – 25/3 (60 h)	15
4a	3	20 – 25/3 (5 min)	21
5	2.5	20 – 25/3 (60 h)	17
6	2	20 – 25/3 (5 min)	13
7	5	20 – 25/3 (60 h)	17
8	3.5	20 – 25/1 (5 min)	3.5
9	3	20 – 25/3 (60 h)	8
10	2.5	20 – 25/3 (24 h)	6
11	3.5	20 – 25/1 (5 min)	3.5

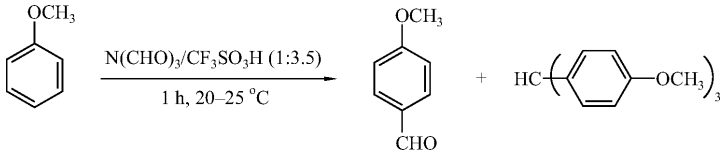
Tab. 6. Versuche zur Formylierung von Resorcindimethylether (**14**) mit dem System Triformamid (**1**)/Trifluormethansulfonsäure.

[a] Lösungsmittel bei den Versuchen 1 – 6: 50 mL Nitromethan; Versuch Nr. 7 – 10: 50 mL Chlorbenzol; Versuch Nr. 11: 50 mL 1,2-Dichlorethan. Bei allen Versuchen wurden von **1** und **14** jeweils 50 mmol eingesetzt; [b] ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt; [c] Zugabe von Triformamid bei −8 bis −10 °C; [d] Zugabe von Triformamid bei −5 °C; [e] Zugabe von Triformamid bei −20 °C; [f] Reihenfolge der Zugabe geändert: Zur Lösung von **1** und **14** in Nitromethan wird bei −8 bis −10 °C CF_3SO_3H getropft.

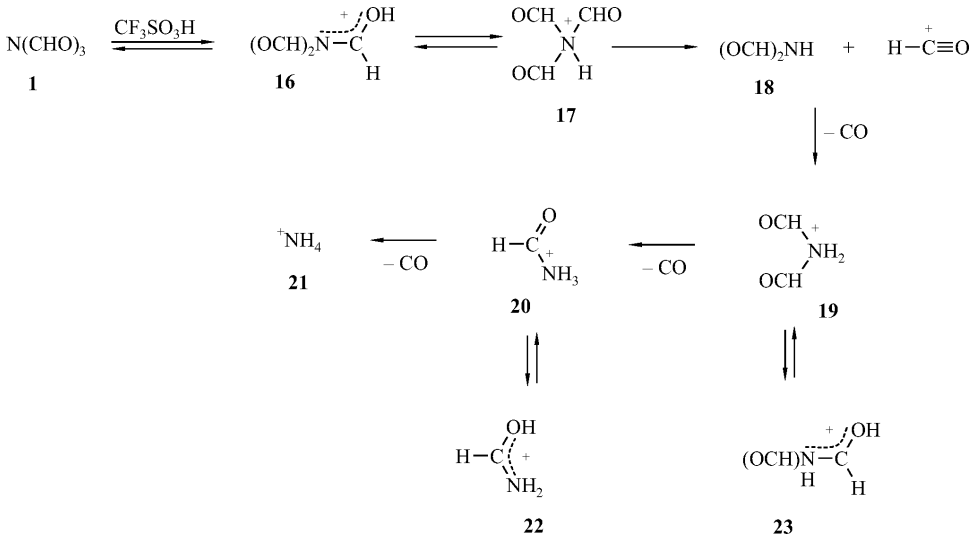
Die Formylierung von **14** gelingt mit 30-proz. Ausbeute in Acetonitril, auch wenn ein wesentlich geringerer Säureüberschuss verwendet wird. Dient Nitromethan als Lösungsmittel, so steigt die Aldehydausbeute auf 53 % an, wenn man zu der Lösung von Trifluormethansulfonsäure in Nitromethan gleichzeitig Lösungen von **14** und **1** zutropft (Schema 6). Sehr wahrscheinlich trägt nicht nur die Änderung des Lösungsmittels, sondern auch die Variation der Versuchsdurchführung zu der sehr deutlichen Ausbeutesteigerung bei.

Um den Einfluss der Säuremenge auf die Aldehydausbeute herauszufinden, wurde Triformamid bei −8 bis −10 °C einer Lösung von Resorcindimethylether (**14**) und Trifluormethansulfonsäure in Nitromethan innerhalb 45 min portionsweise zugesetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde aufgearbeitet. Die Ergebnisse der Versuche 1 – 3 und 4 – 6 (Tab. 6) zeigen, dass die besten Aldehydausbeuten bei einem Stoffmengenverhältnis $r = (n(CF_3SO_3H)/n$ (**1**)) um 3.5 erzielt werden. Die Aldehydausbeuten nehmen sehr stark ab, wenn dieser Wert unterschritten wird, vermindern sich bei weiterer Verringerung der Säuremenge aber nur noch langsam. Dies könnte bedeuten, dass im Bereich des optimalen Stoffmengenverhältnisses das Ergebnis der Formylierungsreaktion durch geringfügige Veränderung der Reaktionsbedingungen stark beeinflusst wird. Um die Vermutung zu überprüfen, wurden die Versuche 3 und 4 unter veränderten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Im Wesentlichen wurden die Reaktionszeiten und die Reaktionstemperaturen variiert (Versuche 3a – f, Tab. 6) sowie in einem Fall (Versuch 4a) die Dauer der Hydrolyse verkürzt. Bei Raumtemperatur führt die Verringerung der Reaktionszeit von 3 h auf 1 h zu einer deutlichen Ausbeutesteigerung (Versuch 3b). Nach einer Reaktionszeit von nur 0.5 h sinkt die Aldehydausbeute, offenbar ist die Umsetzung zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig abgelaufen. Wie das Ergebnis des Versuchs 3d zeigt, verläuft die Formylierung schon bei −10 °C schnell ab, denn es werden Aldehydausbeuten erzielt, welche mit denen vergleichbar sind, die bei Raumtemperatur erhalten werden. Bei Reaktionszeiten von 1 h sollte die Temperatur aber −10 °C nicht unterschreiten, da sonst die Aldehydausbeuten stark abnehmen (Versuch 3e). Die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien scheint die Aldehydausbeuten offenbar stark zu beeinflussen. Werden die Säure und der Aromat in Nitromethan vorgelegt und das Triformamid (**1**) zugegeben, so werden beinahe doppelt so hohe Ausbeuten erzielt, wie wenn die Säure zur Lösung von **1** und **14** gegeben wird (Versuche 3b, f). Es empfiehlt sich auch, die hydrolysierten Ansätze nicht längere Zeit stehen zu lassen, sondern sofort aufzuarbeiten (vgl. die Ausbeuten bei den Versuchen 4, 4a). Möglicherweise gehen die gebildeten Aldehyde auch im wässrigen, stark sauren Medium mit Resorcindimethylether bzw. den gebildeten Triphenylmethanderivaten Kondensationsreaktionen ein.

Unter gleichen Bedingungen wurde der Verlauf der Formylierung von **14** in Chlorbenzol bzw. 1,2-Dichlorethan untersucht (Versuche 7 – 11, Tab. 6). Offenbar verlaufen die Reaktionen in Nitromethan grundsätzlich mit deutlich besseren Ausbeuten als die ent-



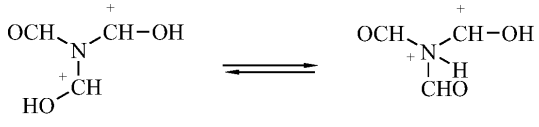
Schema 7.



Schema 8.

sprechenden Umsetzungen in den halogenierten Lösungsmitteln (vgl. die Resultate der Versuche 1 und 7, 3b und 8, 4 und 9 sowie 5 und 10). Vermutlich verlaufen die Reaktionen in den halogenierten Lösungsmitteln deutlich langsamer als in Nitromethan. In Nitromethan führt eine Verkürzung der Reaktionszeit von 3 auf 2 bzw. 1 h zu einer Ausbeutesteigerung, selbst wenn die Reaktionstemperatur auf −10 °C abgesenkt wird (Versuche 3, 3a, 3b, 3d). Dagegen fallen in Chlorbenzol die Aldehydausbeuten stark ab, wenn die Reaktionszeit von 3 auf 1 h verkürzt wird, selbst wenn die Säurekonzentration erhöht wird (Versuche 8, 9). Während in Nitromethan eine Erhöhung des Stoffmengenverhältnisses CF_3SO_3H/**1** über 3.5 hinaus keine Ausbeuteerhöhung bewirkt, findet man in Chlorbenzol bei Anwendung eines Stoffmengenverhältnisses von 5 : 1 eine deutliche Ausbeutesteigerung (Versuch 7, Tab. 6).

