

文章编号: 1001-3555(2018)03-0211-07

离子液体催化苯乙烯类化合物的氢烯基化和烷基化反应

刘慕文^{1,2}, 杨化萌¹, 张金龙¹, 夏春谷^{1*}, 蒋高喜^{*}

(1. 中科院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: Brønsted 酸性离子液体作为反应介质和催化剂, 实现了苯乙烯类化合物的氢烯基化反应和富电子芳烃参与的氢烷基化反应, 取得了优秀的产率和选择性, 其产率最高可达到 97%, 底物适应性比较好, 易于放大到克量级, 为反式 1,3-二芳基-1-丁烯化合物和 1,1-二芳基乙烷类化合物的制备提供了绿色合成新途径, 值得一提的是本方法能以 85% 的产率高效合成抗蛋白凝聚药物 **3i**, 表现出了很好的实用价值。

关键词: brønsted 酸性离子液体; 芳烃烷基化; 烯炔烷基化; friedel-crafts 烷基化

中图分类号: O643.32 文献标志码: A

多取代烯炔和 1,1-二芳基化合物是有机化学中非常重要的合成砌块, 同时也是众多天然产物的主要结构骨架, 因此它的合成一直备受合成化学家的关注. 目前, 合成此类化合物的途径主要有两种: (1) 过渡金属催化的芳烃 C-H 键活化反应^[1-4], (2) Lewis 或 Brønsted 酸催化的 Friedel-Crafts 烷基化反应^[5-6]. 相比较而言, 后一种方法不需要贵金属催化剂, 反应条件相对温和, 往往具有很好的底物适应性, 在一定程度上满足绿色化学的要求, 是一类具有极高价值的方法(图 1). 近来, Pospesch 小组^[7]报道了磷酸盐催化的苯乙烯衍生物与吡啶的芳烃氢化反应. 但是, 在反应物底物中存在甲氧基时, 无法生成亚甲基-醌中间体, 使得反应无法完成. 烯炔的烷基化反应是一种可以高效合成众多

必须化工中间体的步骤^[8]. 一般来说, 反应大致按照以下 3 种方式进行: 头对头^[9]、头对尾^[10]、尾对尾^[11]. 在一个新的烯丙基碳正离子形成的时候, 通常认为头对尾的二聚反应活性更高. 目前, 已经发现了一系列的金属催化的此类反应: Dawans^[10a] 和 Yi 等^[10b] 发现了基于 Ni 催化的烯炔二聚反应, Shirakawa 等^[10c] 和 Cheng 等^[10d] 报道了含有 Pd 和 Co 金属中心的催化剂对此反应也具有很高的活性. 虽然这些反应都具有较高的活性, 但是它们都需要用到昂贵的膦配体和多种添加剂. 同时, 这些反应也容易生成低聚或者高聚的副产物. 因此, 寻找一种廉价、高效、简单、低毒的反应方法依然具有很好的前景.

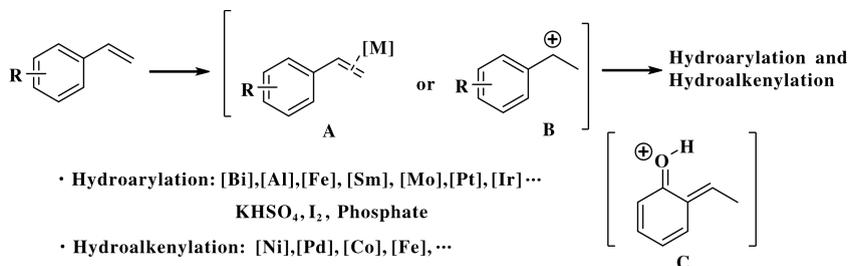


图 1 烯炔的酸催化 F-C 型反应

Fig.1 Friedel-Crafts-Type hydroarylation and hydroalkenylation of vinylarenes

收稿日期: 2018-03-10; 修回日期: 2018-04-08.

基金项目: 中科院百人计划项目资助; 国家自然科学基金(21602231); 江苏省自然科学基金(BK20151235, BK20160396)(The Hundred Talent Program of Chinese Academy of Sciences(CAS)); the National Natural Science Foundation of China(21602231); The Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK20151235, BK20160396).

