

Notiz zur Synthese von ω -Phenylalkylderivaten durch Addition von Benzylquecksilbersalz an Alkene

Hans-Fr. Grützmacher* und Rainer Schmuck

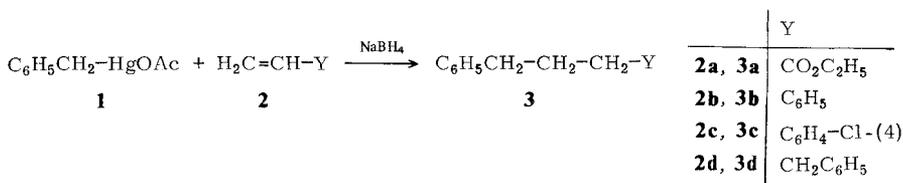
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 26. September 1979

Note to the Synthesis of ω -Phenylalkyl Derivatives by Addition of Benzylmercury Salts to Alkenes

While reaction of benzylmercury acetate and NaBH_4 with electrophilic ethyl acrylate gives the addition product 4-phenylbutyric acid ester, the reaction with less electrophilic styrene and allylbenzene affords the expected addition products in moderate yields only by use of pyridine as solvent and addition of di-2-pyridylamine as a complexing reagent.

Im Zusammenhang mit massenspektrometrischen Untersuchungen zur Bildung von σ -Komplexen in der Gasphase¹⁾ benötigten wir einen einfachen Syntheseweg für 1, ω -Diphenylalkane und andere ω -Phenylalkylderivate, der sich auch für die Darstellung spezifisch deuterierter Verbindungen mit hoher Stellungsspezifität und hohem Markierungsgrad eignet. Die von Giese und Mitarb.²⁾ beschriebene Addition von Kohlenwasserstoffen an Alkene unter Verwendung von Alkylquecksilbersalzen und NaBH_4 sollte diese Bedingungen erfüllen, da unter den Reaktionsbedingungen keine Wasserstoff-Austauschreaktionen erwartet werden. Allerdings ist die Umsetzung von Benzylquecksilbersalzen mit Olefinen nach diesem Verfahren noch nicht beschrieben worden.



Die Umsetzung von Benzylquecksilberacetat (**1**), wie üblich über die Grignard-Verbindung hergestellt^{2,3)}, mit der äquimolaren Menge NaBH_4 und dem elektronenarmen Alken Acrylsäureethylester (**2a**) nach der Vorschrift von Giese²⁾ liefert den erwarteten 4-Phenylbuttersäureethylester (**3a**) in befriedigender Ausbeute (s. Tab. 1). Eine Reaktion von **1** mit Styrol (**2b**), 4-Chlorstyrol (**2c**) und Allylbenzol (**2d**) zu den entsprechenden 1, ω -Diphenylalkanen konnte unter diesen Bedingungen jedoch nur bei **2d** in geringem Umfang beobachtet werden. Variation der Reaktionstemperatur sowie Ersatz von NaBH_4 durch LiAlH_4 oder NaBH_3CN ergaben keine Verbesserung, eine Erhöhung der Konzentration von **2b** führte lediglich zur Polymerisation.

In allen Fällen wurden unter den Reaktionsprodukten wechselnde Mengen von Toluol und 1,2-Diphenylethan gefunden. Offensichtlich reagieren die Benzylradikale unter diesen Reaktionsbe-

dingungen bevorzugt durch H-Einfangreaktionen und Dimerisierung ab, wenn als Reaktionspartner wenig elektrophile Alkene angeboten werden. Dies stimmt mit Beobachtungen überein²⁾, daß besonders gute Resultate bei der Addition eines nucleophilen Radikals an ein elektrophiles Alken erzielt werden. Bereits die Addition der Alkylradikale an **2b** liefert deswegen die Endprodukte **3** nur mit verminderter Ausbeute²⁾.

Tab. 1. Umsetzung ethanolischer Lösungen von Benzylquecksilberacetat (**1**) mit äquimolaren Mengen NaBH_4 und Alkenen bei 0°C

Alken	Molverhältnis 1:2	Reaktionszeit (min)	% Ausb. ^{a)} an 3
2a	1:1	40	42
	1:2	40	48
	1:3	40	57
2b	1:1	60	0
	1:3	40	0
2c	1:3	40	0
2d	1:3	40	≈ 5

a) Gaschromatographisch.

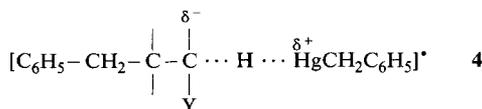
Bei dem Versuch, die Umsetzung von **1** mit **2a–d** durch ein besseres Lösungsmittel für **1** günstig zu beeinflussen, wurde beobachtet, daß Pyridin zu einer deutlichen Ausbeuteverbesserung der Additionsprodukte im Falle der Alkene **2b** und **2d** führt, während beim elektrophilen Alken **2a** kein Einfluß erkennbar ist (s. Tab. 2).