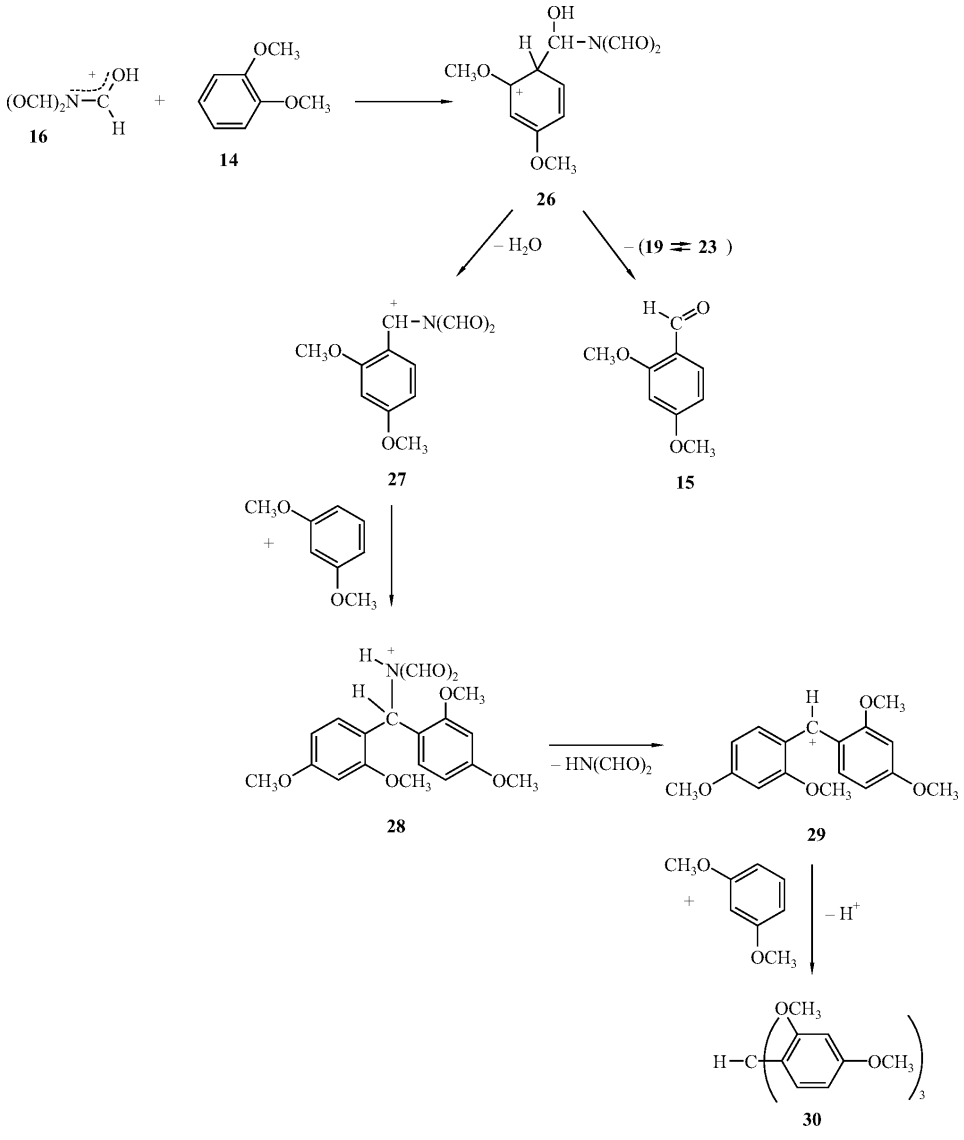
Bei der Formylierung von Resorcindimethylether mit dem System **1**/CF_3SO_3H entstehen neben dem erwünschten 2,4-Dimethoxybenzaldehyd wechselnde Mengen – abhängig von den Reaktionsbedingungen – farbloser pulvriger Substanzen, die Tris(2,4-dimethoxyphenyl)methan **30** enthalten. Die Masse der Nebenprodukte übersteigt bei den Versuchen zumeist die des gebildeten Aldehyds. Obwohl die Mengen,



Schema 9.

in denen das Triphenylmethan-Derivat und die höheren Kondensationsprodukte entstehen, nur abgeschätzt wurden, lassen sich folgende Aussagen machen. Hohe Säurekonzentrationen und unpolare Lösungsmittel (1,2-Dichlorethan ≈ Chlorbenzol ≫ Nitromethan) sowie lange Reaktionszeiten begünstigen das Entstehen des Triphenylmethan-Derivats und der weiteren Nebenprodukte. Um einen Hinweis darauf zu erhalten, in welchem Ausmaß die Aldehydausbeuten von der Reaktivität des Aromaten abhängen, wurde unter den Bedingungen des Versuchs 3b (Tab. 6), bei denen das beste Ergebnis bei der Formylierung von Resorcindimethylether zu verzeichnen war, Anisol mit **1**/CF_3SO_3H umgesetzt. Dabei konnten 17 % Anisaldehyd neben 73 % Tris(4-methoxyphenyl)methan, das noch höhere Kondensationsprodukte enthielt, isoliert werden.

Die Reaktivität von Anisol gegenüber elektrophilen Reagenzien ist geringer als die von Resorcindi-



Schema 10.

methylether. Von daher war bei der Formylierung von Anisol mit niedrigeren Ausbeuten zu rechnen (Schema 7). Dies wird auch beobachtet – die Aldehydausbeute ist nur halb so groß wie bei der Formylierung von Resorcindimethylether. Man kann daraus – unter Vorbehalt – schließen, dass bei protoneninduzierten Formylierungen mit Triformamid (**1**) Superelektrophile keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen, denn sie würden infolge ihrer außerordentlich hohen Elektrophilie zwischen den beiden aktivierten Aromaten (Anisol und Resorcindimethylether) wohl kaum in dem beobachteten Ausmaß differenzieren.

c) Mechanismus der Aromatenformylierung mit dem System Triformamid/Trifluormethansulfonsäure

Aus Trifluormethansulfonsäure und Triformamid (**1**) können in Gleichgewichtsreaktionen Elektrophile wie **16** oder **17** entstehen (Schema 8).

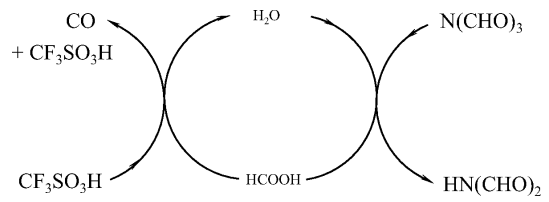
Die Bildung von Dikationen wie **24** und **25**, die sich an der Aromatenformylierung beteiligen könnten, wird von uns als unwahrscheinlich eingeschätzt, jedoch soll diese Frage offen bleiben (Schema 9).

Vermutlich spielen auch N-Protonierungsprodukte wie **17** bei der Aromatenformylierung kaum eine Rolle, da sie außerordentlich schnell decarbonyliert

werden. Möglicherweise verläuft die Decarbonylierung über Formyliumionen, die unter den Reaktionsbedingungen sofort deprotoniert werden, wobei Diformylammoniumionen **19** entstehen, die analog über Ammoniumionen **20** bis zum Ammoniumion **21** abgebaut werden können. Die Umwandlung von **20** in **21** ist schon lange bekannt – bei der Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Formamid in Ether entsteht nämlich Ammoniumchlorid [28]. Die Elektrophilie der mit den Ammoniumionen im Gleichgewicht befindlichen Iminiumionen **22** dürfte für einen Aromatenangriff kaum ausreichen. Als Formylierungsmittel kommen somit nur die Iminiumionen **16**, allenfalls noch die Iminiumionen **23** in Betracht. Aus ihnen und Resorcindimethylether können Zwischenstufen wie **26** entstehen, die sich einerseits durch Wasserabspaltung in Iminiumionen **27** oder durch Abspaltung von protonierten Diformamid (**19** ⥋ **23**) in den 2,4-Dimethoxybenzaldehyd umwandeln können (Schema 10).

Der elektrophile Angriff der Ionen **27** und **29** an weiterem Resorcindimethylether führt zu höher kondensierten Produkten. Das bei der Umwandlung von **26** in 2,4-Dimethoxybenzaldehyd abgespaltene protonierte Diformamid (**19** ⥋ **23**) reagiert möglicherweise über eine analoge Reaktionsfolge mit Resorcindimethylether unter Wasserabspaltung zu 2,4-Dimethoxybenzaldehyd bzw. unter Abspaltung von Formamid weiter bis zum Triphenylmethan-Derivat **30**.

Bei den meisten Reaktionsschritten werden Moleküle wie Diformamid, Formamid oder Wasser abgespalten, die alle basischer sind als das Triformamid (**1**), d. h. die Acidität des Mediums nimmt kontinuierlich ab. Möglicherweise beeinträchtigt abgespaltenes Wasser in mehrfacher Weise den Verlauf der Formylierung, denn Wasser kann Triformamid **1** in Gegenwart starker Säuren katalytisch zersetzen. Triformamid (**1**) hydrolysiert außerordentlich schnell zu Diformamid und Ameisensäure. Bekanntlich spalten starke Säuren aber Ameisensäure in CO und Wasser, wodurch der Zersetzungscyclus geschlossen wird (Schema 11).

