

DARSTELLUNG VON 1-METHYL-5-ISOPROPYL-CYCLOHEPTANON-(2) UND
1-METHYL-5-ISOPROPYL-CYCLOHEPTANON-(4) MIT DIAZOALKANEN UNTER KATALYSE

Eu. Müller, W. Lürken und M. Bauer

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 12 June 1962)

IN früheren Arbeiten über die Umsetzung von Ketonen mit aliphatischen Diazo-
verbindungen^{1,2} wurde gefunden, dass bei Verwendung von Lewisäuren wie z.B.
Aluminiumchlorid als Katalysator unter den Reaktionsprodukten nur die Homo-
verbindungen, aber keine Epoxide auftreten. Ähnliche Erfahrungen machten
auch House und Mitarbeiter.³ Damit unterscheidet sich die mit Lewisäuren
katalysierte "ex situ"-Methode charakteristisch von der "in situ"-
Methode^{4,5,6,7} sowie vom Arbeiten mit freiem Diazomethan unter Methanol-
Katalyse^{7,8} und wird mit Vorteil dann angewandt, wenn man Ketone in ihre
höheren Homologen umwandeln will.

Die im folgenden mitgeteilten Beispiele sollen die Anwendbarkeit auch
höherer Diazoalkane für diese neue Reaktion zeigen. Aus 1-Isopropyl-cyclo-
hexanon-(4) (I) erhält man mit Diazomethan das 1-Methyl-5-isopropyl-cyclo-
heptanon-(2) (II) und aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (III) mit Diazoisobutan

¹ Eu. Müller, M. Bauer und W. Rundel, Z. Naturf. **15b**, 268 (1960);
Eu. Müller, M. Bauer und W. Rundel, Tetrahedron Letters No.13, 30 (1960).

² Eu. Müller und M. Bauer, Liebigs Ann. **654**, 92 (1962).

³ H.O. House, E.J. Grubbs und W.F. Gannon, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4099
(1960).

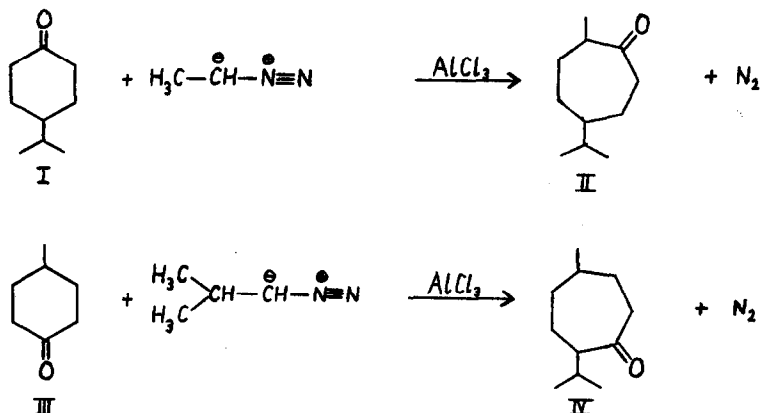
⁴ DRP 579 309 (1933), Schering-Kahlbaum AG., Erf.: H. Meerwein.

⁵ E.P. Kohler und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1057 (1939).

⁶ C.D. Gutsche, Organic Reactions VIII, 364 (1954).

⁷ D.W. Adamson und J. Kenner, J. Chem. Soc. 181 (1939).

⁸ E. Mosettig und A. Burger, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 3456 (1930).

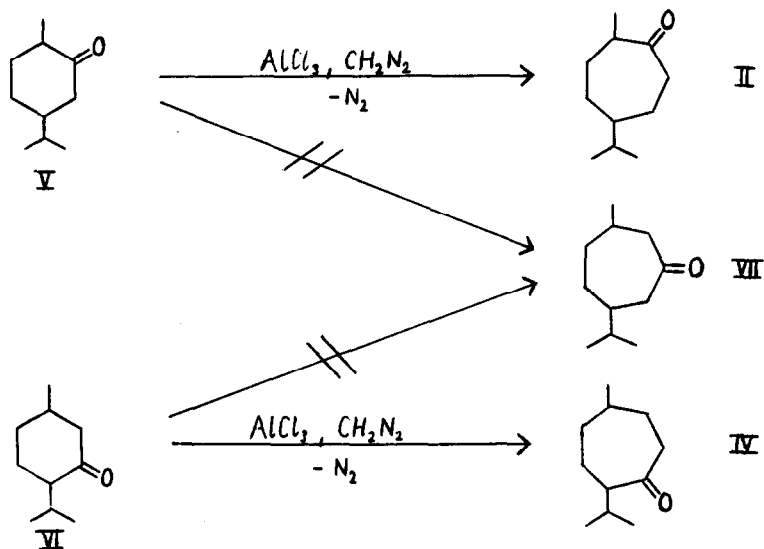


das 1-Methyl-5-isopropyl-cycloheptanon-(4) (IV).

