

Zum Mechanismus der Friedel-Crafts-Alkylierung mit Allylalkohol

Wilhelm Ackermann und Albert Heesing*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster, Orléansring 23

Eingegangen am 18. Februar 1974

Die Umsetzung von Benzol mit Allylalkohol in Gegenwart von AlCl_3 führt über die Stufe des 2-Phenyl-1-propanols zu 1,1- und 1,2-Diphenylpropan. Der Reaktionsablauf wird vor allem mit Hilfe deuterierter Vorstufen untersucht.

On the Mechanism of Friedel-Crafts Alkylation with Allyl Alcohol

The reaction between benzene and allyl alcohol in the presence of AlCl_3 leads via 2-phenyl-1-propanol to 1,1- and 1,2-diphenylpropane. The mechanism is investigated with the aid of deuteriated materials.

Friedel-Crafts-Alkylierungen beinhalten oft gezielte Wasserstoffverschiebungen. Ihre Untersuchung wird aber durch die Mannigfaltigkeit der möglichen Konkurrenzreaktionen behindert, zu denen insbesondere Reversibilität, Isomerisierungen und das statistische Äquilibrieren des Wasserstoffs zählen.

Nur bei Reaktionen, die unter sehr milden Bedingungen ablaufen, besteht Aussicht, den Weg des Wasserstoffs verfolgen zu können.

Obwohl diese Schwierigkeiten bei bifunktionellen Verbindungen verstärkt auftreten, konnten wir bei der Cycloalkenylierung mit Crotonaldehyd eine 1,3-Wasserstoffverschiebung¹⁾ nachweisen: die hohe Reaktivität der Allylverbindung erlaubt es, sehr milde Bedingungen anzuwenden.

Wir haben jetzt begonnen, das System Benzol/Allylalkohol zu untersuchen.

1. Produkte

Als Produkte der Monoarylierung von Allylalkohol mittels verschiedener Katalysatoren wurden beschrieben: zumeist Allylarene²⁾; in einem Fall ein Propylarene³⁾ sowie gelegentlich 2-Chlor-1-arylpropane^{3,4,5)}. Als einziges Produkt einer Diarylierung fand man das 1,2-Diphenylpropan²⁾. Wir haben Allylalkohol mit Benzol in Gegenwart von AlCl_3

¹⁾ A. Heesing und H. W. Schneeberger, Chem. Ber. 105, 2447 (1972).

²⁾ R. Koncos und B. S. Friedman in G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Bd. 2, S. 315f., Interscience Publ., New York 1964.

³⁾ Ya. M. Paushkin und I. H. Galal, J. Chem. U. A. R. 9, 145 (1966) [C. A. 67, 63944q (1967)].

⁴⁾ Abbott Laboratories (Erf. A. W. Weston), US-Pat. 2654 791 (6. Okt. 1953) [C. A. 48, 10068a (1954)].

⁵⁾ N. A. Shuikin, N. A. Pozdnyak, T. R. Dobrynina und G. K. Shostakovskaya, Neftekhimiya 6, 199 (1966) [C. A. 65, 3772b (1966)].

umgesetzt und dabei Molverhältnis Alkohol/ AlCl_3 , Temperatur und Zeit variiert. Die Produkte wurden durch ihre NMR-Spektren identifiziert. Neben höher kondensierten Stoffen entstanden:

a) Propylbenzol (dessen Bildung eine Wasserstoffaufnahme beinhaltet). Das mehrfach – und meist als einziges Produkt – beschriebene Allylbenzol (s. o.) ließ sich nicht nachweisen.

b) 2-Phenyl-1-propanol⁶⁾. Die Bildung des analogen 1-Brom-2-phenylpropan (aus Allylbromid und Benzol in konz. Schwefelsäure⁷⁾) konnten wir bestätigen. Dagegen ließ sich das Auftreten des stellungsisomeren 2-Chlor-1-phenylpropan bei der Umsetzung von Allylalkohol/Benzol mittels AlCl_3 in Nitropropan⁴⁾ nicht reproduzieren.

c) 1,1- und 1,2-Diphenylpropan. Ältere Befunde, nach denen nur das 1,2-Isomere entsteht²⁾, entsprechen nicht der leichten Isomerisierbarkeit derartiger Stoffe⁸⁾ und ihrer gemeinsamen Bildung bei ähnlichen Reaktionen (z. B. i. c.⁹⁾).

