

Reduktive Arylierung von Vinyl-trifluormethansulfonaten durch Friedel-Crafts-Reaktion

A. García Martínez^{a*}, R. Martínez Alvarez^a, A. García Fraile^a, Michael Hanack^b und L. R. Subramanian^b

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense^a, Ciudad Universitaria, E-28040 Madrid, Spanien

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Lehrstuhl für Organische Chemie II^b, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 16. Februar 1987

Reductive Arylation of Vinyl Trifluoromethanesulfonates by Friedel-Crafts Reaction

The reaction of vinyl triflates **1** with benzene and toluene in the presence of aluminium trichloride gives alkyl-, alkenyl-, and 1,1-diaryllkanes **5**, **6**, **3**, **9** depending on the structure of the substrate used. A mechanism for the reductive arylation is proposed.

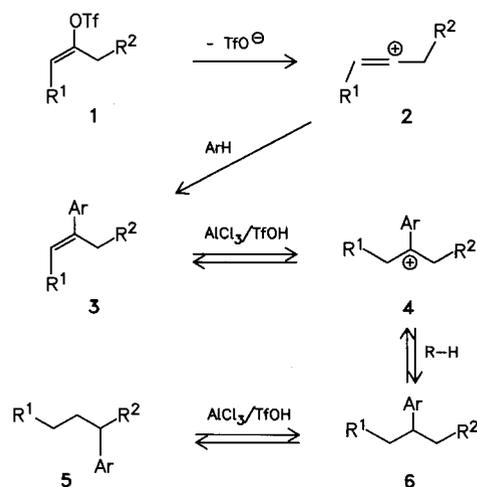
Friedel-Crafts-Alkylierungen gehören zu den ältesten Reaktionen in der organischen Chemie und haben breite synthetische und industrielle Anwendung gefunden¹⁾. AlCl₃-katalysierte Reaktionen primärer Vinylacetate und -bromide^{2,3)} mit Aromaten führen überwiegend zu *gem*-Diaryllkanen. Die direkte Umsetzung von Aromaten mit Vinyl-trifluormethansulfonaten (Triflaten) in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin führt in vielen Fällen zu Alkenylaromaten^{4,5)}. Die Reaktion versagt jedoch bei solchen Vinyltriflaten (wie z. B. 1-Cyclohexen-1-yl-triflat (**1a**), bei denen die Bildung des entsprechenden Vinylkations durch einen *k_c*-Prozeß erschwert ist. Auch acyclische Vinyltriflate, die ein β -Wasserstoffatom besitzen, reagieren nicht, da es hier bevorzugt zur Eliminierung von Trifluormethansulfonsäure (TfOH) kommt.

Wir haben die Umsetzung von acyclischen und cyclischen Vinyltriflaten **1a–d** mit Benzol (in einem Fall mit Toluol) in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter milden Bedingungen (5 min bei Raumtemperatur) untersucht (Schema 1). Bei der Umsetzung der cyclischen Vinyltriflate **1a** und **1b** sowie des 1-Ethyl-1-propenyl-triflats (**1c**) mit Benzol unter den angegebenen Bedingungen tritt überraschenderweise eine reduktive Arylierungs-Reaktion ein, wobei in guten bis mittleren Ausbeuten die entsprechenden Cycloalkyl- bzw. Alkylbenzole **6a–b** bzw. **5c** und **6c** erhalten werden (Tab. 1). Die

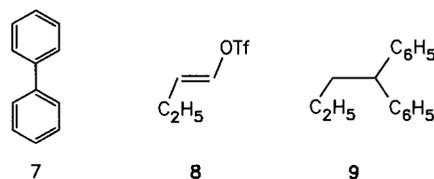
Umsetzung von 1-Methylvinyl-triflat (**1d**) mit Toluol ergibt das Alkenylierungsprodukt **3d** neben einer Mischung von zahlreichen, nicht identifizierten Produkten. 1-Butenyl-triflat (**8**) reagiert unvollständig, wobei 1,1-Diphenylbutan (**9**) entsteht.

Für die hier beschriebene reduktive Arylierung schlagen wir den in Schema 1 gezeigten Mechanismus vor: Aluminiumchlorid katalysiert die Ionisierung der Vinyltriflate **1** durch Koordination mit der TfO-Gruppe (*k_c*-Mechanismus), wobei die Kationen **2** entstehen. Ein ähnlicher Prozeß wurde bei der Umsetzung von **1** mit Magnesiumiodid gefunden⁶⁾. Die Arylierung von **2** führt zu **3**, dessen Protonierung durch den im Reaktionsverlauf entstandenen TfOH/AlCl₃-Komplex das Kation **4** ergibt. Durch Hydridübertragung auf das intermediäre **4** entsteht das Reduktionsprodukt **6**. Bei der Umsetzung von **1c** wird **6c** durch den TfOH/AlCl₃-Komplex