Zur Synthese der Verbindung II lassen wir auf 1-Isopropyl-cyclohexanon-(4) (I) ätherische Diazoäthanlösung unter Zusatz katalytischer Mengen Aluminiumchlorid bei 0°C einwirken. Man erhält II in 45%iger Ausbeute (gaschromatographisch bestimmt). Die isolierte Substanz hat einen $K_{p_{10}}$ von 98 bis 102° und ergibt ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 121°.

Zur Synthese von IV setzen wir in gleicher Weise 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (III) mit Diazoisobutan um und erhalten nach destillativer Aufarbeitung die Substanz IV in 46%iger Ausbeute, $K_{p_{10}}$ 96 bis 99°. Schmp. des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons 108.5°C.

Die Substanzen II und IV entstehen auch in 33%iger Ausbeute (gaschromatographisch bestimmt) bei der Homologisierung von Carvomenthon (V) und von Menthon (VI), mit Diazomethan unter AlCl₃-Katalyse. Die präparative Trennung der Reaktionsprodukte ist aber in diesem Fall schwieriger und infolge Zersetzung bei der langwierigen Feindestillation verlustreich. Die so gewonnenen Produkte stimmen mit den auf dem oben beschriebenen Weg dargestellten Verbindungen in I.R.-Spektren, gaschromatographischen Retentionszeiten, Analysen, 2,4-Dinitro-phenylhydrazonen und Siedepunkten überein. Bei der Homologisierung mit Diazomethan wird hier die Methylengruppe des



Diazomethans zwischen Ketogruppe und benachbarte Methylengruppe eingeschoben. Dies deutet auf eine sterische Behinderung durch die Methyl- bzw. Isopropylgruppe hin, ein Effekt, der im Einklang mit unseren früheren Erfahrungen⁹ steht und über den an anderer Stelle berichtet wird. Die Verbindung VII wurde unter den Reaktionsprodukten nicht gefunden.

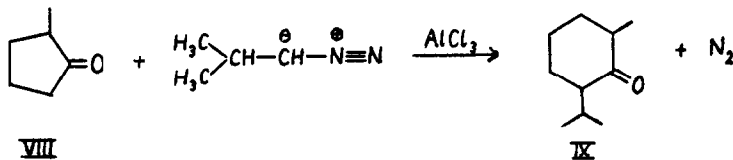
Die Verbindungen II und IV wurden bereits von Dutta¹⁰ durch umständliche Ringschlussreaktionen dargestellt. Neuerdings erhielten Jacob und Dev¹¹ bei der Ringerweiterung von Carvomenthon (V) nach der "in situ"-Methode neben einem Epoxid ein Gemisch der Ketone II und VII. Das gleiche Gemisch erhielten sie auch bei der Tiffeneau-Umlagerung von 1-Methyl-4-isopropyl-2-aminomethyl-cyclohexanol-(2), führten aber in beiden Fällen keine Trennung dieses Gemisches durch.

⁹ Eu. Müller, M. Bauer und W. Rundel, Tetrahedron Letters 136 (1961).

¹⁰ P.C. Dutta, J. Indian Chem. Soc. **33**, 885 (1956).

¹¹ T.M. Jacob und Sukh Dev, J. Indian Chem. Soc. **38**, 674 (1961).

In Analogie zu der umstehend beschriebenen Methode lässt sich 1-Methyl-cyclopentanon-(2) (VIII) mit Diazoisobutan unter AlCl_3 -Katalyse umsetzen unter Bildung eines angenehm pfefferminzartig riechenden Produktes vom $Kp_{760} 200^\circ$, dem wir auf Grund unserer Erfahrungen sowie der Analyse und des NMR-Spektrums die Formel eines 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexanon-(2) (IX) zuschreiben. Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der AlCl_3 -kataly-



sierten Homologisierung gab kürzlich Enzell¹² bei der Synthese des Widdrols. Wir selbst werden in Kürze über einige weitere Synthesen ähnlicher Art berichten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten.

¹² C. Enzell, Tetrahedron Letters 185 (1962).