

EIN EINFACHES VERFAHREN ZUR ALKYLIERUNG VON ARYLALKINEN

Manfred Lissel

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstr., D-4800 Bielefeld 1

Summary: Arylalkynes are alkylated in a rapid reaction and under mild conditions by alkyl iodides in the presence of powdered KOH and 18-crown-6

Die wichtigste Methode zur Herstellung von substituierten Alkinen ist die Alkylierung eines vorhandenen Alkins durch Alkylhalogenide. Zu den Standardmethoden für die Gewinnung des Acetylid-Anions gehört die Deprotonierung des Alkins durch Alkalimetall/flüssigen Ammoniak, Grignardverbindungen, Lithiumorganischen Verbindungen oder durch Alkalimetalle ^{1,2)}. Alkalimetallhydroxide werden als zu schwache Basen eingestuft und dementsprechend nicht verwendet. Allein Phenylacetylen wurde mit Methyljodid in Gegenwart von KOH alkyliert: unter drastischen Reaktionsbedingungen bei 140°C im Bombenrohr erhielt man 30% 1-Phenyl-1-propin ³⁾.

Die Alkylierung von Phenylacetylen unter phasentransfer-katalytischen Bedingungen ⁴⁾ wird seit langem diskutiert ⁵⁾, gelang jedoch bisher nicht. Schwächere CH-Säuren wie Fluoren ließen sich dagegen glatt alkylieren ⁶⁾. Wir stellen hier eine phasentransfer-katalytische Variante vor, nach der die Alkylierung von aromatischen Alkinen in kurzer Zeit und unter schonenden Bedingungen durchgeführt werden kann. Dazu rührt man das Alkin in Benzol mit frisch gepulverter KOH und katalytischen Mengen 18-Krone-6 20 Minuten bei 80°C und versetzt mit Methyljodid. Nach weiteren 60 Minuten Rührzeit wird aufgearbeitet. Wir haben die in Tabelle 1 aufgeführten Acetylene erhalten, die angegebenen Ausbeuten sind die an isolierter Substanz. Die Anwendungsbreite dieser Methode wird zur Zeit untersucht, die Ergebnisse sollen in einer umfangrei-

cheren Arbeit präsentiert werden.

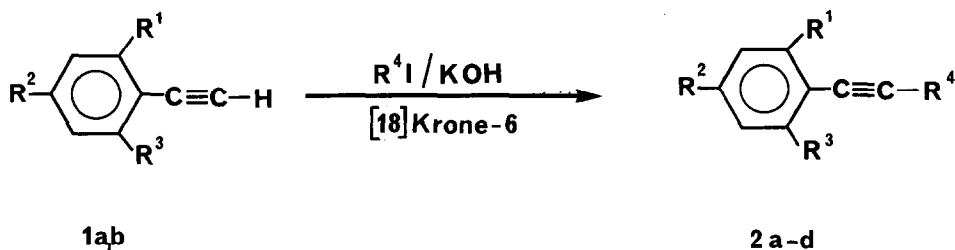


Tabelle 1: Hergestellte Alkine

2	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. %
a	H	H	H	CH ₃	74
b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	69
c	H	H	H	C ₂ H ₅	70
d	H	H	H	nC ₈ H ₁₇	63

Literatur und Anmerkungen:

- 1) W. Ziegenbein, in H.G. Viehe (Herausg.): Chemistry of Acetylene, S. 169, Marcel Dekker Inc., New York 1969.
- 2) V. Jäger in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. V/2a, S. 351, Thieme-Verlag, Stuttgart 1977.
- 3) J.U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 310, 316 (1900).
- 4) E.V. Dehmlow, S.S. Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 5) EUCEM Conference: Phase Transfer Catalysis and related topics, Gargnano, Italien 1978.
- 6) M. Małosza, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chem. 15, 165 (1967).
(Received in Germany 24 January 1985)