作者简介: 刘慕文(1985-),男,博士研究生, E-Mail: muwen3@hotmail.com (Liu Mu-wen(1985-), male, doctoral student).

* 通讯联系人, E-mail: gxjiang@licp.cas.cn; E-mail: cgxia@licp.cas.cn.

离子液体作为近年来出现的一种新型功能化材料, 由于具有很好的结构调控性正在受到研究人员越来越多的重视^[12-17]. 通过不同特性的阴阳离子进行配对, 或者在阴阳离子中引入各种特定官能团, 便可方便快捷地对其性质进行调控^[15-23], 为离子液体的多样性合成和在化学领域中的广泛应用提供了研究基础.

基于以上的研究进展和之前的研究成果^[18-19, 24], 我们合成了多种 Brønsted 酸性离子液体, 应用于催化烯烃的催化聚合反应, 希望发展一种高效合成反式 1,3-二芳基 1-丁烯化合物和 1,1-二芳基乙烷类化合物的绿色反应体系.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 所有实验用试剂均为市售, 使用前无需纯化.

仪器: Bruker Avance III 400 MHz 超导核磁共振仪; Agilent 7890A/5775C GC-MS 色谱联用仪; Agilent 7890A 气相色谱仪; NicoletNexus 870 傅里叶变换红外光谱仪.

1.2 离子液体的制备与表征

基于我们在离子液体方面的研究, 合成了以下几种酸性离子液体作为催化剂(图 2). 合成和表征方法参照相应的文献^[18-21].

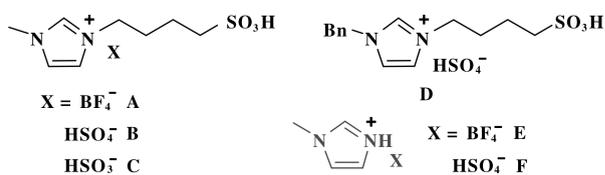


图 2 所用的离子液体

Fig.2 Ionic liquids for the research

将 1,4-丁磺酸内酯溶解于甲苯中, 并逐滴滴加 N-甲基咪唑. 混合反应液在 60 °C 下剧烈搅拌反应 8 h, 得到析出的白色固体. 使用甲苯漂洗白色固体 3 次, 并真空干燥即得到纯双性离子盐. 将双性离子盐与含有对应阴离子的酸按照 1 : 1 的摩尔比例在无水甲苯中混合, 60 °C 下搅拌 8 h, 然后减压除去甲苯, 即可得对应的离子液体.

离子液体的表征数据: 离子液体^[20] A、B、C、D、E、F 已被报道, ¹H NMR 及 ¹³C NMR 确认结构与报道数据对比一致.

1.3 实验基本操作

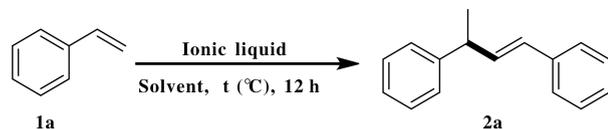
将 0.7 eq (110 mg) 离子液体加入 schlenk 反应管中, 使用 N₂ 将管中气体置换 3 次, 保持惰性气体氛围. 0.4 mmol (47 μL) 苯乙烯通过微量注射器加入反应管. 最后完全密封反应管, 加热至 70 °C 反应 12 h. 反应结束后, 将反应混合物用 10 mL 水洗出, 并使用 25 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 分别收集水相和有机相. 将有机相干燥, 蒸干, 使用柱层析分离可得产物. 减压移除水相中的水, 并真空干燥 24 h, 可回收离子液体循环使用.

2 结果与讨论

首先, 以 0.4 mmol (42 mg) 苯乙烯 **1a** 为底物, 使用酸性离子液体作为催化剂, 无需加入额外溶剂, 在 80 °C 下反应 12 h, 对苯乙烯自身的二聚反应进行考察. 如表 1 所示, 离子液体 **B**、**C** 和 **D** 对反应有一定的催化效果, 其他离子液体 **A**、**E** 和 **F** 则

