

KATALYSIERTE HOMOLOGISIERUNG VON CYCLOALKANONEN

MIT PHENYLDIAZOMETHAN

Eugen Müller und Rolf Heischkeil

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 12 June, 1962)

IN Fortsetzung unserer Arbeiten über die Homologisierung von cycloaliphatischen Ketonen¹ mit Diazoalkanen, versuchten wir, diese Umsetzungen auf das Phenyldiazomethan zu übertragen. Dabei zeigte sich jedoch, daß Äther als Lösungsmittel in Verbindung mit dem Katalysator Aluminiumchlorid wegen unerwünschter Nebenreaktionen ungeeignet ist. Bei der Anwendung von Petroläther dagegen können diese unterdrückt und die Ausbeuten an Homo-Phenylcycloalkanonen erheblich gesteigert werden. Schon ein geringer stöchiometrischer Überschuß an Phenyldiazomethan führt darüber hinaus zu den in α, α' -Stellung bis-phenylierten homologen Ringketonen.

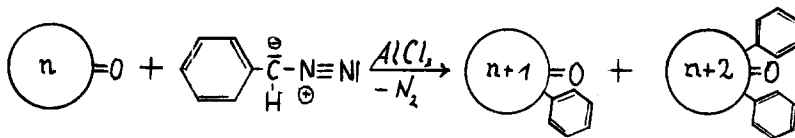
Die Umsetzungen des Phenyldiazomethans mit den Cycloalkanonen erfolgt bei 0° unter Zugabe katalytischer Mengen von Aluminiumchlorid. Zur Trennung des Reaktionsgemisches genügt nach üblicher Aufarbeitung eine mehrmalige fraktionierte Hochvakuumdestillation.

¹Eu. Müller, Martin Bauer und Wolfgang Rundel, Zeitschr. f. f. Naturforsch. 15b, 268 (1960)

Eu. Müller und Martin Bauer, Liebigs Ann. Chem. (im Druck)

Eu. Müller, Martin Bauer und Wolfgang Rundel, Tetrahedron Letters 4, 136 (1961)

Die Reaktion verläuft nach dem allgemeinen Schema²:



wobei n die Anzahl der Ringglieder bedeutet.

Während die mit Methanol katalysierte Umsetzung von Cyclohexanon mit Phenylidiazomethan noch α -Phenylcycloheptanon in 70 %iger Ausbeute liefert³, versagt nach eigenen Versuchen diese Methode beim Übergang zu den mittleren und höheren Ringketonen. Dagegen lassen sich mit unserer Aluminiumchloridkatalyse gerade in diesem bisher schwer zugänglichen Gebiet gute Ausbeuten erzielen. Die nachstehende Tabelle zeigt die Ausbeuten an α -Phenylsubstituierten Cycloalkanonen $\text{Cyclo}(n)\text{-C(=O)-C}_6\text{H}_5$ in Abhängigkeit von der Ringgröße sowie die Schmelzpunkte für die α,α' -Diphenylcycloalane $\text{Cyclo}(n)\text{-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5$.

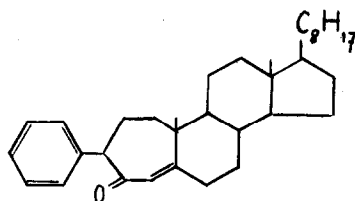
Die Ausbeuten an zusätzlich entstehenden α,α' -Diphenylketonen liegen zwischen 6 und 10 %. Diese Ketone können auch durch gesonderte katalysierte Benzalierung gewonnen werden. Analytische Daten, Dinitrophenylhydrazone und IR-Spektren stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

²Zum Reaktionsmechanismus vgl. Eu.Müller und Martin Bauer, Liebigs Ann.Chem. (im Druck)

³D.Gutsche, J.Am.Soc. 71, 3513 (1949)
zu Arbeiten mit Phenylidiazomethan vgl. auch B. Eistert, Zeitschr.f.Naturforsch. 17b, 202 (1962)

α -Phenyl-cyclanone	Sdp.(0,01 Torr)	Schmp.	Ausbeute %	α, α' -Diphenyl-cyclanone Schmp.
n = 7	95		60	
8	115		41	118
9	106		40	110
10	125	30	35	107
11	120		34	102
12	132	67	46	114
13	145	73	50	159
14				128

Weiterhin haben wir auch Steroidketone, zunächst das 4-Cholestenon-(3) unter Aluminiumchloridkatalyse mit Phenyldiazomethan umgesetzt; die erhaltene Verbindung, das A-Homo-3-phenyl-cholesten-(4a)-on-(4) zeigt einen Schmp. von 177° . Die analytischen und IR-spektroskopischen Daten entsprechen der angenommenen Konstitution.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.