

Jürgen Heiß, Martin Bauer und Eugen Müller

## Zur Bortrifluorid-katalysierten Homologisierung von Cycloalkanonen mit Diazomethan

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 12. August 1969)

■  
Von Cyclopentadecanon an erfolgt die Bildung der höheren Ketone bei der Bortrifluorid-katalysierten Homologisierung mit Diazomethan nahezu statistisch. Sie kann durch eine Poisson-Verteilung gut beschrieben werden, der die Voraussetzung gleicher Reaktivität aller beteiligten Cycloalkanone zugrunde liegt. Ein statistisches und ein kinetisches Modell erlauben es, eine relative Reaktivitätsskala von Cyclooctanon bis Cyclopentadecanon anzugeben.

### On the Boron Trifluoride Catalized Homologisation of Cycloalkanones with Diazomethane

From cyclopentadecanone onward the formation of higher ketones in the homologisation reaction with diazomethane catalyzed by boron trifluoride is approximately statistical. It may be described by a Poisson distribution based on equal activities of all cycloalkanones involved. A statistical and a kinetic model make it possible to evaluate relative reactivities for cyclooctanone to cyclopentadecanone.

■  
Bei der Untersuchung der Bortrifluorid-katalysierten Homologisierung von Cycloalkanonen mit Diazomethan war festgestellt worden<sup>1)</sup>, daß die Ausbeute an nächsthöherem Keton von C<sub>7</sub>-on \*) bis C<sub>10</sub>-on relativ hoch liegt (ca. 50%), daß sie dann abnimmt bis auf 14% (C<sub>12</sub>-on), um bis C<sub>15</sub>-on wieder bis 28% anzusteigen. Die Bedingungen für die optimale Ausbeute an nächsthöherem Ringketon sind aus zwei Gründen nur schwer eindeutig festzulegen:

1. Es zeigt sich, daß bei Verwendung von BF<sub>3</sub> als Katalysator nicht reproduzierbare Mengen an Polymethylen anfallen und deshalb ein bestimmtes Verhältnis von Diazomethan zu eingesetztem Ringketon nicht immer zu den gleichen Ausbeuten führt.
2. Die Homologisierung macht nicht beim nächsthöheren Ringketon halt, sondern läuft je nach dessen Reaktivität weiter, so daß die Ausbeute von der Bildungs- und Reaktionsgeschwindigkeit abhängt.

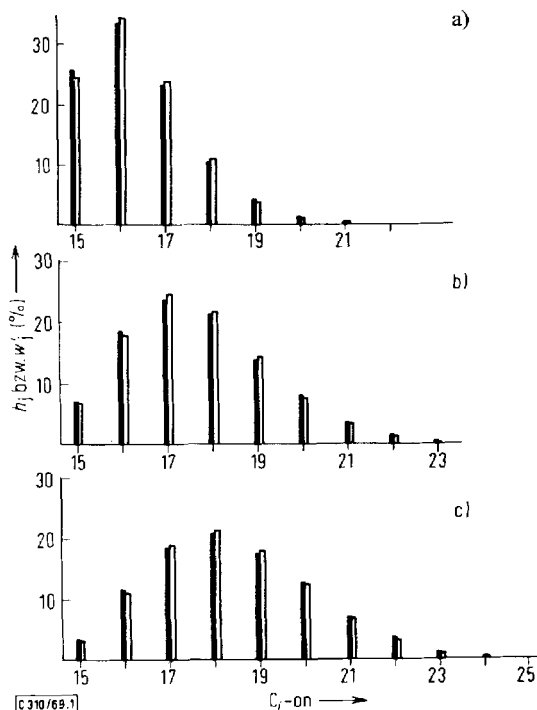
Die vorliegende Arbeit versucht, sowohl statistische als auch reaktionskinetische Betrachtungen zur Auswertung der Homologisierung von Cycloalkanonen heranzuziehen.

### 1. Das statistische Modell

Setzt man Cyclopentadecanon mit verschiedenen Mengen Diazomethan (Molverhältnisse 1:5, 1:10, 1:15) um, so erhält man eine Vielfachhomologisierung, die sich vom C<sub>16</sub>-on bis maximal zum C<sub>24</sub>-on erstreckt (Abbild. 1).

\*) Die Abkürzung C<sub>i</sub>-on bedeutet das Ringketon mit *i* Kohlenstoffatomen.

<sup>1)</sup> E. Müller und M. Bauer, Liebigs Ann. Chem. 654, 92 (1962).



Abbild. 1. Homologisierung von Cyclopentadecanon. Molverhältnis Cycloalkanon zu Diazomethan: a) 13,4:74, b) 13,4:146, c) 13,4:219.  $h$  bzw.  $w$ : Siehe Text (volle Säulen: gefunden, hohle Säulen: berechnet, s. Text)

Die Einhüllenden der Verteilungen auf die verschiedenen Ringketone sind stetige Kurven. Daher kann man annehmen, daß für alle beteiligten Ketone gleichartige Reaktionsbedingungen vorliegen und die Wahrscheinlichkeit der Reaktion mit dem Diazomethan von Glied zu Glied nahezu konstant ist.