表 1 烯烃氢烷基化反应条件优化

Table 1 Optimization of Reaction Conditions for the Hydroalkenylation^a



Entry	Ionic liquid	T/°C	Yield /% ^b
1	A , 0.5 g	80	—
2	B , 0.5 g	80	64
3	C , 0.5 g	80	38
4	D , 0.5 g	80	76
5	E , 0.5 g	80	—
6	F , 0.5 g	80	—
8	D , 0.2 g	80	78
9	D , 0.11 g (0.7 eq)	80	78
10	D , 95 mg (0.6 eq)	80	69
11	D , 0.11 g (0.7 eq)	60	75
12	D , 0.11 g (0.7 eq)	70	83
13	D , 0.11 g (0.7 eq)	90	63

a. Reaction conditions: **1a** (0.4 mmol, 42 mg), 60~90 °C, 12 h; b. Isolated yield

不具有催化活性(entries 1-6). **A**、**B**、**C** 3 种离子

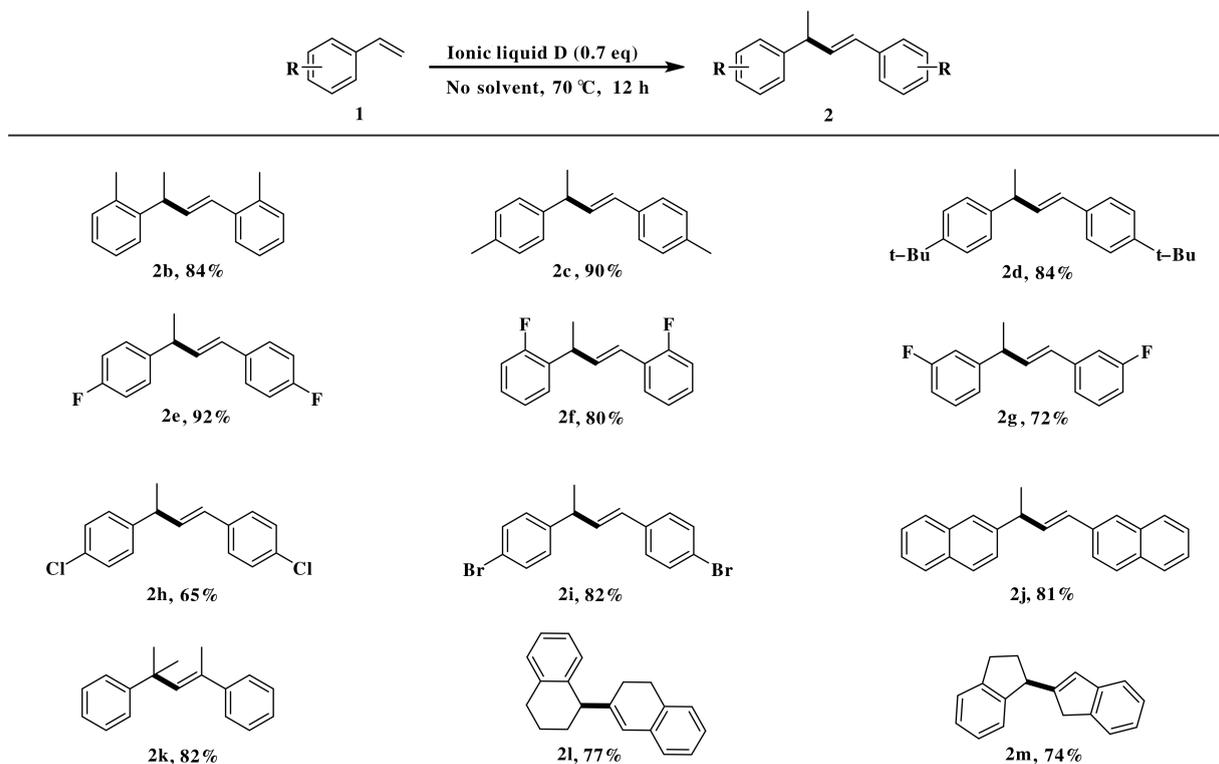
液体截然不同的催化能力说明阴离子对催化剂的活性具有显著的影响. 阴离子酸性最强的 Brønsted 酸性离子液体 **B** 和 **D** 的催化活性较高, 苯基取代的离子液体 **D** 具有最好的催化能力, 产率为 76% (entry 4). 对离子液体 **D** 的用量进行筛选发现当催化剂用量降低为 0.7 eq 时, 反应产率依然可以达到 78% (entry 9). 改变反应温度发现该反应在 70 °C 时能获得最高产率 83%, 当反应温度降低到 60 °C 或者升高到 90 °C, 反应产率都有所下降 (entries 11–13).