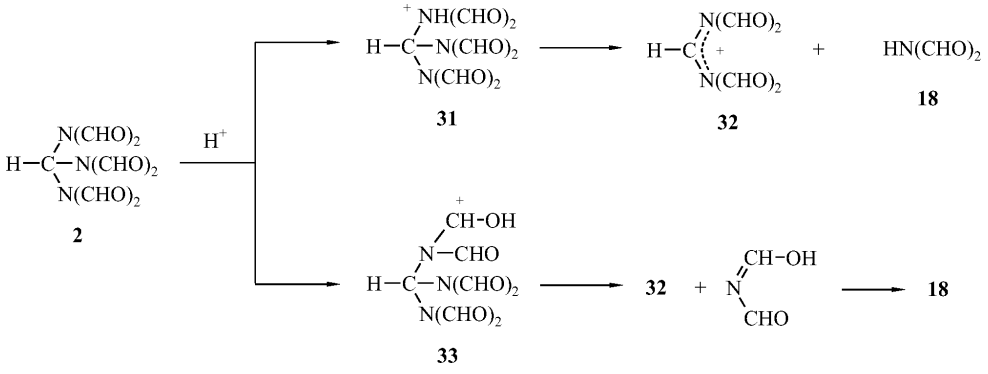


Schema 11.

*Tris(diformylamino)methan (Formyl-aalen) (**2**)*

Im Formyl-aalen sind neun basische Zentren vorhanden (die sechs Sauerstoffatome und die drei Stickstoffatome können als Protonenakzeptoren fungieren). Unterstellt man, dass **2** im supersauren Medium maximal dreimal protoniert wird, so kann man eine Reihe von Ammonium- bzw. Iminiumionen formulieren, die entweder selbst, oder nach Abspaltung von Diformamid als Elektrophile fungieren können, jedoch dürften mehrfach geladene Kationen – wenn überhaupt – nur kurzfristig entstehen. Schon bei der Monoprotonierung von **2**, die am N- oder O-Atom einer Diformylaminogruppe von **2** unter Bildung von **31** bzw. **33** erfolgen kann, entstehen Kationen, die sich durch Abspaltung von Diformylamin (Diformamid) (**18**) stabilisieren können. Da auch das so gebildete Diformamid protoniert werden kann, nimmt die Acidität des Mediums kontinuierlich ab, wenn solche Moleküle gebildet werden (Schema 12).

Wegen dieser, die Acidität des Mediums vermindernden Spaltungsreaktionen kommen als eigentliche Formylierungsmittel nur die Kationen **31**, **32** und **33** in Betracht, insbesondere wenn man bedenkt, dass durch die Decarbonylierung von protoniertem Diformamid

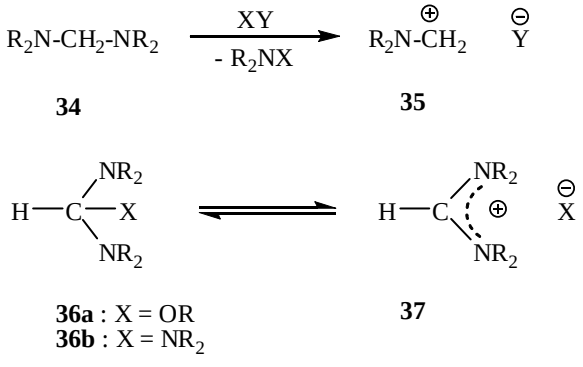


Schema 12.

Tab. 7. Formylierung von Resorcindimethylether mit Formyl-aalen und Trifluormethansulfonsäure in Nitromethan bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Versuch Versuch Nr.	vorgelegte Substanzen in CH_3NO_2	zugesetzte Substanzen; Zugabezeit/Zugabetemp.	Reaktionstemp. [°C] Reaktionszeit [h]	Aldehydausbeute [%][a]
1	**14**, CF_3SO_3H	**2**; 30 min/−10 °C	20–25; 2.5	–[b]
2	**14**, CF_3SO_3H	**2**; 30 min/−20 °C	20–25; 2.5	–[b]
3	**2**, **14**	CF_3SO_3H; 30 min/−20 °C	20–25; 2.5[c]	–[b]
4	**2**, **14**	CF_3SO_3H; 30 min/−20 °C	−20 → 20; 2.5[d]	49
5	**2**	**14**; CF_3SO_3H; 60 min/−20 °C	−20 → 20; 2.5[d]	82
6	**2**	CF_3SO_3H; 30 min; **14**; 60 min/−20 °C	−20 → 20; 2.5[d]	84

[a] Bezogen auf die Übertragung von 3 Formylgruppen durch **2**; [b] es werden ausschließlich farblose Nebenprodukte gefunden, die Tris(2,4-dimethoxyphenyl)methan enthalten; [c] Hydrolysedauer 2.5 h; [d] Hydrolysedauer 12 h.



Schema 13.

19 protoniertes Formamid **20** entsteht, das ebenfalls decarbonyliert und Ammoniumionen liefert (vgl. Schema 8). Vermutlich neigen auch die N-protonierten Ionen **31** zur Decarbonylierung, wodurch die Konzentration des Formylierungsmittel und die Acidität des Mediums weiter vermindert werden kann.

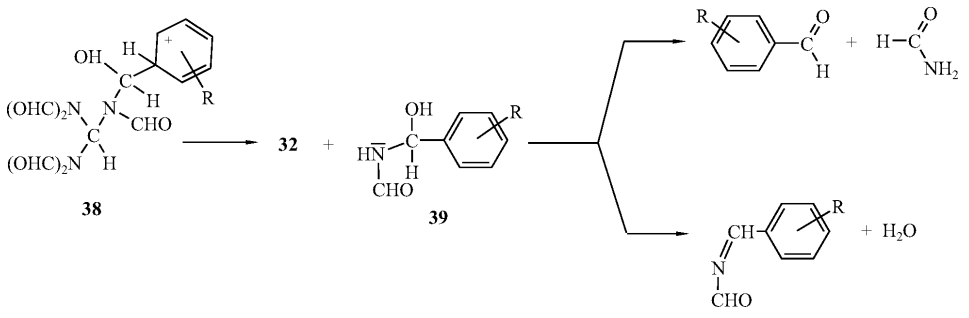
Umwandlungen wie **2** → **32** sind aus der Iminiumsalz- bzw. Orthoamid-chemie geläufig. Verbindungen, die eine Aminalstruktur enthalten wie **34**, gehen sehr leicht in Iminiumsalze **35** über, wenn sie am Stickstoff elektrophil angegriffen werden. Die mit Formyl-aalen verwandten Aminalester **36a** bzw. Tris(dialkylamino)methane **36b** zeigen sogar in gewissem Umfang Eigendissoziation unter Bildung von Formamidiniumionen (Schema 13).

Verläuft die Aromatenformylierung unter Beteiligung der Ionen **33**, kann sich der σ-Komplex **38** zunächst durch Abspaltung des Iminiumions **32** in das Addukt **39** umwandeln, das sich durch Abspaltung von Formamid bzw. Wasser stabilisieren kann, wodurch die Acidität des Mediums weiter abnimmt. Möglicherweise wird **2** auch durch das gebildete Wasser zersetzt (Schema 14).

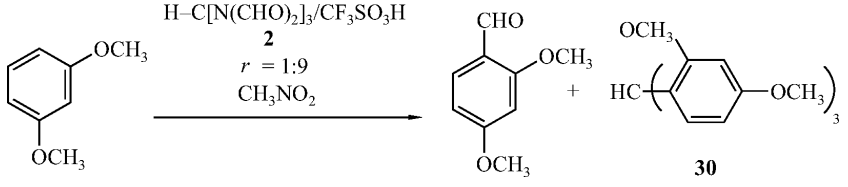
Wie diese bei weitem nicht vollständige mechanistische Betrachtung zeigt, dürfte es sich bei den Supersäure-induzierten Aromatenformylierungen mit **2** um äußerst komplexe Reaktionsfolgen handeln, die stark von der Acidität des Mediums gesteuert werden.

Wir versuchten daher herauszufinden, ob schon mit relativ geringen Supersäuremengen eine Aromatenformylierung möglich ist. Dazu wurde ein Formylierungssystem Formyl-aalen/Trifluormethansulfonsäure im Stoffmengenverhältnis $r = 1:9$ ausgewählt, wobei die Vorstellung zugrunde lag, dass drei der im Formyl-aalen vorhandenen sechs Formylgruppen für die Aldehydsynthese nutzbar sind und – wie von supersäureinduzierten Aromatenacylierungen bekannt – pro mol Acylgruppe *ca.* 3 mol Supersäure gebraucht werden. Als Substrat diente der reaktive Resorcindimethylether **14**, als Lösungsmittel wurde Nitromethan verwendet. Nach Abschluss der Umsetzung wurde der Ansatz hydrolysiert und die organischen Reaktionsprodukte durch Extraktion abgetrennt. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um ein Gemisch aus 2,4-Dimethoxybenzaldehyd und farblosen Nebenprodukten, die Tris(2,4-dimethoxyphenyl)methan (**30**) enthalten (Schema 15). In den Gemischen wurde der Aldehydgehalt ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Ergebnisse der unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführten Formylierungsversuche finden sich in Tab. 7.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionsbedingungen – vor allem die anfängliche Reaktionstemperatur und die Reihenfolge der Zugabe der Edukte – das Ergebnis der Formylierungsreaktion mit **2**/CF_3SO_3H außerordentlich stark beeinflussen. Offenbar lassen sich unter geeigneten Bedingungen aktivierte Aromaten mit Formyl-aalen/Trifluormethansulfonsäure mit guten Ausbeuten (vgl. Versuche 5, 6 in Tab. 7) in aromatische Aldehyde überführen. In weiterfüh-



Schema 14.



