

KATALYSIERTE HOMOLOGISIERUNG CYCLOALIPHATISCHER KETONE

MIT DIAZOÄTHAN

Eugen Müller, Martin Bauer und Wolfgang Rundel

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 8 February 1961)

VOR kurzem haben wir in dieser Zeitschrift¹ über die katalysierte Homologisierung cycloaliphatischer Ketone mit Diazomethan berichtet. Im folgenden teilen wir Ergebnisse mit, die wir bei der Durchführung der gleichen Reaktion, aber mittels Diazoäthan, unter Bildung α -methyl-verzweigter Homoketone erhalten haben.

Die Umsetzung von Ketonen mit Diazoäthan ist schon länger bekannt. Giraitis und Bullock² sowie Adamson und Kenner³ erhielten aus einigen aliphatischen Ketonen und aus Cyclohexanon sowohl nach der "ex situ" - wie der "in situ" - Methode die methyl-verzweigten Homoketone. Eine Übertragung dieser Reaktion auf höhergliedrige Ringketone wie z.B. das Cyclooctanon gelang den Autoren jedoch nicht.

Zur Prüfung unserer Methode setzten wir zunächst das Cycloheptanon unter $AlCl_3$ -Katalyse mit Diazoäthan um. Man erhält sehr glatt und einfach

¹ E.Müller, M.Bauer und W.Lundel, Tetrahedron Letters No.13, 30 (1960).

² A.P.Giraitis und J.L.Bullock J.Amer.Chem.Soc. 59, 951 (1937); auch E.Mosettig und A.Burger, Ibid. 52, 3456 (1930) erwähnen den möglichen Einsatz von Diazoäthan unter Methanolkatalyse

³ D.W. Adamson und J. Kenner, J.Chem.Soc. 181 (1939)

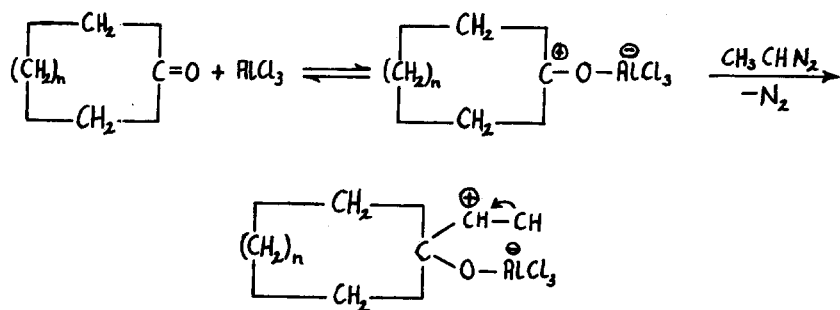
das α -Methyl-cyclooctanon in einer Ausbeute bis zu 82%, bezogen auf das eingesetzte Ausgangsketon. Dieses gute Ergebnis veranlasste uns, nunmehr weitere cycloaliphatische Ketone mit 8-14 Ringgliedern dieser Homologisierung zu unterziehen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse kurz zusammengestellt:

| Ausgangs- keton | mMol Keton/ mMol CH_3CHN_2 | Ausbeute an methyl-verzweigtem Homoketon in % | |
|--------------------|---|--|-------------|
| | | gaschromatographisch | destillativ |
| C ₇ | 50/90 | 82 | |
| C ₈ | 50/180 | 57 | 57 |
| C ₉ | 50/100 | 72 | |
| C ₁₀ | 50/100 | 57 | |
| C ₁₁ | 50/100 | 63 | |
| C ₁₂ | 50/100 | 66 | |
| C ₁₃ | 50/100 | 60 | |
| | 200/380 | | 55 |
| C ₁₄ | 20.4/40 | 63 | |

Als Katalysator hat sich wiederum Aluminiumchlorid bewährt, während Bortrifluoridätherat unwirksam ist.

Die Ausbeuten liegen hier zwischen 57 und 82%, sind also deutlich höher als bei der analogen Reaktion mit Diazomethan. Dies lässt sich auf eine induktive, stabilisierende Wirkung der Methylgruppe auf das bei der Umlagerung auftretende Carbeniumion zurückführen.



Ein weiterer Faktor ist schliesslich in einem sterischen Einfluss der Methylgruppe auf die Weiterreaktion des methylverzweigten Homoketons zu suchen, denn die Ausbeuten an höheren Homologisierungsprodukten sind sehr gering, d.h. das methylverzweigte Keton zeigt eine viel geringere Reaktionsbereitschaft als das noch vorhandene Ausgangsketon. Für diese Annahme sprechen auch Versuche über die katalysierte Homologisierung α -methylverzweigter Ketone mittels Diazomethan. So erhält man ausgehend vom α -Methylcyclononanon mit Diazomethan etwa 28 % α -Methylcyclodecanon⁴ gegen 42-45% beim unverzweigten C₉-Keton, und vom α -Methyl-cyclotetradecanon das α -Methyl-cyclopentadecanon nur in Ausbeuten von etwa 20-22 % gegenüber 28.5% Cyclopentadecanon aus Cyclotetradecanon. Berücksichtigt man den statistischen Effekt bei dieser Homologisierung, d.h. dass im Falle der unverzweigten Ringketone der Umlagerungsreaktion zwei gleichartige -CH₂-Reste zur Verfügung stehen, beim α -methyl-verzweigten dagegen nur ein -CH₂-Rest neben einem -CH(CH₃)-Rest, so sind die Ausbeuten doch noch als recht gut anzusehen.

Ob ein Effekt der Ringgrösse hinzukommt, lässt sich noch nicht entscheiden.

⁴ Vermutlich enthält diese Substanz noch etwas β -Methyl-cyclodecanon.

Bei den bisher durchgeführten Versuchen dieser Art haben wir nur wenig β -methylverzweigtes Homoketon⁵ auffinden können, eine Reaktion, die beim α -Methyl-C₁₄-Ringketon zum natürlichen inaktiven Moschus führt. Eine α -ständige Methylgruppe drängt offensichtlich die Umlagerungsreaktion weitgehend in die Richtung zur Wanderung des unsubstituierten -CH₂-Restes.^{3,6}

Die neuen α -methylverzweigten Homoketone wurden z.T. gaschromatographisch, z.T. destillativ getrennt und untersucht. Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen und 2,4-Dinitrophenylhydrazone sowie I.R.-Spektren bestätigen die Richtigkeit der obigen Angaben.

Auch ungesättigte cycloaliphatische Ketone, wie das Δ^4 -Cholestenon-3 lassen sich katalytisch mit Diazoäthan homologisieren, wobei sich nach unseren bisherigen Befunden der Äthylidenrest zwischen die Carbonylgruppe und die Doppelbindung einschleibt. Die Reaktion ist auch auf aliphatische Ketocarbonsäureester wie z.B. Lävulinsäureester anwendbar, eine Reaktion, die sich übrigens auch mit Diazomethan ausführen lässt.

Abschliessend sei noch erwähnt, dass sich auch Diazoessigester in die katalytische Homologisierungsreaktion einsetzen lässt. Die Einzelheiten dieser und der oben beschriebenen Reaktionen veröffentlichen wir an anderer Stelle.

Die Durchführung der Reaktion geschieht in der gleichen Weise wie sie beim Diazomethan beschrieben wurde.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁵ Über die Natriumhydrogensulfitverbindung.

⁶ C.D. Gutsche, J.Amer.Chem.Soc. 71, 3513 (1949).

⁷ W.S. Johnson, M. Neeman und S.P. Birkeland, Tetrahedron Letters No.5, 1 (1960) berichten über eine gleichartige Homologisierung mit Diazomethan.