随后, 对反应底物的适应范围进行了考察. 如表 2 所示, 除苯乙烯之外, 烷基取代和卤代的芳香

烯炔都可以顺利进行反应得到相应的产物. 2-、4-位甲基取代的底物反应活性没有明显的区别, 得到相近的产率 (84%, 90%, **2b**, **2c**). 对位叔丁基取代的底物也可进行反应, 产率达到 84% (**2d**). 含氟烯炔底物在反应中适应性良好, 氟取代的位置对底物反应活性的影响不大, 自身二聚产率 72%~92% (**2e-g**). 氯代和溴代苯乙烯为底物时, 生成的产物产率分别为 65% 和 82% (**2h**, **2i**). 使用萘乙烯为底物时也可以取得 81% 的产率 (**2j**). 双取代末端烯炔 **2k** 能够在该反应条件下取得 82% 的产率. 并环结构的非末端烯炔 **2l** 和 **2m**, 反应非常顺利并得到目标产物, 产率分别为 77% 和 74%.

表 2 烯炔自身二聚反应底物拓展

Table 2 Homo-Hydroalkenylation of Diverse Vinylarenes^a



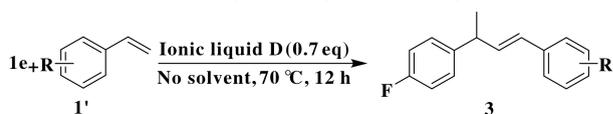
a. Reaction conditions: **1** (0.4 mmol), ionic liquid **D** (0.7 eq), 70 °C, 12 h, isolated yields were given.

研究显示不同烯炔之间的交叉氢烯基化反应也能顺利进行. 如表 3 所示, 以 5 个当量的 **1e** 为原料和另一个苯乙烯类化合物 **1b**, **1d**, **1n** 和 **1o**, 在标准条件下以 60%~89% 的产率得到交叉产物 **3a-d**. **1e** 大大过量, 优先与取代苯乙烯发生反应, 从而抑制取代苯乙烯的自聚反应.

在完成了烯炔的二聚反应之后, 基于同样酸性

离子液体催化剂, 对富电子芳香化合物对苯乙烯类化合物的氢芳基化反应也进行了探索. 如表 4 所示, 使用苯乙烯 **1a** 和 1,2,3-三甲氧基苯为反应底物, 当温度为 80 °C 时, 能以 97% 的产率分离得到目标产物 (entry 2). 继续提高温度, 出现副反应, 导致产率下降 (entries 3, 4). 80 °C 时减少催化剂用量至 0.6 eq, 产率也有所下降 (entry 5).

表3 烯炔交叉二聚反应底物拓展

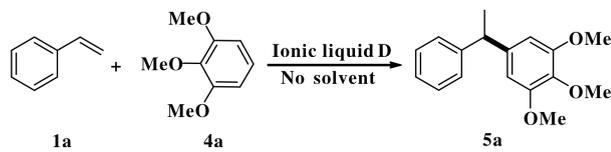
Table 3 Cross-Hydroalkenylation of Vinylarenes^a

Entry	1'	3	Yield/% ^b
1	4-Me, 1b	3a	89
2	4-tert-butyl, 1d	3b	75
3	2,5-dimethyl, 1n	3c	88
4	4-Cl, 1o	3d	60

a. Reaction conditions: **1e** (1.0 mmol), **1'** (0.2 mmol), ionic liquid **D** (0.7 eq), 70 °C, 12 h; b. Isolated yield.