Die Ausbeuten an den Produkten a) bis c) hingen stark von den Reaktionsbedingungen ab (Tab.). So sank die Ausbeute an 2-Phenyl-1-propanol schnell bei Temperaturen oberhalb 0°C , war aber bei 0°C und einem Molverhältnis von AlCl_3 /Allylalkohol = 1.75 : 1 hoch genug, um Indizierungsversuche zu erlauben.

Friedel-Crafts-Reaktion von Allylalkohol mit Benzol

AlCl_3 g	Reaktionsbedingungen ^{a)}			Reaktionsprodukte % ^{b)}		
	Molverhältnis AlCl_3 / Allylalkohol	Temperatur $^\circ\text{C}$	Dauer h	Propyl- benzol	2-Phenyl-1- propanol	1,1- und 1,2- Diphenyl- propan
13.3	1.15 : 1	0	1.5 ^{c)}	6.1	0.0	34.0
20	1.75 : 1	0	1.5	2.0	21.0	9.2
26.6	2.30 : 1	0	1.5	2.1	24.4	7.4
20	1.75 : 1	0	0.5	1.1	9.9	6.8
20	1.75 : 1	0	4	3.7	21.2	6.1
20	1.75 : 1	10	1.5	4.5	20.2	4.5
20	1.75 : 1	25	1.5	6.2	6.1	4.5

^{a)} Siehe auch die „Allgemeine Vorschrift“.

^{b)} Bezogen auf Allylalkohol.

^{c)} Nach Zugabe des Allylalkohols trat plötzlich heftige HCl-Entwicklung ein.

2. Zur Bildung des 2-Phenyl-1-propanols

Unter den genannten Bedingungen war ein statistisches Äquilibrieren aller Wasserstoffatome wohl noch nicht zu befürchten. Daher wurden verschieden deuterierte Verbindungen in die Reaktion eingesetzt.

Bei allen drei Versuchen (siehe Formelschema) entstanden die Produkte in weitgehend isotopenreiner Form. Dies ergibt sich aus folgenden Befunden:

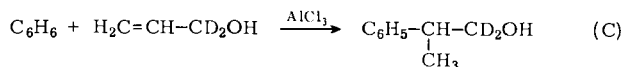
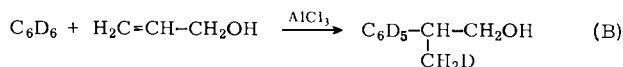
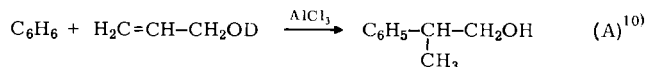
⁶⁾ Dieses Produkt entstand nicht, wenn konz. Schwefelsäure oder Fluorwasserstoff (2–4 h bei 0°C) als Katalysatoren eingesetzt wurden.

⁷⁾ Yu. G. Mamedaliev, R. A. Babakhanov und A. R. Musaeva, Azerbaid. Khim. Zh. 1961, No. 2, 3 [C. A. 56, 2357h (1962)].

⁸⁾ R. M. Roberts, A. A. Khalaf und R. N. Greene, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2846 (1964).

⁹⁾ D. R. Ransley, J. Org. Chem. 31, 3595 (1966).

Zu A: Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt keinen gezielten Einbau von Deuterium in Kern- oder Seitenkette. Tritt allerdings unter der katalytischen Wirkung von AlCl_3 eine Gleichgewichtseinstellung zwischen dem aciden Deuterium und den aromatischen Protonen des (überschüssigen) Benzols ein, so können im Endprodukt die entsprechenden Positionen maximal zu ca. 4% durch Deuterium ersetzt sein – $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht mehr erfassbar.



Zu B: Die Methylgruppe liegt weitgehend als CH_2D -Gruppe vor, die anderen aliphatischen Gruppen sind nicht deuteriert. Die Methylgruppe erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Dublett ($^3J_{\text{H-C-C-H}} = 7 \text{ Hz}$) eines stark verzerrten Triplets ($^2J_{\text{H-C-D}} = 2 \text{ Hz}$)¹¹⁾.

Die Signale der Methylen- und Methin-Gruppen erscheinen im ^1H -rauschenkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum als scharfe Singulets – ohne Andeutung einer Kopplung mit Deuterium. Dagegen tritt die CH_2D -Gruppe weitgehend als Triplett auf (rel. Intensitäten 1:1:1, $^1J_{^{13}\text{C-D}} = 19 \text{ Hz}$). Daneben findet man ein schwaches Singulett entsprechend einer CH_3 -Gruppe. Es ist um 0.26 ppm zu tieferem Feld verschoben (vgl. l. c.¹²⁾).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß im aromatischen System zu max. 5% ^1H vorhanden ist. Dementsprechend findet man im Massenspektrum neben dem M^+ -Peak ($\text{C}_9\text{H}_6\text{D}_6\text{O}$) zwar einen deutlichen $\text{M} - 1$ -Peak ($\text{C}_9\text{H}_7\text{D}_5\text{O}$), aber kaum einen $\text{M} - 2$ -Peak.

