

DIE ALUMINIUMCHLORID-KATALYSIERTE UMSETZUNG VON ALDEHYDEN MIT DIAZOALKANEN

Eugen Müller und Rolf Heischkeil

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 5 August 1964)

IM Anschluß an die Arbeiten über Aluminiumchlorid-katalysierte Ring-erweiterungen von Cycloalkanonen von E. Müller und Mitarbb. (1) wurde untersucht, in welchem Umfange das beschriebene Verfahren bei der Überführung von Aldehyden in Ketone von Nutzen sein könnte.

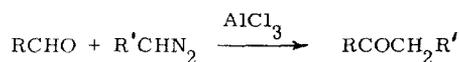
Im allgemeinen reagiert Diazomethan mit Aldehyden zu einem Gemisch des entsprechenden Methylketons und eines 1,2-Epoxydes (2). Diazoäthan und Diazopropan dagegen geben mit aliphatischen (3) und aromatischen Aldehyden fast ausschließlich Ketone. Aromatische Aldehyde mit elektronenabziehenden Substituenten am Ring, wie z. B. o-Nitrobenzaldehyd, setzen sich in kurzer Zeit fast vollständig im wesentlichen zu Epoxyden um (4), dagegen müssen die Reaktionen von aromatischen Aldehyden mit elektronenabgebenden Substituenten (p-Methoxybenzaldehyd, p-Toluolaldehyd) mit Methanol katalysiert werden (5). Nicht-katalysierte Umsetzungen mit aliphatischen Aldehyden führen z. T. erst nach mehrtägigen Reaktionszeiten zu den betreffenden Ketonen (6, 7).

Der Gedanke, Aldehyd-Diazoalkan-Reaktionen mit Aluminiumchlorid zu katalysieren, war naheliegend, weil sich zum einen gezeigt hatte, daß bei der katalysierten Ketonhomologisierung praktisch keine Epoxyde auftreten, zum andern erschien es möglich, Umsetzungen, die bei den hochaktiven Diazoalkanen bereits eine Methanolkatalyse erfordern,

damit auch auf das wesentlich reaktionsträgere Phenyldiazomethan zu übertragen. Auf Grund dieser Überlegungen haben wir die in der Tabelle aufgeführten Aldehyde unter Aluminiumchlorid-Katalyse in Petroläther-Äther-Gemischen als Lösungsmittel zu Methyl- bzw. Benzylketonen umgesetzt. Gearbeitet wurde dabei mit einem Molverhältnis: Diazoverbindung/Keton wie 60/50. Diese Methode dürfte zur bequemen Darstellung bestimmter Benzylketone bzw. substituierter Desoxybenzoine in vielen Fällen von Brauchbarkeit sein.

TABELLE

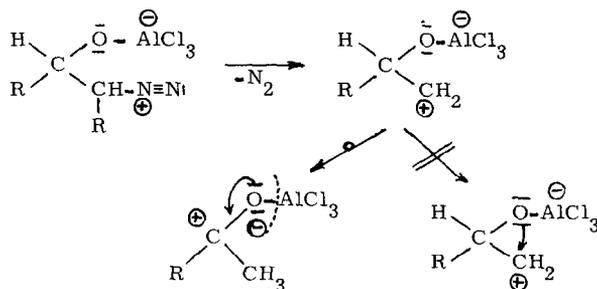
Methylketone durch katalysierte Homologisierung von Aldehyden



Aldehyd R =	Diazoverbindung R' =	% Keton	RCOCH ₂ R'
CH ₃	C ₆ H ₅	60	
C ₆ H ₅	H	45 ⁺⁾	
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	68	
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	40	
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	40	
p-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	40	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	51	
γ-C ₅ H ₄ N	C ₆ H ₅	50	

^{+) + 15% C₆H₅CH₂COCH₃; das Ketongemisch wurde gaschromatographisch mit Hilfe authentischer Vergleichssubstanzen bestimmt. Die übrigen Ansätze wurden präparativ in üblicher Weise aufgearbeitet.}

Epoxyde konnten wir keine isolieren; Im Reaktionsablauf



ist der Ringschluß zum Epoxyd erschwert, da der an die Lewisäure gebundene Sauerstoff wesentlich weniger nucleophil ist als ein ungebundener "Alkoholat"-Sauerstoff, wie er bei der nicht-katalysierten oder schwach-katalysierten Reaktion auftritt (8).

Literatur:

- (1) E. Müller und M. Bauer, Liebigs Ann. Chem. 654, 92 (1962);
E. Müller und R. Heischkeil, Tetrahedron Letters 22, 1023 (1962);
R. Heischkeil, Angew. Chem. 75, 728 (1963).
- (2) C. D. Gutsche, Org. Reactions, Vol. 8, 404 (1954).
- (3) R. F. Smith, J. org. Chemistry 25, 453 (1960).
- (4) E. Mosettig und K. Czadek, Mh. Chem. 57, 291 (1931);
F. Arndt und W. Partale, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 446 (1927);
F. Arndt, B. Eistert und W. Partale, Ber. dtsh. chem. Ges. 61,
1107 (1928).
- (5) C. R. Warner, E. J. Walsh und R. F. Smith, J. chem. Soc. (London),
1232 (1962).
- (6) E. Buchner und M. Curtius, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2371 (1885).

- (7) F. Schlotterbeck, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 479 (1907).
- (8) E. Müller, vorgetragen am 13. 7. 1960 bei der BASF-Ludwigs-
hafen;
M. Bauer, Dissertation Tübingen, 1962.