在最优反应条件下, 该反应具有比较好的底物适应性. 如表5所示, 大部分芳香烯炔都可以与**4a**

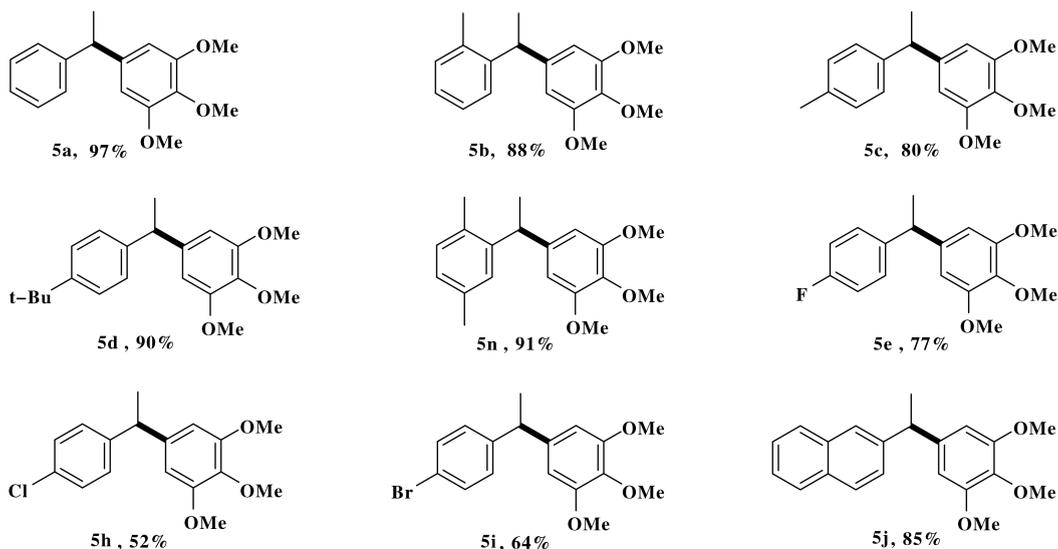
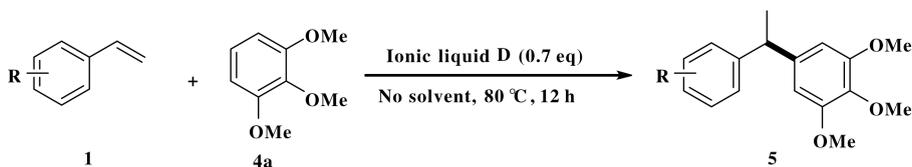
表4 烯炔氢芳基化反应条件优化

Table 4 Optimization of Reaction Conditions for the Hydroarylation^a

Entry	Ionic liquid	T/°C	Yield/% ^b
1	D , 0.7 eq	70	87
2	D , 0.7 eq	80	97
3	D , 0.7 eq	90	91
4	D , 0.7 eq	100	89
5	D , 0.6 eq	80	82

a. Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), **4a** (1 mmol), 12 h in a sealed tube; b. Isolated yield.

表5 芳炔烷基化反应底物适应范围拓展

Table 5 Scope of Vinylarenes for the Hydroarylation^a

a. Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), **4a** (1 mmol), ionic liquid **D** (0.7 eq), 80 °C, 12 h, isolated yields were given.

顺利进行反应. 富电子芳香烯炔的反应活性明显高于缺电子的芳香烯炔, 符合质子酸催化该类反应的基本规律. 以邻对位甲基取代的芳香烯炔(**1b-c**)为底物, 产率分别为88%和80% (**5b**, **5c**). 使用对位

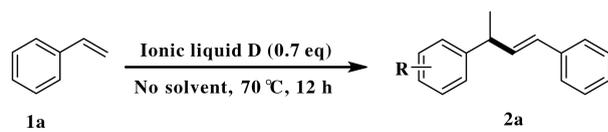
有强给电子叔丁基取代 (**1d**) 和 2,5-二甲基取代 (**1n**) 的苯乙烯进行反应, 产率分别提高到90%和91%. 对位有卤素原子取代时, 产率依然保持在52%~77% (**5e**, **5h**, **5i**). 使用**1j**为底物, 以85%

的产率得到一种抗蛋白凝聚药物 **5j**^[20], 说明该类离子液体具有很好的实用价值。

最后, 对于离子液体的回收, 可循环利用性能方面, 也进行了一些探索。催化剂回收利用循环后, 仍能保持较好的活性。

表 6 离子液体催化剂的循环利用

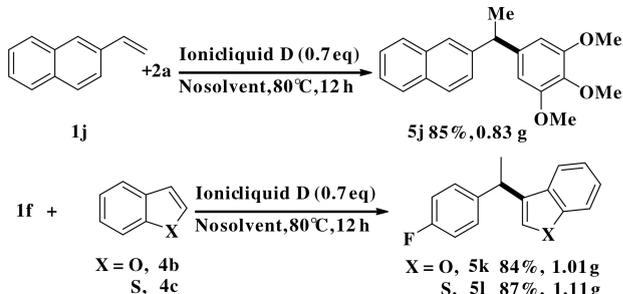
Table 6 The Recirculation of Ionic Liquid



Entry	Cycle times	Yield/% ^b
1	1	78
2	2	75
3	3	73

a. Reaction conditions: **1a** (0.4 mmol), ionic liquid **D** (0.7 eq), 70 °C, 12 h. b) Isolated yield.