Zu C: Die vollständige und ausschließliche Deuterierung der CD_2OH -Gruppe ergibt sich aus Aufspaltung und Integration ($\pm 5\%$ rel.) der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Die Beweiskraft von Versuch A ist gering, da ein schnelles Äquilibrieren des aciden Deuteriums mit den aromatischen Protonen angenommen werden muß¹³⁾. Wohl aus diesem Grunde tritt kein gezielter Einbau des Deuteriums ein.

Der zweite Versuch (B) beweist, daß ein (und nur ein) aromatisches Proton endständig in die Seitenkette eingebaut wird. Dies entspricht einer Benzoladdition an die Doppelbindung des Allylalkohols unter Mitwirkung von Chlorwasserstoff als Cokatalysator²⁾. Zu Anfang der Reaktion wird sich in geringem Umfang HCl durch die Reaktion von AlCl_3 mit aciden Protonen bilden. Ganz überwiegend entsteht aber DCl durch Abspaltung von D^+ aus dem $[\text{D}_6]$ Benzol während der Reaktion, so daß es zu einer weitgehenden Mono-deuterierung in der 3-Stellung kommt.

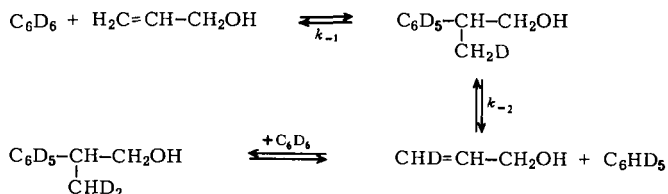
¹⁰⁾ Die übliche Aufarbeitung mit Eis/Wasser entfernte alles Deuterium, das nach der Reaktion noch in der Hydroxylgruppe enthalten sein sollte.

¹¹⁾ Diese starke Verzerrung gegenüber dem erwarteten 1:1:1-Intensitätsverhältnis ist auf Überlagerungen infolge der Diastereotopie der Methylenprotonen in der CH_2D -Gruppe zurückzuführen. Eine derartige Verzerrung fanden wir auch im Signal der CH_2D -Gruppe des 1-Chlor-1-phenyl-[2- D_1]äthans, das wir nach üblichen Methoden synthetisierten (exp. Teil).

¹²⁾ E. Breitmaier, G. Jung, W. Voelter und L. Pohl, Tetrahedron **29**, 2485 (1973).

¹³⁾ V. Gold und D. P. N. Satchell, Quart. Rev. **9**, 51 (1955).

Der Versuch zeigt gleichzeitig, daß die Reaktion unter diesen milden Bedingungen nicht reversibel ist: der erhebliche Isotopeneffekt zwischen D und H ($k_{-2} > k_{-1}$) hätte zu einer bevorzugten Abspaltung von C_6HD_5 aus dem Reaktionsprodukt führen müssen. Bei erneuter Addition des (stark überschüssigen) C_6D_6 wären Produkte entstanden, die in der Methylgruppe mehrfach deuteriert sind:



Durch Versuch C wird die primäre, reversible Bildung eines Allylions (evtl. als Ionenpaar) mit anschließender Allylumlagerung ausgeschlossen: diese hätte auch zum [3,3-D₂]-Allylalkohol und damit partiell zum 2-Phenyl-[3,3-D₂]propan-1-ol führen müssen, im Widerspruch zum Experiment.

3. 2-Phenyl-1-propanol als Intermediäres der Diarylierung

Ein 2-Arylpropanol wurde bei der Bildung von Diarylpropanen aus Allylalkohol und Arenen zwar als Zwischenstufe postuliert, war aber nicht nachweisbar (vgl. l. c.²⁾). Bei der analogen Umsetzung von Allylbromid mit Benzol unter H_2SO_4 -Katalyse sprachen experimentelle Befunde gegen einen Verlauf der Diarylierung über das 1-Brom-2-phenylpropan¹⁴⁾.