Wenn man gleiche Geschwindigkeitskonstante für alle beteiligten Ketone voraussetzt, kann man die für den statistischen Angriff des Diazomethans theoretisch gültige Verteilung an Homologisierungsprodukten ableiten. Dazu werde eine Einheitsmenge [1] an Ausgangsketon eingesetzt und die Reaktionswahrscheinlichkeit betrage  $p \leq 1$ . Die kontinuierlich ablaufende Reaktion wird in einzelne Schritte unterteilt, von denen jeder dem Angriff eines Moleküls Diazomethan entspricht. Man erhält dann die Verteilung der Tab. 1.

Die gefundene Verteilung

$$w_j = \binom{n}{j} (1-p)^{n-j} p^j$$

ist eine Binomialverteilung. Wenn  $n$  sehr groß wird, was hier gegeben ist, kann man sie in eine andere einfachere Verteilung überführen, und zwar entweder in die Normalverteilung oder in die Poisson-Verteilung. Die im vorliegenden Fall zugrunde liegende

Tab. 1. Schrittweiser Ablauf der Homologisierungsreaktion von Cycloalkanonen mit Diazomethan

$j = \text{Anzahl der Ringerweiterungen}$	0	1	2	3	.....	$n$
Keton $[\text{CH}_2]_j\text{-C=O}$	$i$	$i + 1$	$i + 2$	$i + 3$		$i + n$
jeweils vorhandene Ketonmenge						
vor Beginn	1					
nach dem 1. Schritt	$1-p$	$p$				
nach dem 2. Schritt	$(1-p)^2$	$2(1-p)p$	$p^2$			
nach dem 3. Schritt	$(1-p)^3$	$3(1-p)^2p$	$3(1-p)p^2$	$p^3$		
· · · · ·						
· · · · ·						
· · · · ·						
nach dem $n$ . Schritt	$(1-p)^n$	$\binom{n}{1} (1-p)^{n-1}p$	$\binom{n}{2} (1-p)^{n-2}p^2$	$\binom{n}{3} (1-p)^{n-3}p^3$	.....	$p^n$

Verteilung muß einseitig sein, da die Zahl der Ringerweiterungen einseitig durch 0 begrenzt und auf der anderen Seite bis ins Unendliche laufen kann. Diese Bedingung erfüllt die Poisson-Verteilung, die oft auch die „Verteilung seltener Ereignisse“ genannt wird, was hier zutreffend ist, da bei den eingesetzten Diazomethanmengen im Mittel keine sehr weitgehende Homologisierung erreicht werden kann.

Wir ersetzen also die Binomialverteilung durch die Poisson-Verteilung:

$$w_j = \binom{n}{j} (1-p)^{n-j} p^j \longrightarrow w_j = e^{-\lambda} \frac{\lambda^j}{j!} \quad (j = 0, 1, 2, \dots); \quad \text{wo } np = \lambda = \text{const.}$$

$\lambda$ , der einzige Parameter dieser Verteilung, enthält zugleich den Erwartungswert für  $j$ , d.h. die mittlere Anzahl an Ringerweiterungen. Aus einer experimentell gefundenen, auf 1 normierten Verteilung erhält man einen Schätzwert  $\bar{\lambda}$  für dieses  $\lambda$  auf folgende Weise:

$$\bar{\lambda} = \sum_j j \cdot h_j;$$

wobei

$$\sum_j h_j = 1.$$

Die  $h_j$  sind die relativen molaren Häufigkeiten der Cycloalkanone. Aus der Berechnung von  $\bar{\lambda}$  geht hervor, daß  $\bar{\lambda}$  zugleich auch den molaren Umsatz an Diazomethan, bezogen auf 1 Mol eingesetztes Cycloalkanon, wiedergibt. Mit diesem Schätzwert kann man eine theoretische Verteilung berechnen, deren Vergleich mit der experi-

$$w'_j = e^{-\bar{\lambda}} \frac{\bar{\lambda}^j}{j!}$$

mentellen Verteilung Rückschlüsse darauf zuläßt, wie gut die Prämisse der exakt gleichen Reaktivität der einzelnen Glieder der Verteilung erfüllt ist. Im Falle des Cyclopentadecanons (Abbild. 1) ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Experiment (volle Säulen) und der mit dem Schätzwert ermittelten theoretischen Verteilung (hohle Säulen).