为了进一步探索该反应的应用潜力, 当反应规模放大到克量级时依然得到了比较高的产率, 没有明显观察到芳香烯烃的聚合现象。如 Scheme 1 所示, 使用 **1j** (3.0 mmol, 0.462 g) 以及 **2a** (15.0 mmol, 3 eq) 和 **1f** (6.0 mmol, 0.73 g) 和 **4b** (5.0 mmol, 0.59 g) 以及 **4c** (5.0 mmol, 0.67 g) 分别在最佳条件下进行反应, 反应产物 **5j**, **5k** 和 **5l** 产率达到了 84%~87%。其中 **5l** 是合成抗失眠药物 benzothiophene IV 的一种重要原料^[25], 这再次充分说明了这一反应具有很好的实用价值和潜力。



图示 1 克量级放大反应

Scheme 1 Gram-Scale Hydroarylations

实验反应产物 **2b**^[10i], **2c**^[10i], **2d**^[26], **2e**^[10f], **2f**^[10f], **2g**^[10f], **2h**^[10f], **2i**^[10e], **2j**^[10e], **2k**^[10h], **2l**^[27], **2m**^[24], **3a**^[24], **3b**^[24], **3c**^[24], **3d**^[24], **5a**^[24], **5b**^[24], **5c**^[24], **5d**^[24], **5n**^[24], **5e**^[24], **5h**^[24], **5i**^[24], **5j**^[25],

5k^[24], **5l**^[25] 已有报道, ¹H NMR 及 ¹³C NMR 确认结构与报道数据对比一致。

3 结论

我们以 Brønsted 酸性离子液体为溶剂和催化剂实现了芳香烯烃二聚和芳香烯烃与富电子芳烃的偶联反应, 为反式 1,3-二芳基-1-丁烯和 1,1-二芳基乙烷类化合物的合成提供了一种绿色高效的途径。该方法无需有机溶剂, 条件温和, 底物适应性好, 产率高。该反应体系非常容易放大到克量级, 而反应产率没有损失。值得一提的是该反应体系能用于一些具有药物活性的天然产物骨架的高效合成, 具有一定的实用价值。

参考文献:

- [1] Kakiuchi F, Chatani N. Catalytic methods for C—H bond functionalization: application in organic synthesis [J]. *Adv Synth Catal*, 2003, **345**(9): 1077–1101.
- [2] Kakiuchi F, Kochi T. Transition-metal-catalyzed carbon-carbon bond formation via carbon-hydrogen bond cleavage [J]. *Synthesis*, 2008, **19**: 3013–3019.
- [3] Colby D A, Bergman R G, Ellman J A. Rhodium-catalyzed C—C bond formation via heteroatom-directed C—H bond activation [J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(2): 624–655.
- [4] Murai S, Kakiuchi F, Sekine S, *et al.* Efficient catalytic addition of aromatic carbon-hydrogen bonds to olefins [J]. *Nature*, 1993, **366**: 529–531.
- [5] Kischel J, Jovel I, Mertins K, *et al.* A convenient FeCl₃-catalyzed hydroarylation of styrenes [J]. *Org Lett*, 2006, **8**(1): 19–23.
- [6] Rueping M, Nachtsheim B J, Scheidt T. Efficient metal-catalyzed hydroarylation of styrenes [J]. *Org Lett*, 2006, **8**(17): 3717–3719.
- [7] Fleischer I, Pospech J. Brønsted acid-catalyzed hydroarylation of activated olefins [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**: 493–496.
- [8] (a) Chauvin Y, Olivier H. *In Applied Homogeneous Catalysis With Organometallic Compounds* [M]. Cornils B; Herrmann W. Eds, VCH: New York, 1996, **1**: 258.
(b) Skupinska J. Oligomerization of alpha-olefins to higher oligomers [J]. *Chem Rev*, 1991, **91**(4): 613–648.
(c) Alderson T, Jenner E, Lindsey R V. Olefin-to-olefin addition reactions [J]. *J Am Chem Soc*, 1965, **87**(24): 5638–5645.
(d) Brookhart M, White P S, Drenzo G M. Mechanistic