Schema 15.

renden Studien sollte noch die Lösungsmittelabhängigkeit und die Anwendungsbreite der Reaktion untersucht sowie die für ein gutes Gelingen erforderliche minimale Säuremenge ermittelt werden.

Schlussfolgerung und Ausblick

Die vorgelegten Untersuchungen zeigen, dass Tris(dichlormethyl)amin (**1**), Triformamid (**2**) und Tris(diformylamino)methan (**3**) (Formyl-aalen) in Kombination mit Supersäuren wie Trifluormethan- bzw. Perfluorbutansulfonsäure als Formylierungsmittel für aktivierte Aromaten dienen können. Den übersichtlichsten und robustesten Reaktionsverlauf beobachtet man bei der Verwendung von **1**, wogegen mit Systemen, die **2** oder **3** enthalten, nur unter ausgewählten Reaktionsbedingungen akzeptable Aldehydausbeuten erzielt werden. Für industrielle Anwendungen dürfte es von Interesse sein, dass **1** auch durch Zugabe von Mischungen aus preiswerten Säuren (wie Chlorsulfonsäure) und Lewis-Säuren (Aluminiumchlorid) zum Formylierungsmittel wird. Die Aktivierung von **1** durch feste Supersäuren (Zeolithe) ist ebenfalls möglich, ist aber beim jetzigen Verfahrensstand noch nicht ausgereift. Sie könnte sich durchaus zu einer Methode entwickeln lassen, die Aldehyd-Synthesen im Technikumsmaßstab besonders kostengünstig ermöglicht.

Experimenteller Teil

*Formylierung von Toluol mit dem System Tris(dichlormethyl)amin (**4**) Fluorsulfonsäure bzw. Fluorsulfonsäure/SbF_5 (vgl. Tab. 1) – Allgemeine Vorschrift*

Eine Mischung aus 0.02 – 0.03 mol Tris(dichlormethyl)amin (**4**) und 15 – 25 g Toluol wird auf *ca.* −50 °C abgekühlt und 0.02 – 0.18 mol Supersäure zugegeben. Nach dem Entfernen des Kühlbads rührt man *ca.* 1 h, wobei die Temperatur auf *ca.* 0 °C ansteigt, und danach noch *ca.* 20 h bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluss. Um den gebildeten Aldehyd freizusetzen, wird die Reaktionsmischung mit Eis/Wasser versetzt und anschließend einer Wasserdampfdestillation unterzogen.

Die organische Phase des Wasserdampfdestillats wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 10 mL Toluol extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat destilliert man das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne ab. Der verbleibende ölige Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum destilliert. Man erhält Tolylaldehyd mit Sdp. 85 – 87 °C/13 Torr. Das *ortho*/*para*-Tolylaldehyd-Isomerenverhältnis wird aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) bestimmt. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird in 40 mL Dichlormethan gelöst und die wässrige Phase mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und das Dichlormethan abdestilliert (zuletzt im Vakuum). Das zähe braune Öl wird im Ölpumpenvakuum destilliert, wobei ein Gemisch aus verschiedenen Nebenprodukten gewonnen wird. Einzelheiten siehe Tab. 1.

Versuch 1: 7.5 g (28 mmol) **4** werden mit 6.0 g (60 mmol) Fluorsulfonsäure und 25 g (270 mmol) Toluol nach der all-

gemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausb.: 0.85 g (24 %) Tolylaldehydgemisch, Isomerenverhältnis *p:o* = 30 : 1. Die Aufarbeitung des Rückstands der Wasserdampfdestillation liefert 8.7 g eines zähen, braunen Öls, aus dem destillativ 1.9 g einer teilweise erstarrenden Mischung erhalten wird, die aus den Isomeren von Tris(methylphenyl)methan (**9**) und Bis(methylphenyl)methan (**8**) besteht. Aus der wässrigen Phase des Rückstands, der bei der Wasserdampfdestillation anfällt, scheiden sich 1.2 g weiße Kristalle ab, bei denen es sich um rohes Bis(4-methylphenyl)-methylamin **6** handeln dürfte. – ^{1}H-NMR (250 MHz, [D$_6$]DMSO): δ = 2.29 (s, 6H, ArCH$_3$), 5.56 (s, 1H, Ar$_2$CH), 7.05 – 7.5 (m, 8H, ArH), 8.76 (s, 2H, NH$_2$).

Versuch 2: 7.5 g (28 mmol) **4** werden mit 2.2 g (22 mmol) Fluorsulfonsäure und 25.0 g (270 mmol) Toluol entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausb.: 0.50 g (14 %) Tolylaldehydgemisch. Als Nebenprodukte erhält man 6 g eines zähen, braunen Öls, aus dem keine einheitliche Verbindung isoliert werden konnte.

Versuch 3: Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift werden 7.5 g (28 mmol) **4** mit 3.0 g (30 mmol) Fluorsulfonsäure in 6.0 g (65 mmol) Toluol umgesetzt. Ausb.: 0.55 g (15 %) Tolylaldehydgemisch. Als Nebenprodukte werden 8.1 g eines zähen, braunen Öls erhalten, aus dem kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte.

Die vier folgenden Versuche unterscheiden sich in der Reihenfolge der Chemikalienzugabe voneinander. Das Verhältnis FSO$_3$H/**4** ist dabei konstant.

Versuch 4: 7.5 g (28 mmol) **4** werden mit 12.0 g (120 mmol) Fluorsulfonsäure und 25.0 g (270 mmol) Toluol nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt. Ausb.: 0.55 g (15 %) Tolylaldehydgemisch. Nach der Wasserdampfdestillation verbleiben als Rückstand 10.5 g eines zähen, braunen Öls, aus dem sich keine definierte Verbindung gewinnen ließ. Aus der wässrigen Phase des Wasserdampfdestillats scheiden sich weiße Kristalle ab, deren Konstitution nicht aufgeklärt wurde.

Versuch 5: Tris(dichlormethyl)amin (**4**) wird zu einer Mischung aus Toluol und Fluorsulfonsäure gegeben. Die Umsetzung erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift. Man erhält keine Tolylaldehyde, sondern eine Mischung aus *m*-, *o*- und überwiegend *p*-Toluolsulfonylfluorid (1.21 g, 16 % Ausbeute bezogen auf die eingesetzte Menge an HSO$_3$F) mit Sdp. 217 – 220 °C. Die Isomeren wurden ^{1}H-NMR-spektroskopisch bzw. durch GC-MS-Analyse identifiziert. Daneben erhält man aus der wässrigen Phase des Wasserdampfdestillats 0.17 g weiße Kristalle, deren Konstitution nicht aufgeklärt wurde.

p-Toluolsulfonylfluorid: – ^{1}H-NMR (250 MHz, CDCl$_3$): δ = 2.50 (s, 3H, ArCH$_3$), 7.38 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, ArH), 7.90 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, ArH). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 65 (26), 77 (12), 83 (3), 91 (100), 174 (39) [M]$^+$. *m*-Toluolsulfonylfluorid: – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 174 (39) [M]$^+$, 91 (100), 83 (3), 77 (7), 65 (29). *o*-Toluolsulfonylfluorid: – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 174 (33), 90 (100), 83 (3), 65 (19).

Versuch 6: Toluol wird zu einer Mischung aus **4** und Fluorsulfonsäure gegeben und wie vorstehend umgesetzt. Man erhält eine Mischung aus *m*-, *o*- und *p*-Methylbenzolsulfonylfluorid (Ausbeute 1.57 g (7.5 %), bezogen auf HSO$_3$F), die ^{1}H-NMR-spektroskopisch und durch GC-MS-Analyse identifiziert wurde. Daneben werden aus der wässrigen Phase des Wasserdampfdestillats weiße Kristalle gewonnen, deren Konstitution nicht aufgeklärt wurde.