Wenn eine Homologisierung gut durch eine Poisson-Verteilung beschrieben wird, kann man noch eine weitere Schlußfolgerung ziehen: Die Menge an nächsthöherem Ringketon beträgt dann

$$w_1 = e^{-\lambda} \cdot \lambda$$

Durch Differenzieren nach  $\lambda$  und Nullsetzen der ersten Ableitung erhält man den molaren Umsatz an Diazomethan, bei dem die maximale Menge an nächsthöherem Keton erhalten wird. Das ist bei  $\lambda = 1$  der Fall. Damit ergibt sich:

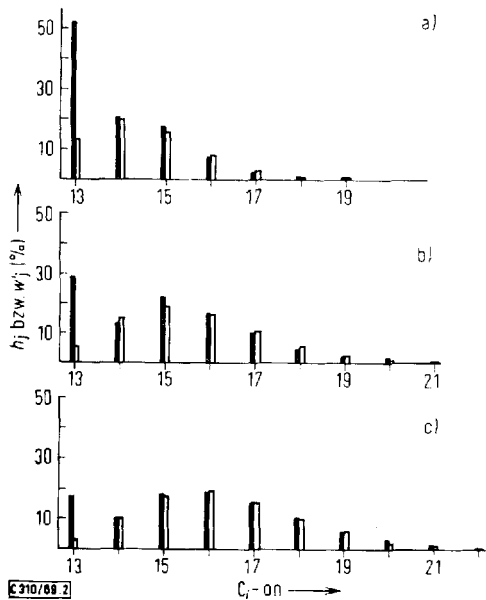
$$w_0 = e^{-1}, \quad w_1 = e^{-1}, \quad w_2 = \frac{1}{2} e^{-1}, \quad w_3 = \frac{1}{6} e^{-1} \quad \text{usw.}$$

bzw.

$$w_0 = 0.368, \quad w_1 = 0.368, \quad w_2 = 0.184, \quad w_3 = 0.061 \quad \text{usw.}$$

Bei gleicher Reaktivität aller beteiligten Ketone erhält man also maximal 36.8% an nächsthöherem Keton, und zwar bei einem 1:1-Umsatz von Diazomethan. Wegen des immer nebenbei anfallenden Polymethylens muß man bei Verwendung von  $\text{BF}_3$  als Katalysator zur Erreichung des 1:1-Umsatzes allerdings größere Mengen an Diazomethan einsetzen, so z.B. beim Cyclopentadecanon ca. 3 Mol Diazomethan auf 1 Mol Ringketon.

Übersteigt der experimentell gefundene Prozentsatz an nächsthöherem Keton bei einem Einheitsumsatz den Wert von 36.8%, so ist  $C_i + 1$ -on weniger reaktiv, ist er geringer, so ist  $C_i + 1$ -on reaktiver als  $C_i$ -on. Sind die Reaktivitäten — wie in der Reihe von Cycloheptanon bis Cyclotetradecanon — von einander verschieden, so wird keine Poisson-Verteilung mehr erhalten (z. B. bei Cyclotridecanon: Abbild. 2).



Abbild. 2. Homologisierung von Cyclotridecanon. Molverhältnis Cycloalkanon zu Diazomethan: a) 15:75, b) 15:150, c) 15:225.  $h$  bzw.  $w'$ : Siehe Text (volle Säulen: gefunden, hohle Säulen: berechnet)

Liegen nicht zu viele Glieder unterschiedlicher Reaktivität zwischen dem betrachteten Ringketon und den Cycloalkanonen mit nahezu gleicher Reaktivität, so bleibt der Wert für das Ausgangsketon  $w_0 = e^{-\lambda_0}$  charakteristisch für die Abweichung der Reaktivität dieses Ketons von der gleichen Reaktivität der höheren Glieder.

Gelingt es, die Homologisierung so weit zu führen, daß in der experimentellen Verteilung noch die Glieder auftauchen, für die die Voraussetzung gleicher Reaktivität erfüllt ist, dann kann man die Reaktivitätsunterschiede auf folgende Weise zu ermitteln versuchen:

Das erste Glied, das gleich reaktiv mit den nachfolgenden ist, sei das  $k$ -te Glied der Verteilung, von ihm ausgehend wird wieder eine Poisson-Verteilung ihren Anfang nehmen. Allerdings stellt das Ringketon  $k$  nicht das erste Glied einer Poisson-Verteilung dar, sondern wird in solchem Maße gebildet werden, als sei es das  $k$ -te.

Für die aufeinander folgenden Glieder der Poisson-Verteilung gilt dann:

$$\frac{w_{j+1}}{w_j} = \frac{e^{-\lambda} \lambda^{j+1} j!}{e^{-\lambda} \lambda^j (j+1)!} = \frac{\lambda}{j+1}$$

Man kann daher aus den relativen Häufigkeiten  $h_j$  der Glieder  $j \geq k$   $\lambda'$ -Werte berechnen, die angeben, mit welchem Umsatz die Homologisierung gelaufen wäre, wenn auch die Glieder  $j < k$  die gleiche Reaktivität besäßen wie die Glieder  $j \geq k$ .

