

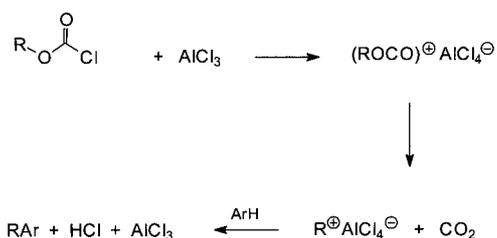
## Friedel-Crafts-Alkylierung von Alkenen: Ethylaluminiumsesquichlorid-induzierte Alkylierungen mit Chlorameisensäurealkylestern\*\*

Ursula Biermann und Jürgen O. Metzger\*

Professor Hansjörg Sinn zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Alkylierung von Alkenen ist von großer Bedeutung.<sup>[1]</sup> Uns interessiert die Alkylierung langkettiger ungesättigter Fettstoffe wie Ölsäure **1a**, da sie nachwachsende Rohstoffe sind<sup>[2, 3]</sup> und alkylverzweigte Fettstoffe interessante Eigenschaften haben.<sup>[4]</sup> Es gibt jedoch keine Methoden zur direkten Alkylierung von nichtaktivierten C-C-Doppelbindungen mit einfachen Alkylresten wie der Isopropylgruppe. Die thermische radikalische Addition von Alkanen ist nur auf terminale, nicht jedoch auf innere Doppelbindungen anwendbar.<sup>[5]</sup> Friedel-Crafts-Alkylierungen von Alkenen, die von Mayr et al. eingehend untersucht wurden, führen nur unter bestimmten eingeschränkten Bedingungen zu 1:1-Addukten.<sup>[6-9]</sup> So ergaben ZnCl<sub>2</sub>-induzierte Umsetzungen von Isopropylchlorid mit Propen oder Isobuten keine Monoalkylierungsprodukte, sondern ausschließlich Oligomere.<sup>[6]</sup> Kationische Additionen von Alkanen sind auf tertiäre Alkane beschränkt, z. B. die Bildung von Isooctan durch Reaktion von Isobuten und Isobutan in Gegenwart von konzentrierten Säuren.<sup>[1, 10]</sup>

Friedel und Crafts<sup>[11]</sup> sowie Rennie<sup>[12]</sup> zeigten, daß Benzol in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> mit Chlorameisensäureethylester ethyliert wird (Schema 1).<sup>[13]</sup> Chlorameisensäureester fragmentieren in Gegenwart von Lewis-Säuren unter Bildung von Carbeniumionen.<sup>[13, 14]</sup> Wir berichten nun erstmals über Alkylierungen von Alkenen mit Chlorameisensäurealkylestern.

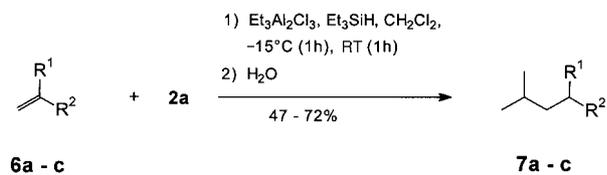
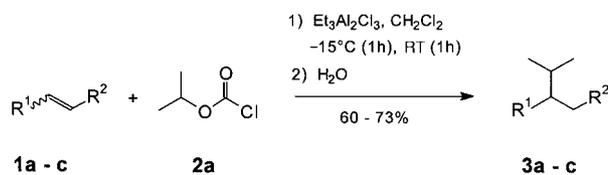


Schema 1. Friedel-Crafts-Alkylierung von Arenen durch AlCl<sub>3</sub>-induzierte Bildung von Carbeniumionen aus Chlorameisensäureestern.<sup>[13]</sup> Ar = Aryl, R = Alkyl.