Versuch 7: Eine Lösung von **4** in Toluol wird zur Fluorsulfonsäure getropft. Ansatz: 7.5 g (28 mmol) **4**, 12.0 g (120 mmol) Fluorsulfonsäure, 60 g (650 mmol) Toluol. Es wird eine Mischung aus *m*-, *o*- und *p*-Methylbenzolsulfonylfluorid (Ausbeute 2.60 g (12.5 %) bezogen auf HSO$_3$F) erhalten, die ^{1}H-NMR- und GC-MS-spektroskopisch charakterisiert wurde. Daneben werden aus der wässrigen Phase des Wasserdampfdestillats wenige Kristalle gewonnen, deren Konstitution nicht aufgeklärt wurde.

Versuch 8: Nach der allgemeinen Vorschrift werden 7.5 g (28 mmol) **4** mit 2.93 g einer Mischung HSO$_3$F/SbF$_5$ (Stoffmengenverhältnis *r* = 2.8 : 1) (Gehalt: 17 mmol HSO$_3$F) und 25 g (270 mmol) Toluol zugesetzt. Ausb.: 0.70 g (19 %) Tolylaldehyde. Als Rückstand der Wasserdampfdestillation erhält man 6.2 g eines zähen, braunen Öls, aus dem keine definierte Verbindung erhalten werden konnte. Daneben gewinnt man aus der wässrigen Phase des Rückstands der Wasserdampfdestillation 0.18 g weiße Kristalle, bei denen es sich um rohes Bis(4-methylphenyl)methylamin handelt.

Versuch 9: 7.5 g (28 mmol) **4** und 9.5 g einer Mischung HSO$_3$F/SbF$_5$ (Stoffmengenverhältnis *r* = 1 : 1, „Magic Acid“) (Gehalt: 30 mmol HSO$_3$F) werden mit 25 g (270 mmol) Toluol nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausb.: 0.70 g (19 %) Tolylaldehyde. Den Rückstand der Wasserdampfdestillation bilden 7.6 g eines zähen, braunen Öls, aus dem keine einheitliche Verbindung isoliert werden konnte. Aus der wässrigen Phase des Wasserdampfdestillats werden 2 g einer weißen kristallinen Substanz mit Schmp. > 300 °C gewonnen. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser, Trifluoressigsäure, Chloroform, DMSO, DMF konnte kein NMR-Spektrum erhalten werden. Das IR-Spektrum (ATR) ist bis *ca.* 1300 cm^{-1} bandenfrei. Eine starke Absorptionsbande findet sich bei 1063 cm^{-1}, wesentlich schwächere Absorptionen erscheinen bei 929 und 801 cm^{-1}. Die Substanz ist inhomogen. Bei der Elementaranalyse liegen die Werte für Kohlenstoff zwischen 5.90 und 9.11 %, für Wasserstoff zwischen 1.17 und 1.71 % für Schwefel zwischen 1.36 und 2.58 %, je nach Probenahme. Die Substanz enthält keinen Stickstoff. Beim Erhitzen auf *ca.* 60 °C im Ölpumpenvakuum lässt sich eine geringe Menge einer organischen Substanz absublimieren, bei der es sich u. a. um 4,4′-Bis(methylphenyl)sulfon handeln dürfte. Im Massenspek-

trometer (70 eV) verdampft bei 430 K nur ein sehr kleiner Teil der Probe, und im Massenspektrum erscheint ein Signal bei $m/z = 246.1$, das mit der molaren Masse des 4,4′-Bis(methylphenyl)sulfons übereinstimmt. Der Versuch, in der Substanz mittels der Probe nach Marsh Antimon nachzuweisen, verlief negativ. Da die Substanz in konz. Salzsäure unlöslich ist, konnte mit Schwefelwasserstoff nicht auf Antimon geprüft werden. Bei dem Nebenprodukt dürfte es sich um eine anorganische Verbindung unbekannter Konstitution handeln, die organische Verunreinigungen eingeschlossen hat.

*Umsetzung von Tris(dichlormethyl)amin (**4**)/Chlorsulfonsäure mit Toluol*

Wie bei der Umsetzung von Fluorsulfonsäure beschrieben (Allgemeine Vorschrift), werden 7.5 g (28 mmol) **4** mit 28.0 g (245 mmol) Chlorsulfonsäure und 25.0 g (270 mmol) Toluol bei 0 °C 1 h und bei 20 °C noch 24 h umgesetzt. Dabei wurde kein Aldehyd erhalten. Aus der wässrigen Phase des Wasserdampfdestillats scheiden sich *ca.* 3 g farblose Kristalle ab, bei denen es sich um Bis(4-methylphenyl)sulfon mit Schmp. 152 – 154 °C (Lit.: Schmp. 159 °C [29]) handeln dürfte.

Formylierung von Toluol mit Tris(dichlormethyl)amin/Trifluormethansulfonsäure – Allgemeine Vorschrift (vgl. Tab. 2)

Zu einer Mischung aus 25.0 g (270 mmol) Toluol und 7.5 bzw. 8.0 g (28 bzw. 30 mmol) Tris(dichlormethyl)amin gibt man unter Rühren *ca.* 4.5 – 18.0 g (*ca.* 30 bis 120 mmol) Trifluormethansulfonsäure bei der in Tab. 2 angegebenen Temperatur und lässt die Mischung unter Rühren langsam unter Feuchtigkeitsausschluss auf Raumtemperatur gelangen. Nach der angegebenen Reaktionszeit hydrolysiert man den Ansatz vorsichtig durch Zugabe von Eiswasser und unterzieht ihn einer Wasserdampfdestillation. Im Rückstand der Wasserdampfdestillation scheidet sich ein zähes Öl ab, aus dem Tris(tolyl)methane oder Bis(tolyl)methane bzw. Gemische dieser Verbindungen destillativ isoliert werden können. Die organische Phase des Wasserdampfdestillats wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 10 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden getrocknet. Man destilliert das Toluol unter Normaldruck über eine 25 cm lange Vigreux-Kolonne ab. Aus dem verbleibenden Rückstand wird der *p*-Tolylaldehyd (der einige Prozent des *o*-Isomers enthält) durch Vakuumdestillation isoliert (Sdp. *ca.* 80 °C/12 Torr). Ergebnisse siehe Tab. 2. Die Versuche 7 – 11 werden mit den in Tab. 2 angegebenen Stoffmengen entsprechend der vorstehenden allgemeinen Vorschrift durchgeführt.

Formylierung von Toluol in Chlorbenzol (Versuch Nr. 9, Tab. 2): Zu einer auf −40 °C gekühlten Mischung aus 5.5 g (60 mmol) Toluol, 20 mL trockenem Chlorbenzol und 7.5 g (28 mmol) Tris(dichlormethyl)amin (**4**) gibt man unter Rühren 5.0 g (33 mmol) Trifluormethansulfonsäure. Man rührt den Reaktionsansatz 24 h unter Feuchtigkeitsausschluss und lässt dann die Temperatur allmählich auf 20 °C ansteigen (vgl. Tab. 2). Anschließend wird Eiswasser zugesetzt und eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Man trennt die organische Phase des Destillats ab und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit je 10 mL Chlorbenzol. Nach dem Trocknen der vereinigten Phasen werden Lösungsmittel und unumgesetztes Toluol über eine Kolonne abdestilliert. Der *p*-Tolylaldehyd (der *ca.* 8 % des *o*-Isomeren enthält) wird durch fraktionierende Vakuumdestillation (Sdp. *ca.* 80 °C/12 Torr) erhalten. Ausb.: 0.58 g (16 %). Aus dem Rückstand, der nach der Wasserdampfdestillation verbleibt, konnte keine einheitliche Verbindung gewonnen werden.

*Umsetzung von Toluol mit **4** und Trifluormethansulfonsäureanhydrid:* 7.5 g (28 mmol) **4** werden nach der allgemeinen Vorschrift mit 8.5 g (30 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und 25.0 g (270 mmol) Toluol umgesetzt. Reaktionsbedingungen (Temp. [°C]/Zeit [h]: −10/2, RT/2, 50/10, 80/10). Ausb.: 0.25 g (7.5 %) Tolylaldehyd. (Isomerenverhältnis $p/o = 5:1$). Nebenprodukte: 20 g eines zähen, nicht wasserdampfflüchtigen dunkelbraunen Öls. Die Destillation des Öls im Feinvakuum lieferte keine einheitliche Verbindung.

*Formylierung von Anisol mit **4**/Trifluormethansulfonsäure:* Bei −50 °C gibt man 4.5 g (30 mmol) Trifluormethansulfonsäure unter Rühren zu einer Mischung aus 29.3 g (270 mmol) trockenem Anisol und 8.9 g (30 mmol) Tris(dichlormethyl)amin (**4**). Man rührt unter Feuchtigkeitsausschluss und lässt die Reaktionstemperatur langsam auf 20 °C ansteigen. Nach insgesamt 24 h wird vorsichtig Eiswasser zugesetzt und anschließend eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Dabei scheiden sich 8.6 g eines zähen, braunen nicht wasserdampfflüchtigen Öls ab, aus dem sich durch Destillation im Ölpumpenvakuum 2.9 g eines gelblichen Öls mit Sdp. 189 – 192 °C/0.5 Torr gewinnen lassen, das im Wesentlichen aus isomeren Tris(methoxyphenyl)methanen besteht. Die organische Phase des Wasserdampfdestillats wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 20 mL Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Lösungen mit Natriumsulfat werden das Methylenchlorid und nicht umgesetztes Anisol abdestilliert. Die fraktionierende Destillation des öligen Rückstands im Vakuum liefert 2.0 g (50 %) eines Gemischs aus *p*- und *o*-Anisaldehyd (6 : 1) mit Sdp. 119 – 123 °C/13 Torr.