Aus dem ersten Glied  $e^{-\lambda_0}$  kann man andererseits berechnen, welcher Umsatz für die Reaktion zu erwarten wäre, wenn alle Glieder die gleiche Reaktivität wie das Ausgangsketon besäßen. Somit kann man eine relative Reaktivität angeben, die ausdrückt, wie reaktiv ein bestimmtes Keton  $j$  in bezug auf die als gleich vorausgesetzten Reaktivitäten der Ketone  $j \geq k$  ist:

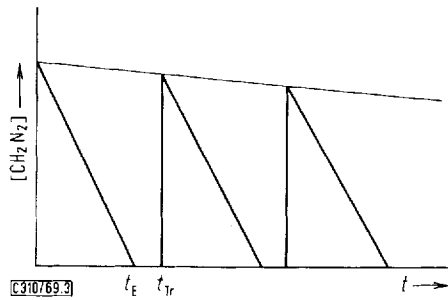
$$r_{\text{rel}}^j = 1 \quad \text{für } j \geq k; \quad r_{\text{rel}}^j = \frac{\lambda_0}{\lambda'} \quad \text{für } j < k$$

Diese Bestimmung wird allerdings nur dann einigermaßen verlässliche Werte liefern, wenn das zu bestimmende Keton nicht sehr viel kleiner ist als die Ketone mit gleicher Reaktivität. Ist es sehr viel kleiner, liegen also relativ viele Ketone unterschiedlicher Reaktivität zwischen ihm und dem mit  $k$  bezeichneten Keton, dann entfernt man sich zu weit von der der Poisson-Verteilung zugrunde liegenden Annahme gleicher Reaktivität aller Homologen, und die auf der Poisson-Verteilung basierende Auswertungsart ist nicht mehr zulässig.

## 2. Das kinetische Modell

Bei der Homologisierungsreaktion wird zu einer bestimmten Menge in Äther gelösten Cycloalkanons, die auch den Katalysator enthält, kontinuierlich eine ätherische Diazomethanolösung getropft. Das eintropfende Diazomethan wird sofort umgesetzt, so daß der zeitliche Konzentrationsverlauf des Diazomethans schematisch wie in Abbild. 3 aussieht.

Die Zeit  $t_E$  verstreicht, bis das in einem Tropfen volumen enthaltene Diazomethan abreagiert hat. Nach  $t_{Tr}$  fällt der nächste Tropfen in die Vorlage. Bei den Versuchen



Abbild. 3. Zeitlicher Verlauf der Konzentration an Diazomethan  $[\text{CH}_2\text{N}_2]$  in der Reaktionslösung

war immer  $t_E \leq t_{Tr}$ , was sich daran erkennen läßt, daß die Vorlage farblos blieb. Wäre  $t_E > t_{Tr}$  gewesen, dann hätte die Vorlage die gelbe Farbe der Diazomethanlösung annehmen müssen.

Die Konzentration des Diazomethans ist demnach während des Reaktionsablaufs nicht konstant. Wird der Katalysator  $\text{BF}_3$  nicht explizit berücksichtigt, so läßt sich die Reaktion mit dem Ausgangsketon und dessen Homologisierungprodukten während der Zeitintervalle  $t_E$  beschreiben durch

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_2\text{N}_2]}{dt} &= -k_0 [0] [\text{CH}_2\text{N}_2] - k_1 [1] [\text{CH}_2\text{N}_2] - \dots - k_m [m] [\text{CH}_2\text{N}_2]; \\ &= - \sum_{i=0}^m k_i [i] [\text{CH}_2\text{N}_2] = - [\text{CH}_2\text{N}_2] \sum_{i=0}^m k_i [i] \end{aligned}$$

$[0], [1], [2], \dots, [m]$  sind die momentanen Konzentrationen an Ringketon  $i$ ,  $[\text{CH}_2\text{N}_2]$  die momentane Konzentration an Diazomethan und  $k_i$  die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Nimmt man die diskontinuierliche Eintropffunktion  $\left(\frac{d[\text{CH}_2\text{N}_2]}{dt}\right)_{Tr}$  in diese Gleichung mit herein, so gilt sie für den gesamten Reaktionsverlauf und nicht nur für die Zeitintervalle  $t_E$ .