Wir konnten dagegen zeigen, daß die Weiterreaktion von 2-Phenyl-1-propanol mit Benzol zu 1,1- und 1,2-Diphenylpropan (und anderen Produkten) durchaus möglich ist; jedoch erfordert sie HCl als Cokatalysator. Setzte man nur $AlCl_3$ ein, so war das 2-Phenyl-1-propanol unter diesen milden Bedingungen weitgehend stabil.

Dem entspricht, daß bei der Umsetzung von Allylalkohol mit Benzol und $AlCl_3$ – bei der im Reaktionsverlauf HCl entsteht – teilweise Diarylierung eintritt. Diese wird sogar vorherrschend, wenn sich (bei sehr stürmischer Reaktion) HCl in großen Mengen entwickelt (Tab., erster Versuch).

Die Bildung beider isomerer Diphenylpropane entspricht der leichten Isomerisierbarkeit derartiger Arylalkane⁸⁾ unter der Einwirkung von $AlCl_3$.

Wir danken dem *Landesamt für Forschung* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁴⁾ Yu. G. Mamedaliev, R. A. Babakhanov, M. N. Magerramov und M. A. Shakhgel'diev, Dokl. Akad. Nauk Azerb. SSR, 18, 23 (1962) [C. A. 58, 5542c (1963)].

Experimenteller Teil

Analytische Gaschromatogramme: Perkin-Elmer F 20 H an einer 2-m-Säule (2.5% Silicongummi SE 52 auf Chromosorb G). – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 und HA 100, $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 90, stets in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard. – Massenspektren: Varian CH-7; 70 eV. Es sind nur die entscheidenden Massen angegeben.

I. Versuche mit indizierten Substanzen

Allylalkohol[OD]: Umsetzung von Allylalkohol mit Natrium in Äther und Hydrolyse mit D_2O führte zu einem Produkt, das nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in der Hydroxylgruppe zu ca. 70% deuteriert war.

[1,1- D_2]Allylalkohol¹⁵⁾: Im NMR-Spektrum des Produktes fehlte das Signal der allylständigen Protonen vollständig.

Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von Allylalkohol mit Benzol: Die benötigte Menge AlCl_3 (Merck, zur Synthese; vgl. auch Tab.) wurden in einer geschlossenen V_2A -Mühle ca. 1 min pulverisiert und sofort in 30 ml absol. Benzol (Merck, p. a.) eingetragen. Dazu tropfte man langsam 5.0 g absol. Allylalkohol (getrocknet über Na_2SO_4 , destilliert, vgl. l. c.¹⁵⁾) unter starkem Rühren, wobei die Reaktionstemperatur (vgl. Tab.) genau einzuhalten war. Die zum Schluß (Reaktionszeit vgl. Tab.) rotbraune Suspension goß man auf ein Gemisch von 100 ml halbkonz. Salzsäure und 200 g Eis. Die organische Phase wurde mit 30 ml Wasser, 50 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung, zuletzt mit 20 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Sie wurde danach gaschromatographisch untersucht (Ergebnisse vgl. Tab.) und dann destillativ an einer Spaltrohrkolonne aufgearbeitet.

Als Vorlauf erschien Propylbenzol (stark benzolhaltig), identifiziert durch das NMR-Spektrum der Alkylprotonen. Die Signale des Allylsystems des Allylbenzols fehlten.

Zweite Fraktion: 2-Phenyl-1-propanol, Sdp. $90^\circ\text{C}/1$ Torr; nach dem NMR-Spektrum identisch mit authent. Substanz¹⁶⁾.

Dritte Fraktion: Gemisch von 1,1- und 1,2-Diphenylpropan; Sdp. ca. $105^\circ\text{C}/1$ Torr; nach dem NMR-Spektrum liegt ein Gemisch im Verhältnis 2 : 1 vor. – Die Vergleichssubstanzen wurden auf konventionelle Art hergestellt¹⁷⁾.

Umsetzung mit Allylalkohol[OD]: 5 g Allylalkohol[OD] (s. o.), 30 ml Benzol und 20 g AlCl_3 ließ man bei 0°C 1.5 h reagieren, weiter s. o. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2-Phenyl-1-propanols (500 mg; 4.3%) war keine Deuterierung zu erkennen (max. 5% rel.).

Umsetzung mit [D₆]Benzol: 30 ml [D₆]Benzol, 5 g Allylalkohol und 20 g AlCl_3 wurden, wie vorstehend beschrieben, umgesetzt. Ausb. an 2-[D₅]Phenyl-[3-D₁]propan-1-ol: 500 mg.