Formylierung von Toluol mit Tris(dichlormethyl)amin/Perfluorbutansulfonsäure (vgl. Tab. 3)

Die Umsetzungen werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift, die bei der Formylierung von Toluol mit CF_3SO_3H/**4** angegeben wurde, durchgeführt.

Versuch 1, Tab. 3: 5 g (19 mmol) **4**, 18.5 g (60 mmol) Perfluorbutansulfonsäure wurde mit 22.0 g (240 mmol) Toluol entsprechend den Angaben in Tab. 3 umgesetzt. Die Mischung erstarrt nach Zugabe der Säure bei −40 °C. Sie verflüssigt sich wieder ab einer Temperatur von *ca.* −20 °C. Die relativ schlechte Ausbeute wird vermutlich durch das Erstarren der Reaktionsmischung hervorgerufen (mangelhafte Durchmischung). Ausb.: 0.59 g (26 %) Tolylaldehyd (Isomerenverhältnis $p/o = 9:1$) mit Sdp. ∼80 °C/12 Torr. Beim Aufarbeiten des Rückstands der Wasserdampfdestillation erhält man 7.1 g einer Mischung aus einer halbfesten braunen Substanz und weiße Kristalle. Die Destillation im Ölpumpenvakuum ergibt keine einheitliche Verbindung.

Bei der folgenden Versuchsreihe (Versuche 2 – 4, Tab. 3) wurden verschiedene Reaktionstemperaturen angewendet (siehe Tab. 3). Dabei wurden zumeist jeweils 5 g (19 mmol) **4** mit 12.2 g (40 mmol) Perfluorbutansulfonsäure und *ca.* 25.0 g (280 mmol) Toluol nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Dabei bildet sich eine Schaumschicht an der Oberfläche der flüssigen Reaktionsmischung. Nach der Wasserdampfdestillation gewinnt man aus dem Destillat die in Tab. 3 angegebenen Aldehydmengen. Beim Aufarbeiten des Rückstands der Wasserdampfdestillation erhält man bei allen Versuchen *ca.* 6 g einer Mischung aus einer halbfesten, braunen Substanz und weißen Kristallen. Durch Destillation im Ölpumpenvakuum ließ sich daraus keine einheitliche Verbindung isolieren.

*Aromatenformylierung mit Tris(dichlormethyl)amin (**4**) und Gemischen aus starken Protonensäuren und Aluminiumchlorid*

Formylierung von Toluol (vgl. Tab. 4) – Allgemeine Vorschrift: Zu einer Mischung aus Toluol und Tris(dichlormethyl)amin (**4**) wird das Aktivatorgemisch (Stoffmengen siehe Tab. 4) unter Rühren bei 0 °C zugetropft. Ohne Kühlung wird bei Ausschluss von Feuchtigkeit 20 h bei 20 – 25 °C gerührt. Der Ansatz wird unter Rühren in 100 mL Eiswasser gegossen. Das Gemisch wird einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Die dabei erhaltene organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 5 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Aus der nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels erhaltenen Lösung wird das Toluol über eine 25 cm lange Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktionierend destilliert. Das Tolylaldehyd-Gemisch destilliert bei 79 °C/12 Torr über. Einzelheiten siehe Tab. 4.

*Orientierende Versuche zur Aktivierung von **4** mit festen Supersäuren – Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Mischung aus 0.02 – 0.03 mol Tris(dichlormethyl)amin (**4**) und 15 – 25 g (0.16 – 0.27 mol) Toluol werden bei 0 °C 3 – 12 g der festen Supersäure (Zeolith HBEA, ALSI Penta SM 27, ALSI Penta SNSS, sulfatiertes Zirkon, Amberlyst 15, Zeocat FM-8/25H, Nafion-H, MCM-41) gegeben. Der Ansatz wird 2 – 14 h bei Raumtemperatur und danach noch 2 – 6 h bei 40 – 80 °C gerührt. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (2,4-DNP) kann in den Ansätzen kein Aldehyd nachgewiesen werden. Die Ansätze werden daraufhin unter Rühren 8-20 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsgemische werden mit kaltem Wasser versetzt und einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Da die Mischungen stark schäumen, ist ein geräumiger Kolben zu verwenden. Im Destillat des mit dem Zeolith HBEA durchgeführten Ansatzes lässt sich mit 2,4-DNP das Vorhandensein von Aldehyden nachweisen.

Die organische Phase des Wasserdampfdestillats wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 10 mL Toluol extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wird das Toluol über eine 25 cm lange Vigreux-Kolonne abdestilliert. Im Rückstand wird der Tolylaldehyd ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

*Tolylaldehyde aus Tris(dichlormethyl)amin (**4**)/Zeolith HBEA und Toluol:* Zu einer Mischung aus 2.7 g (10 mmol) **4** und 25 g (270 mmol) Toluol fügt man 3.2 g nicht aktivierten Zeolith HBEA. Nach 14-stündigem Rühren bei 120 °C unter Feuchtigkeitsausschluss lässt sich im Reaktionsgemisch mit 2,4-DNP das Vorhandensein von Aldehyden nachweisen. Bei Raumtemperatur werden 100 mL Wasser und 10 mL Ethanol zugesetzt. Nach zweistündigem Rühren bei 40 °C wird das Toluol-Wasser-Gemisch dreimal mit je 20 mL Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Methylenchlorid und weitgehend vom Toluol befreit. Der Rückstand enthält 0.05 g (4 %) Tolylaldehyde (^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt).

Die wässrige Phase, in der der Zeolith suspendiert ist, wird einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird dreimal mit je 20 mL Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Methylenchlorid befreit. Ausb.: 0.18 g (15 %) Tolylaldehyde (^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt). Gesamtausbeute 19 %.

Wird die vorstehende Umsetzung nach 2 h abgebrochen und wie beschrieben aufgearbeitet, so erhält man aus der Zeolith/Wasserphase 0.17 g (14 %) Tolylaldehyd (^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt). Die Umsetzung von 2.7 g (10 mmol) **4**, 25 g (270 mmol) Toluol und 6.4 g Zeolith HBEA (nicht aktiviert) liefert nach 2 h bei 120 °C und anschließender Hydrolyse und Wasserdampfdestillation 0.25 g (21 %) Tolylaldehyde.

*Formylierung von Toluol mit Triformamid (**1**) und Trifluormethan- bzw. Perfluorbutansulfonsäure (vgl. Tab. 5) – Allgemeine Vorschrift:* Das Gemisch aus Triformamid (**1**), Toluol und gegebenenfalls Chlorbenzol wird bei Feuchtigkeitsausschluss auf die in Tab. 5 angegebene Temperatur abgekühlt (−50 bis 0 °C). Danach wird die genannte

Menge der betreffenden Supersäure unter Rühren zugetropft. Unter weiterem Rühren lässt man den Ansatz langsam auf Raumtemperatur gelangen und rührt dann noch eine gewisse Zeit (Temperaturführung und Reaktionszeiten finden sich in Tab. 5). Der Ansatz wird mit Eiswasser versetzt und dann einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Die organische Phase des Destillats wird abgetrennt und die Wasserphase noch zweimal mit je 10 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels über eine 25 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Die Fraktion mit Sdp. 85 – 87 °C/13 Torr enthält das Aldehydgemisch.

Im Sumpf der Wasserdampfdestillation scheiden sich halbfeste, braune Substanzen ab, die abgetrennt und in 40 mL Dichlormethan gelöst werden. Die wässrige Phase wird mit 20 mL Dichlormethan ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wird das Dichlormethan im Rotationsverdampfer entfernt. Durch Destillation der zurückbleibenden zähen braunen Öle im Ölpumpenvakuum konnte keine einheitliche Verbindung erhalten werden.

*Versuche zur protoneninduzierten Formylierung von Alkoxybenzolen mit Triformamid (**1**) in verschiedenen Lösungsmitteln*

*2,4-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) aus Resorcindimethylether (**14**), Triformamid (**1**) und Trifluormethansulfonsäure in Chlorbenzol:* 5.53 g (40.0 mmol) Resorcindimethylether (**15**) und 75.0 g (50.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure und 29 g Chlorbenzol werden bei 10 °C gemischt. Dazu gibt man innerhalb von 30 min bei 20 °C unter Rühren bei Ausschluss von Feuchtigkeit portionsweise 4.0 g (40 mmol) Triformamid (**1**). Das Kühlbad wird entfernt und noch 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird langsam unter Rühren in 50 mL Eiswasser gegeben. Man erwärmt 2 h auf 100 °C. Nach dem Abkühlen wird dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird einmal mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels erhaltene Filtrat wird im Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wird mit 100 mL Ethanol unter gelindem Erwärmen digeriert. Der ungelöste Feststoff wird abgetrennt. Das Filtrat wird auf 0 °C abgekühlt, der dabei abgeschiedene Feststoff wird abgetrennt. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer zur völligen Trockene eingedampft. Dabei werden 3.5 g eines blauen Pulvers erhalten, das laut ^{1}H-NMR-Spektrum 1.7 g (26 %) 2,4-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) enthält. Bei dieser Berechnung ebenso wie bei der Berechnung der folgenden Ergebnisse wurde angenommen, dass ein Gemisch aus **15** und Tris-(2,4-dimethoxyphenyl)methan (**30**) vorliegt.