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{N}_2]}{dt} = - [\text{CH}_2\text{N}_2] \sum_{i=0}^m k_i [i] + \left(\frac{d[\text{CH}_2\text{N}_2]}{dt}\right)_{Tr}$$

Die vorstehende Gleichung umfaßt die Homologisierungsreaktion der Cyclanone als Randbedingung:

$$\frac{d[i]}{dt} = k_{i-1} [i-1] [\text{CH}_2\text{N}_2] - k_i [i] [\text{CH}_2\text{N}_2]$$

Diese beiden Gleichungen können nicht in geschlossener Form integriert werden. Es wird daher versucht, sie durch plausible Annahmen zu vereinfachen. Die einfachste derartige Annahme ist, daß man die mittlere Diazomethan-Konzentration trotz der diskontinuierlichen Zugabe als konstant betrachtet. Der Fehler, den man

dabei begehrt, wird umso geringer sein, je kleiner die Tropfen und je größer ihre Anzahl ist. In dieser Näherung ist

$$[\text{CH}_2\text{N}_2] = a; \frac{d[\text{CH}_2\text{N}_2]}{dt} = 0$$

Damit entfällt die erste Gleichung und die zweite vereinfacht sich zu:

$$\frac{d[i]}{dt} = a \{k_{i-1}[i-1] - k_i [i]\}$$

Sie kann integriert werden und liefert die von der Behandlung des radioaktiven Zerfalls her wohlbekannten Lösungen, von denen diejenigen für die ersten Glieder nachstehend angeführt sind, wobei vorausgesetzt ist, daß vom Ausgangsketon die Menge 1 eingesetzt wird:

$$[0] = e^{-ak_0t};$$

$$[1] = \frac{k_0}{k_1 - k_0} [e^{-ak_0t} - e^{-ak_1t}];$$

$$[2] = k_0 k_1 \left[ \frac{e^{-ak_0t}}{(k_0 - k_1)(k_0 - k_2)} + \frac{e^{-ak_1t}}{(k_1 - k_0)(k_1 - k_2)} + \frac{e^{-ak_2t}}{(k_2 - k_1)(k_2 - k_0)} \right]$$

Nimmt man an, daß alle  $k_i$  gleich  $k$  sind, so vereinfachen sich diese Gleichungen zu

$$[m] = \frac{(akt)^n}{n!} e^{-akt} \quad \text{für } k_i = k$$

Setzt man  $akt = \lambda$ , so ist dies die Gleichung der in Teil 1 angegebenen Poisson-Verteilung.

Durch Differenzieren und Nullsetzen der ersten Ableitung von [1] erhält man wieder die maximale Ausbeute an nächsthöherem Keton, die man bei der Homologisierung erwarten kann. Es ergibt sich:

$$[1]_{\max} = \left( \frac{k_0}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_1 - k_0}}$$

Beim Grenzübergang  $k_1 \rightarrow k_0$  erhält man wieder

$$\lim_{k_1 \rightarrow k_0} [1]_{\max} = \lim_{k_1 \rightarrow k_0} e^{\frac{k_1}{k_1 - k_0} \ln \frac{k_0}{k_1}} = e^{-1}$$

Die bei  $[1]_{\max}$  zu erwartende Menge an [0] ist

$$[0] = \left( \frac{k_0}{k_1} \right)^{\frac{k_0}{k_1 - k_0}}$$

und das Verhältnis der beiden Mengen

$$\frac{[1]_{\max}}{[0]} = \frac{k_0}{k_1}$$

Sie bilden sich also im umgekehrten Verhältnis ihrer Reaktivitäten, wie in radioaktiven Zerfallsreihen.

Man kann die abgeleiteten Gleichungen zur Ermittlung relativer Reaktivitäten aus den experimentellen Homologisierungsversuchen verwenden. Dazu führen wir eine Abkürzung ein:

$$a_{ki}t = \lambda_i$$

Mit  $h_i = [i]$  wird

$$h_0 = e^{-\lambda_0}; \quad \lambda_0 = -\ln h_0;$$

$$e^{-\lambda_1} + h_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = h_0 + h_1;$$

$$e^{-\lambda_2} + \frac{\lambda_2 - \lambda_0}{\lambda_0} \left( h_1 + h_2 \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1} \right) = h_0$$

Durch numerisches Lösen der beiden letzten Gleichungen erhält man  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  und kann damit die Verhältnisse  $\frac{\lambda_1}{\lambda_0}$  und  $\frac{\lambda_2}{\lambda_0}$  bilden, die wegen der Definition der  $\lambda_i$  den Verhältnissen der Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechen.

Bei der praktischen Ausrechnung beginnt man mit dem ersten von einer Poisson-Verteilung abweichenden Glied und berechnet dessen Reaktivitätsverhältnis relativ zu der gleich 1 gesetzten Reaktivität der Glieder in der Poisson-Verteilung.

Alle weiteren Reaktivitäten werden im Verhältnis zum vorangehenden ermittelt, so daß etwaige Fehler oder Streuungen bei den Ketonen, die von den Gliedern der Poisson-Verteilung weit abliegen, relativ groß werden. Dennoch sind die Reaktivitäts-Unterschiede zweier aufeinanderfolgender Ketone unabhängig von ihrer Entfernung zum Glied mit  $r_{\text{rel}} = 1$  genau festzulegen.