Tab. 2. Umsetzungen von Benzylquecksilberacetat (**1**) mit äquimolaren Mengen NaBH_4 und Alkenen bei 0°C in Pyridin

Alken	Molverhältnis 1:2	Zusatz von Di- 2-pyridyl- amin	Reaktionszeit (min)	% Ausb. ^{a)} an 3
2a	1:1	–	45	50
	1:3	–	40	59
	1:3	+	40	53
	1:3	+	50	54
2b	1:3	–	40	8
	1:3	+	40	20
2d	1:3	–	40	23
	1:3	+	40	47

a) Gaschromatographisch.

Wir vermuteten, daß der günstige Effekt des Pyridins nicht nur auf der besseren Löslichkeit von **1** beruht, sondern daß Pyridin durch Komplexbildung mit dem intermediär gebildeten Benzylquecksilberhydrid entsprechend dem vorgeschlagenen Mechanismus²⁾ die abschließende H-Übertragung auf die Addukt-Radikale begünstigt, für die ein polarer Übergangszustand **4** angenommen wird.



Wir haben daher den Einfluß von Komplexbildnern auf die Reaktion untersucht (s. Tab. 2). Der Zusatz von überschüssigem Di-2-pyridylamin verlangsamt die Reaktion zwischen **1** und **2a** in Pyridin deutlich, erkennbar an dem verzögerten Ausfällen des Quecksilbers. Die gaschromatographische Kontrolle des Reaktionsablaufs zeigte aber, daß nach der üblichen Reaktionsdauer von 40 min keine weitere Ausbeutesteigerung erfolgt. Die Ausbeute an **3a** von 54% entspricht den unter „Normalbedingungen“ erzielten Werten. Bei **2b** und **2d** als Olefinkomponente bewirkt der Zusatz jedoch eine weitere signifikante Erhöhung der Ausbeute an **3b** und **3d** (s. Tab. 2). Gleichzeitig wird die Bildung der Nebenprodukte Toluol und 1,2-Diphenylethan herabgesetzt. In einem präparativen Ansatz (16 mmol **2d**) wurde 1,4-Diphenylbutan (**3d**) mit 33% Ausbeute isoliert.

Diese Ergebnisse zeigen, daß mit Pyridin als Lösungsmittel und durch Zusatz von Komplexbildnern das von Giese und Mitarb.²⁾ entwickelte Syntheseverfahren auch auf wenig elektrophile Alkene als Reaktionspartner ausgedehnt werden kann.

Experimenteller Teil

Ausgangs- und Vergleichssubstanzen: Die Alkene **2a–d** wurden als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Benzylquecksilberacetat (**1**) sowie die Vergleichssubstanzen für die Gaschromatographie 4-Phenylbuttersäure-ethylester (**3a**)⁴⁾, 1,3-Diphenylpropan (**3b**)⁵⁾ und 1,4-Diphenylbutan (**3d**)⁵⁾ wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

Umsetzungen in Ethanol entsprechend der Literaturvorschrift²⁾, Methode A. Zur Ausbeutebestimmung wurde nach Ende der Reaktion eine bekannte Menge Diphenylmethan als innerer Standard zugesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Die Identifizierung der Produkte erfolgte gaschromatographisch, die Ausbeute wurde aus dem Flächenverhältnis der GC-Signale zum inneren Standard bestimmt. Gaschromatograph Carlo Erba Fractovap 2101 AC mit Säule SE 30, Säulentemp. 140–175°C.

Umsetzung in Pyridin analog, jedoch zusätzlich Waschen der Chloroformlösung des Reaktionsrückstandes mit 2 N HCl.

1,4-Diphenylbutan (3d): 5.6 g (16 mmol) Benzylquecksilberacetat (**1**) und 5.3 g (45 mmol) Allylbenzol (**2d**) wurden unter Zusatz von 5.1 g (30 mmol) Di-2-pyridylamin in 80 ml Pyridin mit 0.70 g (16 mmol) NaBH₄ bei 0°C unter N₂ umgesetzt. Nach 60 min wurde vom Quecksilber abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Der Rückstand wurde in Ether aufgenommen und nacheinander mit 2 N NaOH, 2 N HCl und Wasser gewaschen. Nach Vakuumdestillation 1.1 g (33%) **3d**, Sdp. 130°C/1.5 Torr; Schmp. 48°C (Lit.^{5b)} 52°C).

Literatur

- 1) ^{1a)} D. Kuck und Hans-Fr. Grützmaier, *Org. Mass Spectrom.* **13**, 90 (1978). – ^{1b)} D. Kuck, W. Bäther und Hans-Fr. Grützmaier, *J. Am. Chem. Soc.* im Druck.
- 2) B. Giese und J. Meister, *Chem. Ber.* **110**, 2588 (1977).
- 3) H. Straub, K. P. Zeller und H. Leditschke in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 13/2b, Thieme, Stuttgart 1974.
- 4) E. B. Hershberg und L. F. Fieser, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 11, 196 (1943).
- 5) ^{5a)} D. Kuck, *Dissertation Univ. Bielefeld* 1976. – ^{5b)} Th. Midgley jr., A. L. Henne und H. M. Leicester, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1961 (1936).