Schema 1. Reaktionswege bei der Umsetzung von Vinyltriflaten mit Benzol und Toluol mit AlCl₃ als Katalysator



	a	b	c	d
R ¹	-[CH ₂] ₃ -	-[CH ₂] ₂ -	CH ₃	H
R ²			CH ₃	H



Tab. 1. Produkte und Ausbeuten

Edukt	Reaktionsprodukte (%) ^{a)}	Ausb. (%)
1a	6a (88) + 7 (7)	57
1b	6b (96)	43
1c ^{b)}	5c (59) + 6c (39)	70
1c ^{b,c)}	5c (53) + 6c (47) + 7 (2)	75
1d ^{d)}	3d (Ar = Toluyl) (21) ^{e)}	40
8 ^{f)}	8 (17) ^{f)} + 9 (80)	30
3c ^{g,h)}	5c (52) + 6c (48)	76
3c ^{g,i)}	keine flüchtigen Verbindungen	

^{a)} GC-bestimmte Zusammensetzung der Reaktionsmischungen. Die Differenz zu 100% entspricht nicht identifizierten Produkten. —

^{b)} (E)/(Z) = 69/31. — ^{c)} In Benzol mit 10-Vol.-% Cyclohexan. —

^{d)} In Toluol. — ^{e)} Mischung von Stellungsisomeren. — ^{f)} (E)/(Z) =

77/23. — ^{g)} (E)/(Z) = 78/22. — ^{h)} In Benzol mit TfOH/AlCl₃. —

ⁱ⁾ In Benzol mit AlCl₃.

teilweise zu **5c** isomerisiert. Das so gebildete **5c/6c**-Verhältnis entspricht der Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung (**5c/6c** = 60/40), die bei der Umsetzung von 1-Penten mit Benzol in 90proz. Schwefelsäure entsteht⁷⁾. Als Hydridgeber (R-H) können **1**, **3** und auch Spezies auftreten, die aus **1** bzw. **3** durch Dehydrierung (aufeinanderfolgende Hydridübertragungs- und Proton-Eliminierungsreaktionen) entstehen. Das einzige identifizierte Oxidationsprodukt bei der Umsetzung von **1a** und **1c** in Anwesenheit von Cyclohexan war Biphenyl (**7**). Bei den anderen Substraten wurden nur Spuren von **7** gefunden, das sich über eine Scholl-Reaktion (Benzol-Dimerisierung mit AlCl₃ in Gegenwart einer Proton-Säure unter drastischen Reaktionsbedingungen)⁹⁾ bildet. Unsere Ergebnisse zeigen (Tab. 1), daß die Substrate **1** sekundäre allylische Wasserstoffatome aufweisen müssen, damit die Reduktion mit Nebenreaktionen konkurrieren kann. Weder 1-Methylvinyl-triflat (**1d**) noch **3d** sind für eine Hydridübertragungsreaktion geeignet. So reagiert **1d** ohne Bildung von Reduktionsprodukten zu einer komplexen Mischung von Produkten. Wie Tab. 1 zeigt, bewirkt die Zugabe von Cyclohexan nur eine kleine Änderung der Ausbeute an Reduktionsprodukten, was darauf hinweist, daß die nicht aktivierten sekundären Wasserstoffatome aus Cyclohexan nur langsam übertragen werden können.

Der vorgeschlagene Mechanismus wird durch die Tatsache unterstützt, daß die Reaktion von **3c** mit TfOH/AlCl₃ unter sonst gleichen Bedingungen wie die Umsetzung von **1c** unter reduktiver Isomerisierung verläuft, wobei **5c** und **6c** in gleichem Verhältnis wie aus **1c** entstehen. In Abwesenheit von TfOH bildet sich kein Reduktionsprodukt, sondern eine komplexe Mischung von hochsiedenden Verbindungen, was in Einklang mit in Lit.⁹⁾ beschriebenen Ergebnissen steht.

Die Kationen des Typs **4** können auch durch elektrophilen Angriff auf die Doppelbindung der Triflate entstehen, wie es bei der Arylierung von primären Vinylacetaten geschieht^{2,9)}. Dieser Prozeß sollte bei Substraten wie **8** und eventuell **1b** überwiegen, die zu instabilen Vinylkationen **2** führen würden¹⁰⁾. Die interessante Tatsache, daß **1** und **8** verschiedenartige Produkte ergeben, ist sowohl auf sterische Hinderung der Arylierung von **4**⁹⁾, als auch auf die relative Instabilität des entsprechenden Kations bei **8** zurückzuführen, das schnell mit dem Lösungsmittel reagiert.

Die reduktive Arylierung von Vinyltriflaten kann präparativ nützlich sein, da keine Polyalkylierung stattfindet, wie es bei normalen Friedel-Crafts-Alkylierungen vorkommen kann. Kürzlich wurde gefunden, daß auch die EtAlCl₂-katalysierte Umsetzung von Vinylphosphaten zu Reduktionsprodukten führt¹¹⁾.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die *Darstellung der Vinyltriflate* 1-Cyclohexen-1-yl- (**1a**, Ausb. 89%), 1-Cyclopenten-1-yl- (**1b**, Ausb. 62%), (*E/Z*)-1-Ethyl-1-propenyl- (**1c**, Ausb. 55%), 1-Methylvinyl- (**1d**, Ausb. 31%) und (*E/Z*)-1-Butenyl-trifluormethansulfonat (**8**, 74%) erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Carbonylverbindungen mit Trifluormethansulfonsäure-anhydrid entsprechend den Literaturvorschriften¹²⁻¹⁷⁾.