- studies of catalytic olefin dimerization reactions using electrophilic η^3 -allyl-palladium(II) complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, **118**(26): 6225–6234.
- (e) Small B L, Marcucci A J. Iron catalysts for the head-to-head dimerization of α -olefins and mechanistic implications for the production of linear α -olefins[J]. *Organometallics*, 2001, **20**(26): 5738–5744.
- (f) Small B L. Tridentate cobalt catalysts for linear dimerization and isomerization of α -olefins[J]. *Organometallics*, 2003, **22**(16): 3178–3183.
- (g) Mitsudo T, Suzuki T, Zhang S W, *et al.* Novel ruthenium complex-catalyzed dimerization of 2,5-Norbornadiene to pentacyclo [6.6.0.0^{2,6}.0^{3,13}.0^{10,14}] tetradeca-4, 11-diene involving carbon-carbon bond cleavage [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**(9): 1839–1850.
- [9] Kondo T, Takagi D, Tsujita H, *et al.* Highly selective dimerization of styrenes and linear co-dimerization of styrenes with ethylene catalyzed by a ruthenium complex [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, **46**(31): 5958–5961.
- [10] (a) Dawans F. Dimerisation stereospécifique du styrène en présence de bis (trifluoroacétate de nickel π -allyle) [J]. *Tetra Lett*, 1971, **12**(22): 1943–1498.
- (b) Sen A, Lai T W, Thomas R R. Reactions of electrophilic transition metal cations with olefins and small ring compounds. Rearrangements and polymerizations [J]. *J Org Chem*, 1988, **358**(1/3): 567–588.
- (c) Jiang Z, Sen A. Tailored cationic palladium(II) compounds as catalysts for highly selective dimerization and polymerization of vinylic monomers: synthetic and mechanistic aspects [J]. *Organometallics*, 1993, **12**(4): 1406–1415.
- (d) Tsuchimoto T, Kamiyama S, Negoro R, *et al.* Palladium-catalysed dimerization of vinylarenes using indium triflate as an effective co-catalyst [J]. *Chem Commun*, 2003, **7**: 852–853.
- (e) Wang C C, Lin P S, Cheng C H. Cobalt-catalyzed dimerization of alkenes [J]. *Tetra Lett*, 2004, **45**(32): 6203–6206.
- (f) Kabalka G W, Dong G, Venkataiah B. Investigation of the behavior of arenediazonium salts with olefins in BmimPF₆[J]. *Tetra Lett*, 2004, **45**(13): 2775–2777.
- (g) Yi C, Hua R, Zeng H X. Efficient and selective nickel(II)-catalyzed tail-to-head dimerization of styrenes affording 1, 3-diaryl-1-butenes [J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(1): 85–88.
- (h) Cabrero-Antonino J R, Leyva-Prez A, Corma A. Iron-catalysed regio- and stereoselective head-to-tail dimerisation of styrenes [J]. *Adv Synth Catal*, 2010, **352**(10): 1571–1576.
- (i) Ma H, Sun Q, Li W, *et al.* Highly efficient Pd(acac)₂/TFA catalyzed head-to-tail dimerization of vinylarenes at room temperature [J]. *Tetra Lett*, 2011, **52**(14): 1569–1573.
- [11] (a) Wu G, Rheingold A L, Heck R F. Cinnolinium salt synthesis from cyclopalladated azobenzene complexes and alkynes [J]. *Organometallics*, 1987, **6**(11): 2386–2391.
- (b) Wu G, Geib S J, Rheingold A L, *et al.* Isoquinolinium salt syntheses from cyclopalladated benzaldimines and alkynes [J]. *J Org Chem*, 1988, **53**(14): 3238–3241.
- (c) Das R N, Sarma K, Pathak M G, *et al.* Silica-supported KHSO₄: An efficient system for activation of aromatic terminal olefins [J]. *Synlett*, 2010, **19**: 2908–2912.
- (d) Ho C Y, He L. Catalytic intermolecular tail-to-tail hydroalkenylation of styrenes with α -olefins: regioselective migratory insertion controlled by a Nickel/N-heterocyclic carbene [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, **49**(48): 9182–9186.
- [12] Rogers R D. Materials science: Reflections on ionic liquids[J]. *Nature*, 2007, **447**: 917–918.
- [13] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future[J]. *Science*, 2003, **302**(5646): 792–793.
- [14] Zhang Suo-jiang (张锁江), Liu Xiao-min (刘晓敏), Yao Xiao-qian (姚晓倩), *et al.* Frontiers, progresses and applications of ionic liquids(离子液体的前沿、进展及应用)[J]. *Sci Chin Ser B-Chem (in Chin)* (中国科学), 2009, **39**(10): 1134–1144.
- [15] Davis J H Jr. Task-specific ionic liquids [J]. *Chem Lett*, 2004, **33**(9): 1072–1077.
- [16] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, *et al.* Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(21): 5962–5963.
- [17] Mehnert C P, Dispenziere N C, Cook R A. Preparation of C9-aldehyde via aldol condensation reactions in ionic liquid media [J]. *Chem Commun*, 2002, **15**: 1610–1611.
- [18] Li Zhen(李臻), Zhao Ying-wei(赵应伟), Han Feng(韩峰), *et al.* Catalysis and applications of task-specific ionic liquids(功能化离子液体的催化作用及其应用)[J]. *Sci Sin Chim (中国科学)*, 2012, **42**(4): 502–524.
- [19] Xia Chun-gu(夏春谷), Li Zhen(李臻). Task Specific

