

KATALYSIERTE HOMOLOGISIERUNG CYCLOALIPHATISCHER KETONE

MIT DIAZOMETHAN

Eugen Müller, Martin Bauer* und Wolfgang Rundel

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 14 May 1960)

DURCH das Erscheinen der Mitteilung von Johnson et al. in Tetrahedron Letters¹ über eine neue Reaktion von Diazomethan mit α - β -ungesättigten Ketonen, sehen wir uns veranlaßt, in dieser Zeitschrift über das von uns seit längerem bearbeitete Gebiet der katalysierten Homologisierung cycloaliphatischer und aliphatischer Ketone näher zu berichten.²

Wir begannen unsere Versuche zur katalytischen Beeinflussung der Reaktion von Carbonylverbindungen mit Diazomethan auf Grund unserer Beobachtungen über die Katalysierbarkeit der Methylierung von Alkoholen³ und konnten so, zunächst mit Borfluorid als Katalysator, eine bequeme Homologisierung der cycloaliphatischen Ketone erreichen.

Die Homologisierungsreaktion führten wir vom Cyclohexanon ausgehend schrittweise bis zum Cyclopentadecanon durch. Als Hauptprodukt wird dabei

* M. Bauer, Diplomarbeit, Universität Tübingen, September 1959.

¹ W.S. Johnson, M. Neeman und S.P. Birkeland, Tetrahedron Letters No. 5, 1 (1960).

² E. Müller, M. Bauer und W. Rundel, Z. Naturf. 15b, 268 (1960).

³ E. Müller und W. Rundel, Angew. Chem. 70, 105 (1958). E. Müller, M. Bauer und W. Rundel, Z. Naturf. 14b, 209 (1959).

stets das nächst höhere Homoketon erhalten, daneben bilden sich in kleineren und abnehmenden Mengen die höheren Homologen, sowie etwas Polymethylen.

Epoxyde lassen sich bei unserer Reaktion nicht nachweisen. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die bei den einzelnen Reaktionsschritten erhaltenen Ausbeuten an homologen Ketonen. Weitere Versuche ergaben dann, daß sich

TABELLE 1

Ausgangsketon C_n	mMol $CH_2N_2^*$ je 100 mMol Keton	Ausbeute an homologen Ketonen in %		
		C_{n+1}	C_{n+2}	C_{n+3}
6	120	58	8,5	
	140	57	17	
	160	41	22,6	
7	135	49,6	16	
	150	49	14	
8	160	44	17	
	180	46		
9	150	42,2	6	
	165	44,5	7	
	180	43,7	7,2	
10	170	24,5	3,3	
	190	25,6	3,6	
11	180	13,3	3,2	
12	160	26,4	8	5,5
	270	21,4	7,8	9
	360	23	8,6	10
13	180	16,7	16,4	2,5
14	200	28,5	7,9	

* ca. 0,6 m ätherische Lösung.

außer Borfluorid auch zahlreiche andere Lewis-Säuren, z.T. noch viel vorteilhafter als Katalysatoren verwenden lassen. So lassen sich beispielsweise durch Zugabe entsprechender Mengen Diazomethan wahlweise die um 2 oder noch mehr CH_2 - Gruppen in einem Reaktionsschritt erweiterten Homologen zum Hauptprodukt der Reaktion machen. Die Polymethylenbildung kann man praktisch völlig unterdrücken. Tabelle 2 gibt einen Überblick über einen Teil der diesbezüglichen Versuche, die am Cyclooctanon durchgeführt wurden und zu den auf anderem Wege nur schwer zugänglichen Ringketonen mittlerer Größe (C_9 -bis C_{11} -Ringketon) führen.

TABELLE 2

Katalysator	mMol CH_2N_2^* je 50 mMol Keton	Ausbeute** in % an		
		C_9	C_{10}	C_{11}
ZnCl_2	60	25		
AlCl_3	70	40	20	
AlBr_3	60	49	11	
AlBr_3	120	24	43	17
AlBr_3	180	6	40	37
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	120	15	40	25
$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	120	20	45	24
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	130	10	30	20
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{TiCl}_4$	120	30	35	15
TiCl_4	60	10		
ZrCl_4	120	30	44	10
HBF_4	60	33		

* ca. 0,6 m ätherische Lösung.

** gaschromatographisch bestimmt.

Andere Lewissäuren dagegen wie z.B. BCl_3 , BBr_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CCl}_3)_3$, $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ oder $\text{Al}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_3$ sind als Katalysatoren ungeeignet, da sie lediglich die Zersetzung des Diazomethans zu Polymethylen katalysieren. Wie schon früher angedeutet, scheint sich eine Entscheidung über die Brauchbarkeit eines Katalysators nach dem UV-spektroskopischen Verhalten der Ketonvorbande im System Keton + Katalysator treffen zu lassen.

Die Methode ist jedoch nicht auf die einfachen Cycloalkanone beschränkt, sie läßt sich auf Terpenketone, z.B. p-Menthon, anwenden. Trans- β -Dekalon liefert in einer Ausbeute von ca. 50% das bicyclische Homologe. Die Reaktion ist auch auf offenkettige Ketone übertragbar. So kann man z.B. aus dem Methyl-n-hexylketon als Hauptprodukte das Methylheptyl- und Methyl-octylketon erhalten.

Die Durchführung der Reaktion ist sehr einfach: Zur Lösung des Ketons in Äther wird eine geringe Menge Katalysator gegeben und unter Rühren und Eiskühlung ätherische Diazomethanlösung zugetropft. Durch Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung oder Salzsäure läßt sich der Katalysator leicht entfernen. Das nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Ketongemisch wird entweder gaschromatographisch oder in größerem Maßstab durch fraktionierte Destillation getrennt. Die Charakterisierung der erhaltenen Ketone erfolgte durch Analyse, sowie auf gaschromatographischem Wege und über die 2,4-Dinitrophenylhydrazone.

Die allgemeine Anwendung dieser Reaktion wurde bereits vor längerer Zeit zum Patent angemeldet.