(*E/Z*)-3-Phenyl-2-penten (**3c**, Ar = Ph), Ausb. 71%, wurde nach Lit.¹⁸⁾ hergestellt.

Allgemeine Vorschrift zur reduktiven Arylierung von Vinyltriflaten: Man suspendiert 0.14 g (1.10 mmol) wasserfreies Alumi-

niumchlorid in 10 ml absol. Benzol bzw. Toluol und tropft unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 1.0 mmol Vinyltriflat **1** in 10 ml absol. Benzol bzw. Toluol zu. Nach 5 min bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen und die Lösung mit 2 × 25 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung mit 25 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert, in dem die polymeren Nebenprodukte unlöslich sind. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das so gewonnene Rohprodukt durch GC (OV-101-Kapillar-Säule, 25 m, 80–180°C) analysiert und dann abdestilliert. Die Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich ihrer IR- und ¹H-NMR-Spektren mit denen authentischer Proben sowie durch GC/MS-Kopplung identifiziert.

Die *Umsetzung von 3-Phenyl-2-penten (3c, Ar = Ph) mit TfOH/AlCl₃ bzw. AlCl₃* wurde durch Behandlung von 0.50 g (3.42 mmol) **3c** mit 0.51 g (3.42 mmol) Trifluormethansulfonsäure und/oder 0.50 g (3.76 mmol) Aluminiumchlorid in Benzol nach der oben angegebenen Vorschrift durchgeführt.

CAS-Registry-Nummern

1a: 28075-50-5 / **1b**: 28075-49-2 / (*E*)-**1c**: 52149-31-2 / (*Z*)-**1c**: 52149-30-1 / **1d**: 24541-32-0 / (*E*)-**3c**: 4165-86-0 / (*Z*)-**3c**: 4165-78-0 / **3d**: 26444-18-8 / **5c**: 2719-52-0 / **6a**: 827-52-1 / **6b**: 700-88-9 / **6c**: 1196-58-3 / (*E*)-**8**: 107495-42-1 / (*Z*)-**8**: 107495-43-2 / **9**: 719-79-9 / PhH: 71-43-2 / PhMe: 108-8-3

¹⁾ R. B. Moodie, *Electrophilic Aromatic Substitution*, in: *Organic Reaction Mechanism* (A. C. Knipe, W. E. Watts, Ed.), 1. Aufl., Kapitel 7, Wiley, New York 1984.

²⁾ V. V. Korshak, K. K. Samplavskaya, A. J. Gershanovic, *J. Gen. Chem. USSR* **16** (1946) 1065.

³⁾ R. M. Roberts, M. B. Abdel-Baset, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1698.

⁴⁾ P. J. Stang, A. G. Anderson, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1485.

⁵⁾ P. J. Stang, A. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1520.

⁶⁾ A. García Martínez, R. Martínez Alvarez, A. García Fraile, L. R. Subramanian, M. Hanack, *Synthesis* **1986**, 222.

⁷⁾ V. N. Ipatieff, H. Pines, L. Schmerling, *J. Org. Chem.* **5** (1940) 253.

⁸⁾ A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, *Dehydrogenation Condensation of Aromatics*, in: *Friedel-Crafts and Related Reactions* (G. A. Olah, Ed.), 1. Aufl., Bd. II, S. 979, Wiley, London 1964.

⁹⁾ S. H. Patinkin, B. S. Friedman, *Alkylation of Aromatics with Alkenes and Alkanes*, in Lit.⁹⁾, S. 1.

¹⁰⁾ P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Vinyl Cations*, [1. Aufl., Kapitel 1, Academic Press, San Francisco 1979.

¹¹⁾ T. L. Schull, H. Yamamoto, unveröffentlicht; zitiert in K. Maruoka, H. Yamamoto, *Angew. Chem.* **97** (1985) 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 668.

¹²⁾ A. García Martínez, A. Herrera Fernández, R. Martínez Alvarez, G. Sánchez Muñoz, *An. Quim.* **77C** (1981) 28.

¹³⁾ C. J. Collins, A. García Martínez, R. Martínez Alvarez, J. Arranz Aguirre, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2815.

¹⁴⁾ T. E. Dueber, P. J. Stang, W. D. Pfeifer, R. H. Summerville, M. A. Imhoff, P. v. R.-Schleyer, K. Hummel, S. Bocher, C. E. Harding, M. Hanack, *Angew. Chem.* **82** (1970) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 521.

¹⁵⁾ R. H. Summerville, C. A. Senkler, P. v. R.-Schleyer, T. E. Dueber, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1100.

¹⁶⁾ P. J. Stang, R. H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4600.

¹⁷⁾ P. J. Stang, M. G. Mangum, D. P. Fox, P. Haak, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4562.

¹⁸⁾ R. S. Mouson, D. N. Priest, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 3826.