Die Umsetzung von Ölsäure **1a** mit Chlorameisensäureisopropylester **2a** in Gegenwart von Ethylaluminiumsesquichlorid (Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>) lieferte nach 2 h ein 1:1-Regioisomerenmisch aus 9- und 10- Isopropyloctadecansäure **3a** in 73 % Ausbeute (Schema 2). Die analoge Reaktion von *trans*-4-Octen **1b** ergab 4-Isopropyloctan **3b** in 67 % Ausbeute; daneben wurden geringe Mengen (ca. 10 %) der regioiso-

[\*] Prof. Dr. J. O. Metzger, Dr. U. Biermann  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Postfach 2503, D-26111 Oldenburg  
 Fax: (+49) 441-798-3329  
 E-mail: juergen.metzger@uni-oldenburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (Förderkennzeichen 97NR174) gefördert.

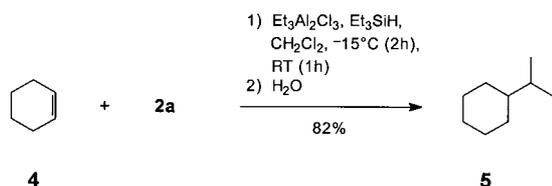


1, 3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
b	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
c	(CH <sub>2</sub> )CHOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>

Schema 2. Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>-induzierte Reaktion von Ölsäure **1a**, *trans*-4-Octen **1b** und Ricinolsäuremethylester **1c** mit Chlorameisensäureisopropylester **2a**. **3a** wurde als Regioisomerengemisch (ca. 1:1), **3c** als Regioisomeren- und Diastereomerengemisch erhalten.

meren Additionsprodukte und der regioisomeren Ethylisopropyl-octane gebildet. Bei der Umsetzung von Ricinolsäuremethylester **1c** wurde das Alkylierungsprodukt **3c** als Regio- und Diastereomerengemisch in 60% Ausbeute erhalten. Offensichtlich addiert das aus dem Chlorameisensäureester **2a** mit Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> gebildete Isopropylkation an die C-C-Doppelbindung der Alkene **1a–c**, und die anschließende Übertragung eines Hydridions von Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> auf das Adduktcarbeniumion führt zu den gesättigten Additionsprodukten **3a–c**. Es ist bekannt, daß Ethylaluminiumverbindungen sowohl Hydridionen als auch Ethylgruppen übertragen können,<sup>[15]</sup> wobei hier bemerkenswert ist, daß das Hydridion wesentlich schneller übertragen wird als die Ethylgruppe, wie der geringe Anteil an ethyliertem Produkt bei allen Reaktionen zeigt.

Die Alkylierung von cyclischen Alkenen wie Cyclohexen **4** verlief unter den für die Alkene **1a–c** beschriebenen Reaktionsbedingungen nur mit mäßigen Ausbeuten. Es wurde ein Produktgemisch gebildet, das überwiegend aus Oligomeren bestand. Durch Zusatz eines besseren Hydriddonors, z. B. Triethylsilan,<sup>[9]</sup> konnten Oligomerisierungen jedoch weitgehend zurückgedrängt und Isopropylcyclohexan **5** in 82% Ausbeute isoliert werden (Schema 3).



Schema 3. Alkylierung von Cyclohexen **4** mit Chlorameisensäureisopropylester **2a**.

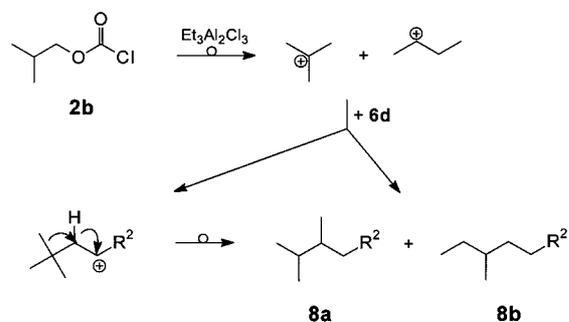
Auch die Reaktionen von 1,1-Dialkylethenen, z. B. 2-Methyl-1-undecen **6a**, und von 1-Alkenen wie 1-Octen **6b** und 10-Undecensäuremethylester **6c** mit **2a** verliefen überwiegend unter Oligomerisierung; die Alkylierungsprodukte **7a–c** entstanden nicht oder nur in mäßiger Ausbeute. Die Zugabe äquimolarer Mengen Triethylsilan lieferte dagegen **7a–c** in 47–72% Ausbeute (Schema 4).