### 3. Ergebnisse

#### a) Festlegung der optimalen Versuchsbedingungen

Bei der Verwendung von  $\text{BF}_3$  als Katalysator wird immer nebenbei Polymethylen gebildet, so daß die Gefahr besteht, daß der Katalysator okkludiert wird. Aus diesem Grunde wurden vier Versuche mit jeweils gleichen Mengenverhältnissen von Cyclo-dodecanon zu Diazomethan (1 : 5) durchgeführt, wobei die Art der Katalysatorzugabe, nicht aber die Katalysatormenge, variiert wurde. Als Bewertungskriterium wurde der Gesamtumsatz an Diazomethan, ausgedrückt durch  $\bar{\lambda}$ , verwendet.

α) Kontinuierliche Zugabe des in Äther gelösten Katalysators während des gesamten Reaktionsablaufes:  $\bar{\lambda} = 0.988$ .

β) Zugabe der gesamten Katalysatormenge vor Beginn der Reaktion:  $\bar{\lambda} = 1.266$ .

γ) Zugabe der halben Katalysatormenge vor Beginn der Reaktion, die andere Hälfte wurde in Äther gelöst während der Reaktion kontinuierlich zugegeben:  $\bar{\lambda} = 1.599$ .

δ) Zugabe der halben Katalysatormenge vor Beginn der Reaktion, die andere Hälfte wurde nach Umsetzung der halben Diazomethanmenge zugesetzt:  $\bar{\lambda} = 1.689$ .

Nach Ausweis der  $\bar{\lambda}$ -Werte erwies sich die letzte Methode als die günstigste, so daß sie für alle Versuche verwendet wurde.



## b) Durchgeführte Versuche

Die Ergebnisse der mit unterschiedlichen Molverhältnissen von Cycloalkanon zu Diazomethan durchgeführten Homologisierungsversuche sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Mehrfachhomologisierung der Cycloalkanone

Ausgangsketon [CH <sub>2</sub> ] <sub>i</sub> -C=O	mMol Cycloalkanon zu mMol CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ausbeute in Mol-%										$\bar{x}$				
		<i>i</i>	<i>i</i> + 1	<i>i</i> + 2	<i>i</i> + 3	<i>i</i> + 4	<i>i</i> + 5	<i>i</i> + 6	<i>i</i> + 7	<i>i</i> + 8	<i>i</i> + 9		<i>i</i> + 10			
<i>i</i> = 14	13.4 : 74	26.0	33.7	23.3	10.6	4.4	1.56	0.4								1.395
	13.4 : 146	7.3	18.9	24.0	21.8	14.0	8.2	3.7	1.5	0.6						2.666
	13.4 : 219	3.4	11.9	18.3	20.2	17.9	14.2	7.9	3.8	1.8	0.8	0.3				3.501
<i>i</i> = 13	10 : 15	2.8	15.4	24.4	23.9	16.6	9.7	4.8	1.8	1.0	0.2					3.016
	<i>i</i> = 12	15 : 75	52.0	20.5	17.4	7.0	2.2	0.8	0.2							0.899
<i>i</i> = 11	15 : 150	29.6	13.3	22.4	16.5	10.0	4.9	1.9	1.1	0.3						1.937
	10 : 150	17.4	9.2	18.1	18.6	15.8	10.2	5.6	3.1	1.6	0.3	0.1				2.872
	15 : 75	29.9	30.8	11.2	11.5	8.1	4.5	2.4	0.9	0.8						1.689
<i>i</i> = 10	15 : 150	21.5	27.6	10.7	13.4	10.8	7.4	4.2	2.2	1.4	0.6	0.2				2.286
	16.5 : 248	14.6	21.5	8.8	13.1	12.1	10.3	7.6	5.1	3.3	1.7	1.1				3.214
	15 : 75	77.2	13.4	6.0	1.6	1.1	0.5	0.2								0.383
<i>i</i> = 9	15 : 150	72.3	13.4	7.6	2.1	2.0	1.3	0.7	0.4	0.2						0.580
	15 : 225	70.3	13.9	7.6	2.4	2.4	1.7	1.0	0.5	0.2						0.655
	10 : 50	42.6	39.4	7.3	4.5	1.4	1.5	1.1	0.9	0.6	0.4	0.3				1.049
<i>i</i> = 8	10 : 75	73.0	23.5	2.7	0.5	0.3										0.316
	10 : 150	37.9	41.1	8.3	4.9	1.6	1.7	1.3	1.1	0.7	0.5	0.4				1.226
	15 : 75	46.8	47.4	5.1	0.7											0.598
<i>i</i> = 7	15 : 150	45.2	47.1	7.2	0.5											0.630
	15 : 225	35.0	51.0	12.5	1.3	0.2										0.807
	15 : 75	6.9	51.5	36.6	4.8	0.2										1.399
<i>i</i> = 6	15 : 150	4.1	46.6	42.5	6.3	0.5										1.525
	5 : 75	1.5	21.6	51.8	21.5	2.1	0.8	0.2	0.15							2.043

## c) Relative Reaktivitäten

Die in Tab. 2 aufgeführten Versuchsergebnisse wurden sowohl nach dem statistischen als auch nach dem kinetischen Modell ausgewertet.