*2,4-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) aus Resorcindimethylether (**14**), Triformamid (**1**) und Trifluormethansulfonsäure in Acetonitril*

5.53 g (40.0 mmol) Resorcindimethylether (**14**) und 18.0 g (120 mmol) Trifluormethansulfonsäure werden mit 25 mL Acetonitril bei 10 °C gemischt, dann wird unter Rühren und Ausschluss von Feuchtigkeit innerhalb von 30 min portionsweise 4.0 g (40 mmol) Triformamid (**1**) zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der Ansatz langsam unter Rühren in 200 mL Eiswasser gegeben. Das Gemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 4×50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird einmal mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung, zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels erhaltene Filtrat wird im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit 100 mL Ethanol in der Wärme digeriert. Die ethanolische Lösung wird filtriert und das Filtrat auf 0 °C abgekühlt. Der dabei gebildete farblose Niederschlag wird abgetrennt. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer zur völligen Trockene eingedampft. Man erhält 6.1 g eines grauen Pulvers, das laut ^{1}H-NMR-Spektrum 2.0 g (30 %) 2,4-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) enthält.

*2,4-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) aus Resorcindimethylether (**14**), Triformamid (**1**) und Trifluormethansulfonsäure in Nitromethan*

18.0 g (120 mmol) Trifluormethansulfonsäure werden bei −10 °C zu 10 mL Nitromethan gegeben. Bei dieser Temperatur werden während 30 min gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern unter Rühren zum einen eine Lösung von 18.0 g (120 mmol) Resorcindimethylether (**14**) in 5 mL Nitromethan und eine Lösung von 2.0 g (20 mmol) Triformamid in 25 mL Nitromethan zugetropft. Danach tropft man innerhalb von 30 min nochmals eine Lösung von 2.0 g (20 mmol) Triformamid in 25 mL Nitromethan unter Rühren zu. Nach dem Entfernen des Kühlbads wird noch 2.5 h bei 20 °C gerührt, anschließend wird der Ansatz unter Rühren langsam in 100 ml Eiswasser gegeben und 12 h bei 20 °C gerührt. Es wird mit 3×50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wird wie vorstehend beschrieben mit Ethanol aufgearbeitet. Man erhält 4.7 g eines weißen Pulvers, das laut ^{1}H-NMR-Spektrum 3.5 g (53 %) 2,4-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) enthält.

Einfluss des Stoffmengenverhältnisses r = n(Trifluormethansulfonsäure)/n(Triformamid) und der Reaktionsbedingungen auf den Verlauf der Formylierung von Resorcindimethylether

in Nitromethan (vgl. Tab. 6, Versuche 1 – 6) – Allgemeine Arbeitsvorschrift

Bei 20 °C wird die Trifluormethansulfonsäure (0.25 bis 0.175 mol) unter Rühren zunächst mit 50 mL Nitromethan, dann mit 6.91 g (50.0 mmol) Resorcindimethylether (**14**) versetzt. Innerhalb von 45 min werden unter Rühren bei 20 °C 5.0 g (50 mmol) Triformamid (**1**) portionsweise zugegeben. Danach wird *ca.* 3 h bei 20 °C gerührt. Der Ansatz wird portionsweise unter Rühren in 100 mL Eiswasser gegeben. Nach der angegebenen Zeit (vgl. Tab. 6) wird mit 3×50 mL Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird zweimal mit je 100 mL einer gesättigten, wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung, zweimal mit je 50 mL Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels erhaltene klare Lösung wird im Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wird unter Rühren 5 min mit 80 mL Ethanol unter Rückfluss erhitzt. Danach werden *ca.* 40 mL Ethanol abdestilliert und der Rückstand in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff [Tris(2,4-dimethoxyphenyl)methan (**30**) und höhere Kondensationsprodukte] wird abfiltriert und mit Ethanol gründlich gewaschen. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer vollständig zur Trockene eingedampft. Im Rückstand wird der Gehalt an 2,4-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Ergebnisse siehe Tab. 6.

*Lösungsmitteleinfluss auf den Verlauf der Protonensäure-katalysierten Formylierung von Resorcindimethylether (**14**) mit Triformamid (**1**) (vgl. Tab. 6, Versuche 7 – 11)*

Die Versuche werden wie die vorstehend beschriebenen Formylierungen durchgeführt, anstelle von Nitromethan wird jedoch das betreffende Lösungsmittel (Chorbenzol bzw. 1,2-Dichlorethan) verwendet.

*Formylierung von Anisol mit Triformamid (**1**)/Trifluormethansulfonsäure in Nitromethan*

50 mL Nitromethan werden bei 0 °C mit 26.3 g (175 mmol) Trifluormethansulfonsäure und 5.4 (50 mmol) Anisol versetzt. Dazu tropft man bei −8 bis −10 °C innerhalb von 45 min 5.0 g (50 mmol) Triformamid. Danach wird das Kühlbad entfernt und noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird unter Rühren in 100 mL Eiswasser gegossen. Nach 5 min wird mit 3×50 mL Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels erhaltene Lösung wird im Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Der Rückstand (5.2 g) besteht laut ^{1}H-NMR-Spektrum aus 22 % Anisaldehyd (Ausb. 17 %) und zu 75 % aus Tris(4-methoxyphenyl)methan und höheren Kondensationsprodukten (Ausb. *ca.* 73 %).

*Protonensäure-induzierte Aromatenformylierung mit Tris(diformylamino)methan (Formyl-aalen) (**2**) (vgl. Tab. 7)*

Versuche 1 – 2 (Tab. 7) – *Allgemeine Vorschrift:* 3.45 g (250 mmol) Resorcindimethylether (**14**) und 11.3 g (75.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure werden bei −10 °C in 40 mL Nitromethan gelöst. Dazu gibt man innerhalb von 30 min unter Rühren bei −10 °C bzw. −20 °C portionsweise 1.91 g (8.30 mmol) Tris(diformylamino)methan (**2**). Nach beendeter Zugabe wird noch 2.5 h bei 20 °C gerührt, der Ansatz portionsweise in 50 mL Eiswasser gegossen und noch 2.5 h bei 20 °C gerührt. Es folgt eine dreimalige Extraktion mit je 50 mL Dichlormethan. Die organische Phase wird zweimal mit je 100 mL einer gesättigten, wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels erhaltene klare Lösung wird im Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wird mit 200 mL Ethanol in der Wärme digeriert. Ungelöstes wird abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen auf 0 °C ein weißes Pulver aus, das abgetrennt und getrocknet wird. Man erhält 4.1 g eines weißen, voluminösen Feststoffs mit Schmp. 206 – 208 °C, bei dem es sich um ein Gemisch aus Tris(2,4-dimethoxyphenyl)methan (**30**) und höheren Kondensationsprodukten handeln dürfte. ^{1}H-NMR-spektroskopisch lässt sich darin kein Aldehyd nachweisen.

Versuche 3 – 4 (Tab. 7) – Allgemeine Vorschrift: Zu 1.91 g (8.30 mmol) Tris(diformylamino)methan (**2**) und 3.45 g (25.0 mmol) Resorcindimethylether (**14**) in 40 mL Nitromethan tropft man innerhalb von 30 min unter Rühren bei −20 °C 11.3 g (75.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure. Nach dem Entfernen des Kühlbads wird noch 2.5 h bei 20 °C gerührt und anschließend in 50 mL Eiswasser gegossen. Zur Hydrolyse wird 2.5 h (Versuch 3) bzw. 12 h (Versuch 4) bei 20 °C gerührt. Es folgt eine dreimalige Extraktion mit je 30 mL Dichlormethan. Die organische Phase wird zweimal mit je 100 mL gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels erhaltene klare Lösung wird im Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wird mit 100 mL Ethanol unter Erwärmen digeriert. Ungelöstes wird abfiltriert und das ethanolische Filtrat auf 0 °C abgekühlt. Dabei scheidet sich ein weißer Feststoff ab, der abgetrennt, getrocknet und danach ^{1}H-NMR-spektroskopisch auf seinen Gehalt an 2,4-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) untersucht wird. *Versuch 3:* 3.8 g eines weißen, voluminösen Feststoffs mit Schmp. 216 – 218 °C; enthält laut ^{1}H-NMR-Spektrum keinen 2,4-Dimethoxybenzaldehyd. *Versuch 4:* 4.2 g eines weißen Feststoffs, der *ca.* 2.04 g (49 %) 2,4-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) enthält. *Versuch 5:* Zu 1.91 g (8.30 mmol) Tris(diformylamino)methan (**2**) in 40 mL Ni-