Wir haben eine neue Methode für die Isopropylierung von Alkenen beschrieben, bei der durch Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>-induzierte

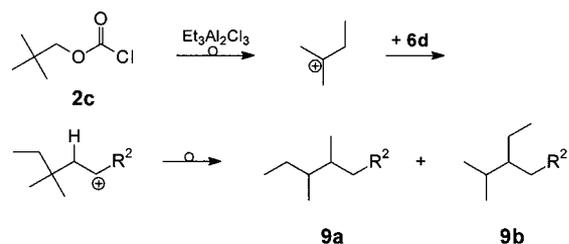
Schema 4. Alkylierung von 2-Methyl-1-undecen **6a**, 1-Octen **6b** und 10-Undecensäuremethylester **6c** mit Chlorameisensäureisopropylester **2a**.

Reaktion ein Isopropylkation aus dem entsprechenden Chlorameisensäureester gebildet und unter anschließender Hydridübertragung an die C-C-Doppelbindung addiert wird. Diese Addition läßt sich auf Alkene mit 1,2-dialkylsubstituierter Doppelbindung und – unter Zusatz von Triethylsilan – auch auf 1-Alkene, 1,1-Dialkylethene und cyclische Alkene anwenden. Aufgrund dieser Ergebnisse sollte die Alkylierung von Alkenen auch mit anderen Chlorameisensäureestern möglich sein.

Wir haben deshalb 10-Undecensäure **6d** in Gegenwart von Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> mit dem Isobutylester **2b** und dem Neopentylester **2c** von Chlorameisensäure umgesetzt, die interessante Umlagerungen erwarten lassen. In beiden Fällen erhielten wir in guten Ausbeuten jeweils zwei konstitutionsisomere Additionsprodukte, **8a/b** bzw. **9a/b**, in einer übersichtlichen Reaktion (Schema 5 und 6): Im Anschluß an die Umlagerung der



Schema 5. Reaktion von Chlorameisensäureisobutylester **2b** mit 10-Undecensäure **6d**. Die Additionsprodukte **8a** und **8b** wurden im Verhältnis 2.2:1 gebildet. R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>COOH.



Schema 6. Reaktion von Chlorameisensäureneopentylester **2c** mit 10-Undecensäure **6d**. Die Additionsprodukte **9a** und **9b** wurden im Verhältnis 2.2:1 gebildet. R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>COOH.

primären Alkylgruppen<sup>[16]</sup> und die Addition erfolgt die Umlagerung der Adduktcarbeniumionen. Es ist bemerkenswert, daß ebenso wie bei der kationischen Addition von Isobutan an 1-Alkene<sup>[10]</sup> keine Additionsprodukte mit quartären Kohlenstoffatomen gefunden wurden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Chlorameisensäure-2-ethylhexylester erhalten. Dagegen führten Umsetzungen mit Chlorameisensäureethylester zu oligomeren Produkten.

## Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von **3a–c**: Ein Gemisch aus dem jeweiligen Alken – **1a** (1.42 g, 4.2 mmol), **1b** (0.56 g, 5 mmol) oder **1c** (1.56 g, 4.2 mmol) – und Chlorameisensäureisopropylester **2a** (0.7 g, 5 mmol) wurde in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) 5 min bei –15 °C gerührt. Dann wurde Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (1.86 g, 7.5 mmol bei **1a**, 1.24 g, 5 mmol bei **1b** und 2.47 g, 10 mmol bei **1c**) in 1 h bei –15 °C tropfenweise zugegeben und die Lösung noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 mL Diethylether, 40 mL H<sub>2</sub>O sowie 10proz. HCl zugesetzt, um ausgefallene Aluminiumsalze zu lösen. Die organische Phase wurde abgetrennt und 3 × mit 30 mL H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung von **3a** erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 70–230 mesh, 1.7 × 33 cm) mit Petrolether/Essigester (7:3, 300 mL) und lieferte 0.99 g **3a** (73 %). Gereinigtes **3b** (0.52 g, 67 %) und **3c** (0.90 g, 60 %) wurden durch Kugelrohrdestillation erhalten.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von **5** und **7a–c**: Ein Gemisch aus dem jeweiligen Alken – **4**, **6a**, **6b** oder **6c** (5 mmol) – und **2a** (0.7 g, 5 mmol) wurde in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) 5 min bei –15 °C gerührt. Dann wurde ein Gemisch aus Triethylsilan (0.58 g, 5 mmol) und Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (1.24 g, 5 mmol) in 1 h (2 h bei **5**) bei –15 °C tropfenweise zugegeben, es wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 mL Diethylether, 40 mL H<sub>2</sub>O sowie 10proz. HCl zugesetzt, um ausgefallene Aluminiumsalze zu lösen. Die organische Phase wurde abgetrennt und 3 × mit 30 mL H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Rückstände über Kieselgel 60 mit Pentan eluiert. Verdampfen des Pentans und Kugelrohrdestillation lieferte **5** (0.52 g, 82 %), **7a** (0.50 g, 47 %), **7b** (0.43 g, 55 %) oder **7c** (0.86 g, 72 %).

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von **8a/b** und **9a/b**: Ein Gemisch von **6d** (0.92 g, 5 mmol) und **2b** (0.68 g, 5 mmol) oder **2c** (0.75 g, 5 mmol) wurde in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) 5 min bei –15 °C gerührt. Dann wurde Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (1.24 g, 5 mmol) wie für **3a–c** beschrieben zugegeben. Die Reaktionsansätze wurden wie beschrieben aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt. **8a/b**: 0.79 g (65 %); **9a/b**: 0.89 g (70 %).

Die Produkte wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie identifiziert.

Eingegangen am 7. April,

ergänzte Fassung am 5. August 1999 [Z13249]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3675–3677

**Stichwörter:** Alkene · Alkylierungen · Carbokationen · Chlorameisensäureester · Fettsäuren

[1] „Industrial and Laboratory Alkylations“: *ACS Symp. Ser.* **1977**, 55.

[2] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zoebelien, J. Falbe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 42–62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 41–62.

[3] *Syntheses of Novel Fatty Acid Derivatives* (Hrsg.: G. Knothe, J. T. P. Derksen), American Oil Chemists Society, Champaign, **1999**.

[4] D. V. Kinsman in *Fatty Acids in Industry* (Hrsg.: R. W. Johnson, E. Fritz), Marcel Dekker, New York, **1989**, S. 233–276.

[5] a) J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 488–499; b) J. O. Metzger, F. Bangert, *Fat Sci. Technol.* **1995**, *97*, 7–9.

- [6] a) H. Mayr, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 202–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 184–186; b) H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1159–1165.
- [7] H. Mayr, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1415–1428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1371–1384.
- [8] a) H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4446–4454; b) H. Mayr, R. Schneider, B. Irrgang, C. Schade, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4454–4459.
- [9] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957.
- [10] a) H. Pines, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Academic Press, New York, **1981**, S. 50–58; b) C. D. Nenitzescu in *Carbonium Ions, Vol. II* (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1970**, S. 463–520, da S. 504.
- [11] C. Friedel, J. M. Crafts, *Compt. Rend. Seances. Acad. Sci.* **1877**, *84*, 1450–1454.
- [12] E. H. J. Rennie, *J. Chem. Soc.* **1882**, *41*, 33.
- [13] D. N. Kevill in *The Chemistry of Acyl Halides, Chloroformate Esters and Related Compounds* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, **1972**, S. 425–433.
- [14] G. A. Olah, J. A. Olah in *Carbonium Ions, Vol. II* (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1970**, S. 715–782, da S. 765; W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **1979**, *80*, 125–311, da S. 172.
- [15] B. B. Snider, D. J. Rodini, M. Karras, T. C. Kirk, E. A. Deutsch, R. Cordova, R. T. Price, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3927–3934.
- [16] G. J. Karabatsos, N. Hsi, S. Meyerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5649–5651.