Für die relativen Reaktivitäten wurden die Werte der Tab. 3 erhalten, wobei – wie oben ausgeführt – die Reaktivität der Ringe  $i \geq 14$  gleich 1 gesetzt wurde, da vom Cyclopentadecanon an eine Poisson-Verteilung auftritt.

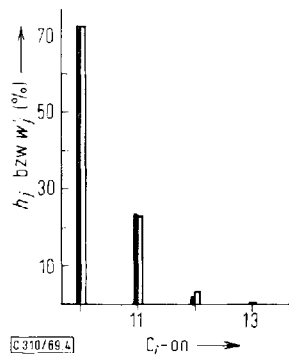
Tab. 3. Relative Reaktivitäten der Cycloalkanone [CH<sub>2</sub>]<sub>i</sub>-C=O bei der Bortrifluorid-katalysierten Homologisierung mit Diazomethan

<i>i</i>	statistisches Modell	kinetisches Modell
7	—	0.96
8	—	0.31
9	0.16	0.098
10	0.094	0.079
11	0.34	0.35
12	0.44	0.46
13	1.22	1.32
14	1.0	1.0
15	1.0	0.91

In der Tab. 3 fehlen für das statistische Modell die Angaben für Cyclooctanon ( $i = 7$ ) und Cyclononanon ( $i = 8$ ), da wegen der geringen Reaktivität der Ringketone  $i = 9$  und  $i = 10$  eine bis über das Cyclopentadecanon hinausgehende Homologisierung nur sehr schwer durchzuführen ist und ein Umsatz mit großem Überschuß an Diazomethan dann in steigendem Maße Nebenprodukte liefert.

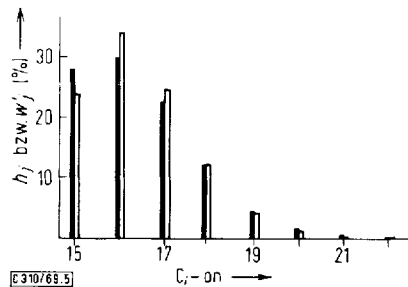
Aus dem gleichen Grunde dürfte auch die Reaktivität von Cyclodecanon ( $i = 9$ ) eher durch 0.098 (kinetisches Modell) als durch 0.16 (statistisches Modell) wiedergegeben werden.

Wie weit die Reaktivitäten der Homologen voneinander abweichen dürfen, wenn dennoch eine Poisson-Verteilung zustande kommen soll, zeigt der für Cyclohexadecanon nach dem kinetischen Modell berechnete Wert, der um 9% von dem des Cyclopentadecanons abweicht. Schwankungen von  $\pm 10\%$  in der Reaktivität scheinen demnach noch zu gering zu sein, um die Poisson-Verteilung wesentlich verändern zu können. Das gilt auch für die Homologisierung von Cyclodecanon, bei der eine relativ gute Übereinstimmung der experimentellen relativen Häufigkeiten von Cyclo-decanon und Cycloundecanon mit der unter Verwendung des Schätzwertes  $\bar{\lambda}$  berechneten Poisson-Verteilung herrscht (Abbild. 4). Die Reaktivitäten der beiden Ketone sind (Tab. 3) 0.098 ( $i = 9$ ) und 0.079 ( $i = 10$ ).



Abbild. 4. Homologisierung von Cyclodecanon. Molverhältnis Cycloalkanon zu Diazomethan 10 : 75.  $h$  bzw.  $w'$ : Siehe Text (volle Säulen: gefunden, hohle Säulen: berechnet)

Von den Ringketonen mit  $i \geq 14$  kann man annehmen, daß sie nahezu spannungsfrei vorliegen und daß ihre Reaktivitäten aus diesem Grunde nur wenig voneinander verschieden sind. Sie sollten sich dann annähernd so verhalten wie ein offenes Keton. Daß der Ringschluß aber dennoch einen Einfluß auf die Reaktivität der höheren Ketone hat, zeigt eine Homologisierung von Pentadecanon-(8) (Abbild. 5), die eine Verteilung liefert, deren Abweichung von einer Poisson-Verteilung ganz deutlich ist.