tromethan tropft man unter Rühren bei −20 °C innerhalb 1 h ein Gemisch aus 11.3 g (75.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure und 3.45 g (25.0 mmol) Resorcindimethylether (**14**). Das Kühlbad wird entfernt und noch 2.5 h bei 20 °C gerührt. Nach dem Eingießen in 50 mL Eiswasser wird 12 h bei 20 °C gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei den Versuchen 3 und 4 beschrieben. Ausbeute: 4.0 g weißer Feststoff, der *ca.* 3.4 g (82 %) 2,4-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) enthält. *Versuch 6*: Zu 1.91 g (8.30 mmol) Tris(diformylamino)methan (**2**) in 40 mL Nitromethan tropft man gleichzeitig mit zwei Tropftrichtern unter Rühren bei −20 °C innerhalb von 30 min 11.3 g (75.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure und innerhalb 60 min 3.45 g (25.0 mmol) Resorcindimethylether (**14**). Nach dem Entfernen des Kühlbads wird noch 2.5 h bei 20 °C gerührt und dann in 50 mL Eiswasser gegossen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei den Versuchen 3 und 4 beschrieben. Ausbeute: 3.6 g weißer Feststoff, der *ca.* 3.5 g (84 %) 2,4-Dimethoxybenzaldehyd (**15**) enthält.

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde vom BMBF, Bonn [Programme: Förderung anwendungsorientierter Forschung und Entwicklung an Fachhochschulen (aFuE), FKZ 1703300; Nachhaltigkeit in der Chemie: Neue umweltfreundliche, gewerbetoxikologisch unbedenkliche Aldehydsynthesen, FKZ 01ZH9502] und vom Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden-Württemberg (Innovatives Projekt: Katalytische, resourcenschonende Synthese für aromatische Aldehyde) gefördert.

Alain Goeppert dankt dem Loker Hydrocarbon Research Institute, University of Southern California, Los Angeles, für ein Stipendium. Den Firmen BASF AG, Ludwigshafen und Bayer AG, Leverkusen, danken wir für Chemikalienspenden.

[1] L. XIII. Mitteilung: W. Kantlehner, M. Wezstein, R. Kreß, F. Zschach, J. Vetter, G. Ziegler, J. Mezger, A. Goeppert, J. Sommer, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 448 – 463.

[2] Übersichtsartikel: a) G. A. Olah in *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. I (Hrsg: G. A. Olah), Interscience Publishers, New York, **1963**, S. 1 (historischer Rückblick), S. 91 (Abriss der Anwendungsbreite); b) P. H. Gore in *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. III/Part. 1 (Hrsg.: G. A. Olah), Interscience Publishers, New York, **1964**; c) C. W. Schellhammer in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Vol. VII/2a (Hrsg.: E. Müller), Thieme Verlag, Stuttgart, **1973**, S. 15; d) G. A. Olah in *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley, New York, **1973**; e) R. Taylor in *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, New York, **1990**, p. 222.

[3] Übersichtsartikel: a) S. Kobayashi, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 15 – 27; b) S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W. W.-L. Lem, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2227 – 2302.

[4] G. A. Olah, R. Malhotra, S. C. Narang, J. A. Olah, *Synthesis* **1978**, 672 – 673.

[5] T. Yamato, C. Hideshima, G. K. Surya, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3955 – 3957.

[6] a) F. Effenberger, G. Epple, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 294 – 295; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 299 – 300; b) F. Effenberger, G. Epple, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 295 – 296; *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **1972**, *11*, 300 – 301; c) F. Effenberger, E. Sohn, G. Epple, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1195 – 1208.

[7] F. Effenberger, F. Buckel, A. H. Maier, J. Schmider, *Synthesis* **2000**, 1427 – 1430.

[8] a) F. Effenberger, J. K. Eberhard, A. H. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12572 – 12579; b) F. Effenberger, A. H. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3429 – 3433.

[9] R. M. G. Roberts, A. R. Sadri, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 137 – 142.

[10] J. P. Hwang, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7199 – 7203.

[11] F. Effenberger, R. Gutmann, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1089 – 1102.

[12] R. Sreekumar, R. Padmakumar, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 777 – 780.

[13] B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier, P. Geneste, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2128 – 2130.

[14] G. L. Kad, I. R. Trehan, J. Kaur, S. Nayyar, A. Arora, J. S. Brar, *Indian J. Chem. Sect. B* **1996**, *35*, 734 – 736.

[15] C. Venkatachalapathy, K. Pitchumani, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 17171 – 17176.

[16] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805 – 827; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767 – 788.

[17] G. A. Olah, D. A. Klumpp, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 211 – 220.

[18] a) D. A. Klumpp, M. Garza, A. Jones, S. Mendoza, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6702 – 6705; b) Y. Zhang, D. A. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6841 – 6844; c) Y. Zhang, S. A. Aguire, D. A. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6837 – 6840; d) D. A. Klumpp, G. Garza, G. V. Sanchez, S. Lau, S. DeLeon, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8997 – 9000; e) K. Yu. Koltunov, G. K. S. Prakash, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4330 – 4336; f) K. Yu. Koltunov, I. B. Repinskaya, *Russ. J. Org. Chem.* **2000**, *36*, 446 – 447; g) T. Ohwada, T. Suzuki, S. Saito, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6220 – 6224; h) A. V. Vasilyev, S. Walspurger, P. Pale, J. Sommer, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3379 –

3381; i) K. Yu. Koltunov, S. Walspurger, J. Sommer, *Tetrahedron Lett*. **2004**, *45*, 3547 – 3549; j) K. Yu. Koltunov, S. Walspurger, J. Sommer, *Chem. Commun*. **2004**, 1754 – 1755; k) K. Yu. Koltunov, S. Walspurger, J. Sommer, *Eur. J. Org. Chem*. **2004**, 4039 – 4047; l) A. Li, P. J. Kindelin, D. A. Klumpp, *Org. Lett*. **2006**, *8*, 1233 – 1236; m) D. A. Klumpp, Y. Zhang, P. J. Kindelin, S. Lan, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5915 – 5921.

[19] a) B. L. Booth, T. A. El-Fekky, G. F. M. Noori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1980**, 181 – 186; b) G. A. Olah, K. Laali, O. Faroog, *J. Org. Chem*. **1985**, *50*, 1483 – 1486; c) Übersicht: G. A. Olah, L. Ohannesian, M. Arvanaghi, *Chem. Rev*. **1987**, *87*, 671 – 686.

[20] a) M. Tanaka, M. Fujiwara, H. Ando, *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 2106 – 2111; b) M. Tanaka, M. Fujiwara, H. Ando, *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 3846 – 3850; c) M. Tanaka, M. Fujiwara, Q. Yu, J. Souma, H. Ando, K. K. Laali, *J. Am. Chem. Soc*. **1997**, *119*, 5100 – 5105.

[21] W. Kantlehner, *Eur. J. Org. Chem*. **2003**, 2530 – 2546.

[22] W. Kantlehner, M. Vettel, A. Gissel, E. Haug, G. Ziegler, M. Ciesielski, O. Scherr, R. Haas, *J. Prakt. Chem*. **2000**, *342*, 297 – 310.

[23] a) W. Kantlehner, G. Ziegler, M. Ciesielski, O. Scherr, M. Vettel, *Z. Naturforsch*. **2001**, *56b*, 105 – 107; b) A. Bagno, W. Kantlehner, O. Scherr, J. Vetter, G. Ziegler, *Eur. J. Org. Chem*. **2001**, 2947 – 2954; c) W. Kantlehner, E. Haug, O. Scherr, G. Ziegler, *Z. Naturforsch*. **2002**, *57b*, 1295 – 1304.

[24] W. Kantlehner, E. Haug, O. Scherr, E. V. Stoyanov, J. Mezger, G. Ziegler, *Z. Naturforsch*. **2004**, *59b*, 357 – 365.

[25] a) G. Ziegler, E. Haug, W. Frey, W. Kantlehner, *Z. Naturforsch*. **2001**, *56b*, 1178 – 1187; b) A. Bagno, W. Kantlehner, R. Kreß, G. Saielli, *Z. Naturforsch*. **2004**, *59b*, 386 – 397.

[26] Eine Zusammenstellung von H_o-Werten von Perfluoralkansulfonsäuren findet sich in G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, Superacids, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1985**, p. 37.

[27] E. Allenstein, F. Sille, *Chem. Ber*. **1978**, *111*, 921 – 931.

[28] O. Wallach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*. **1882**, *15*, 208 – 211.

[29] *Handbook of Chemistry and Physics*, 58. Auflage (Hrsg.: R. C. Weast), CRC Press, Cleveland, Ohio, **1977/78**, C-507.