$^1\text{H-NMR}$: $\tau = 8.76$ (zwei stark verzerrte Triplets, 2H, $^3J_{\text{H-C-C-H}} = 7$ Hz, $^2J_{\text{H-C-D}} = 2$ Hz), 8.16 (s, 1H), 7.11 (m, 1H), 6.37 (d, 2H, $J = 7$ Hz). Bei Bestrahlung der Methylengruppe erscheint das Methinproton ($\tau = 7.11$) als Triplett ($J = 7$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (^1H -rausentkoppelt): $\delta = 17.3$ (t, rel. Intensität 1 : 1 : 1, $^1J_{^{13}\text{C-D}} = 19$ Hz; CH_2D), 17.5 (s, rel. Intensität bezogen auf das vorherige Signal: ca. 15%; CH_3), 42.1 (s, CH), 68.2 (s, CH_2), 125–128 (m), 143.3 (s). Die Zuordnung wurde durch das off resonance-entkoppelte Spektrum bestätigt. – MS: $m/e = 111$ (100%), 140 (1.1), 141 (6.1), 142 (17.5), 143 (2.0).

Umsetzung mit [1,1- D_2]Allylalkohol: 3.2 g der deuterierten Verbindung, 20 ml Benzol und 15 g AlCl_3 wurden wie vorstehend umgesetzt. Erhalten wurden ca. 300 mg 2-Phenyl-[1,1- D_2]propan-1-ol.

¹⁵⁾ R. D. Schuetz und F. W. Millard, J. Org. Chem. **24**, 299 (1959).

¹⁶⁾ H. C. Brown und B. C. Subba Rao, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6423 (1959).

¹⁷⁾ W. A. Bonner und F. D. Mango, J. Org. Chem. **29**, 430 (1964).

$^1\text{H-NMR}$: $\tau = 8.81$ (d, 3H, $J = 7$ Hz), 7.33 (s, 1H), 7.19 (q, 1H, $J = 7$ Hz), 2.80 (s, 5H): das Signal der Methylenprotonen fehlte völlig. – MS: $m/e = 105$ (100%), 137 (0.8), 138 (11.4), 139 (1.4).

II. Weitere Versuche

1-Brom-2-phenylpropan: Aus Benzol und Allylbromid in 94proz. Schwefelsäure⁷⁾; identifiziert durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: $\tau = 8.6$ (d, 3H, $J = 7$ Hz), 6.6 (m, 3H), 2.8 (s, 5H).

2-Chlor-1-phenylpropan: Die Darstellung aus Allylalkohol und Benzol in Gegenwart von AlCl_3 mit Nitropropan als Lösungsmittel bei ca. 90°C ⁴⁾ ließ sich nicht reproduzieren: es entstanden nur hochsiedende Stoffe. Bei tieferen Temperaturen entstanden nur Propylbenzol sowie (ca. 30%) 1,1- und 1,2-Diphenylpropan.

Friedel-Crafts-Reaktion des 2-Phenyl-1-propanols: Bei 5°C leitete man in die Suspension von 20 g AlCl_3 in 30 ml Benzol Chlorwasserstoff ein, gab 1.5 g 2-Phenyl-1-propanol zu und ließ unter fortgesetztem HCl-Einleiten 1.5 h bei 0°C reagieren. Es wurde wie beschrieben aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse und das NMR-Spektrum der destillativ abgetrennten Fraktion zeigten, daß sich das 2-Phenyl-1-propanol weitgehend umgesetzt hatte unter Bildung von 1,1- und 1,2-Diphenylpropan sowie weiteren Produkten.

Wurde kein HCl eingeleitet, so war – bei sonst gleichen Bedingungen – keine Reaktion festzustellen.

1-Chlor-1-phenyl-[2- D_1]äthan: Das aus 2-Phenyläthanol und *p*-Toluolsulfochlorid hergestellte Tosylat wurde mit LiAlD_4 in absol. Äther reduziert (vgl. l. c.¹⁸⁾). Das 1-Phenyl-[2- D_1]äthan ließ sich mit Cl_2 in 1-Stellung monochlorieren¹⁹⁾.

$^1\text{H-NMR}$: $\tau = 8.24$ (zwei verzerrte Triplets, 2H, $^3J_{\text{H-C-C-H}} = 7$ Hz, $^2J_{\text{H-C-D}} = 2$ Hz), 4.99 (t, 1H, $J = 7$ Hz), 2.8 (m, 5H).

¹⁸⁾ E. R. Alexander, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3797 (1950).

¹⁹⁾ J. Salkind, I. Berkowitsch und M. Amussin, Plast. Massen **1934**, 14 [C. **1934/II**, 3435].