Abbild. 5. Homologisierung von Pentadecanon-(8). Molverhältnis Alkanon zu Diazomethan 5 : 20.  $h$  bzw.  $w'$ : Siehe Text (volle Säulen: gefunden, hohle Säulen: berechnet)

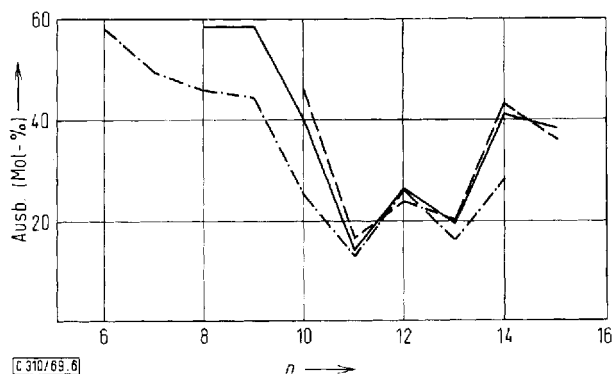
Die Auswertung dieses Versuchs liefert folgende relative Reaktivitätsverteilung:

Keton	C <sub>15</sub> -on	C <sub>16</sub> -on	C <sub>17</sub> -on	C <sub>18</sub> -on	C <sub>19</sub> -on	C <sub>20</sub> -on	C <sub>21</sub> -on	C <sub>22</sub> -on
$r_{rel}$		1.1		1.5			2.0	

Mit zunehmender Länge der aliphatischen Ketten steigt demnach bei einem offenkettigen Keton die Reaktivität gegenüber Diazomethan an.

#### d) Ausbeute an nächsthöherem Keton

Wie unter Abschnitt 2 ausgeführt, lassen sich mit Hilfe des kinetischen Modells die maximal an nächsthöherem Keton erreichbaren Mengen aus den relativen Reaktivitäten berechnen. Die so berechneten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit früher experimentell bestimmten Ausbeuten<sup>1)</sup> (Abbild. 6).

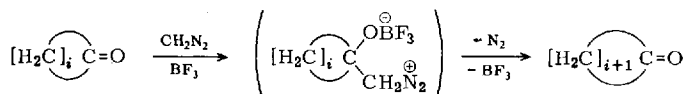


Abbild. 6. Ausbeuten an nächsthöherem Keton  $[\text{CH}_2]_n\text{-C=O}$  - - - experimentell<sup>1)</sup>,  
— kinetisches Modell, - - - statistisches Modell

Daß die experimentellen Werte unter den berechneten liegen, geht darauf zurück, daß es bei stark wechselnden Reaktivitäten der Homologisierungsglieder schwierig ist, den optimalen Umsatz mit Diazomethan zu finden, der im Falle gleicher Reaktivitäten, wie oben gezeigt, ein 1:1-Umsatz ist.

Die nach beiden Modellen berechneten maximalen Ausbeuten an nächsthöherem Keton stimmen in ihrer Abhängigkeit von der Kettenlänge sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Darüber hinaus ist auch eine numerische Übereinstimmung vorhanden, wenn man berücksichtigt, daß die experimentellen Daten leicht zu niedrig ausfallen können.

Damit haben sich sowohl das statistische als auch das kinetische Modell innerhalb der gemachten Voraussetzungen für die Beschreibung der Bortrifluorid-katalysierten Homologisierung von Ringketonen mittels Diazomethan als geeignet erwiesen. Sie liefern eine Reaktivitätsskala dieser Verbindungsklasse mit einem Minimum beim Cycloundecanon. Ein solches Minimum im Gebiet der mittleren Ringe findet man auch bei anderen Reaktionen, in deren Verlauf — ebenso wie bei der Homologisierung — sich die Koordinationszahl eines Ringgliedes von 3 auf 4 erhöht.



Das Absinken der Reaktivität läßt sich auf eine Zunahme der konformativen Spannung bei Erhöhung der Koordinationszahl zurückführen<sup>2)</sup>.

Herrn *U. Mühlenbach* und Herrn *O. Schuster* danken wir für experimentelle Mitarbeit, Herrn Dr. *W. Kiedaisch* für Mithilfe bei der Gaschromatographie.

Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, danken wir für die Überlassung von Cyclooctanon und Cyclododecanon, sowie dem *Fonds der Chemie* für finanzielle Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

Die Cycloalkanone wurden durch Einfach- und Mehrfachhomologisierung aus Cyclooctanon und Cyclododecanon hergestellt<sup>1)</sup>. Cyclopentadecanon und Pentadecanon-(8) wurden von der EGA-Chemie KG, Steinheim, bezogen.

Die Durchführung der Versuche erfolgte wie unter l. c.<sup>1)</sup> angegeben. Für die gaschromatographischen Trennungen wurden folgende Bedingungen gewählt: 5% Silicongummi SE 52 auf Chromosorb W 60–80 mesh. Anfangstemperatur 130°, Temperaturprogramm 4°/Min.

<sup>2)</sup> *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **69**, 341 (1957).