- Ionic Liquids (功能化离子液体) [M]. Chem Indus Press(化学工业出版社), 2018, Beijing(北京).
- [20] Li Rui-yun(李瑞云), Song Da-yong(宋大勇), Song He-yuan(宋河远), *et al.* Brønsted acidic ionic liquids as efficient and recyclable catalysts for the acetalization of aldehyde with alcohol(Brønsted 酸性离子液体在醛醇缩合反应中的应用)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(4): 305–315.
- [21] Gao Teng(高腾), Song He-yuan(宋河远), Chen Jing(陈静). Supported ionic liquid as novel catalyst for the prins reaction of olefins and formaldehyde(负载型离子液体催化芳香烯和甲醛的 Prins 缩合反应)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(3): 199–206.
- [22] Levillain J, Dubant G, Abrunhosa I, *et al.* Synthesis and properties of thiazoline based ionic liquids derived from the chiral pool [J]. *Chem Commun*, 2003, **23**: 2914–2915.
- [23] Earle M J, McCormac P B, Seddon K R. Diels-Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate-diethyl ether mixtures [J]. *Green Chem*, 1999, **1**: 23–25.
- [24] Liu M, Zhang J, Zhou H, *et al.* Efficient hydroarylation and hydroalkenylation of vinylarenes by Brønsted acid catalysis [J]. *RSC Adv*, 2016, **6**: 76780–76784.
- [25] Taylor B L H, Swift E C, Waetzig J D, *et al.* Stereospecific nickel-catalyzed cross-coupling reactions of alkyl ethers: enantioselective synthesis of diarylethanes [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(3): 389–391.
- [26] Choi J H, Kwon J K, RajanBabu T V, *et al.* Highly efficient catalytic dimerization of styrenes via cationic palladium(II) complexes [J]. *Adv Synth Catal*, 2013, **355**(18): 3633–3638.
- [27] Lindner S, Braese S. A mild method for eliminating alkyl ethers to alkenes[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**: 29439–29442.

Hydroarylation and Hydroalkenylation of Vinylarenes by Brønsted Acidic Ionic Liquid

LIU Mu-wen^{1,2}, YANG Hua-meng¹, ZHANG Jin-long¹, XIA Chun-gu^{1,*}, JIANG Gao-xi^{1,*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100000, China)

Abstract: Both hydroarylations and hydroalkenylations of vinylarenes by the use of Brønsted acidic ionic liquids as reaction media and catalyst were reported. The green process provided a readily scalable, metal-free, and practical access to trans-1,3-diaryl-1-butenes and 1,1-diarylalkane scaffolds in good to excellent yields.

Key words: brønsted acidic ionic liquids; friedel-crafts-type alkylation; hydroarylation; hydroalkenylation