

ÜBER EINE NEUE SYNTHESE CYCLISCHER KETONE BEI DER STÖCHIOMETRISCHEN
HYDROCARBOXYLIERUNG VON 1.5-DIENEN MIT NICKELTETRACARBONYL

Bernhard Fell, Wolfgang Seide und Friedrich Asinger
Institut für Technische Chemie, Technische Hochschule Aachen

(Received in Germany 8 November 1967)

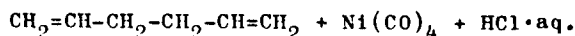
Bei Carbonylierungsreaktionen von substituierten Olefinen und Dienen mit isolierten Doppelbindungen beobachtet man häufig die Bildung von cyclischen Ketonen. Bertrand und Mitarbb.¹⁾ stellten durch Reaktion von Pentadien-(1.4) mit Kobaltcarbonylwasserstoff, dargestellt durch Einwirkung von wäßriger Phosphorsäure auf Kalium-kobalttetracarbonyl, in 22-proz. Ausbeute 2-Methylcyclopentanon neben Spuren an Cyclohexanon dar.

Cassar und Chiusoli²⁾ erhielten bei der Umsetzung von Hexadien-(2.5)-säure-(1)-chlorid mit Acetylen und Nickelcarbonyl in Aceton als Lösungsmittel Derivate von ungesättigten 5-Ringketonen.

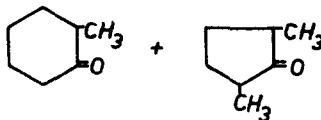
Brewis und Hughes³⁾ konnten bei 180°C und einem extrem hohen Kohlenoxidruck (1000 atm) mit Hilfe von Di-jodo-bis-(triphenylphosphin)-palladium(II) als Katalysator Pentadien-(1.4), Hexadien-(1.5) und Heptadien-(1.6) mit geringen Ausbeuten (maximal 16 %) zu ungesättigten cyclischen Ketonen umsetzen. Aus Cyclooctadien-(1.5) konnte unter diesen Bedingungen mit 40 - 50-proz. Ausbeute Bicyclo-[3.3.1]-non-2-en-9-on erhalten werden.

Schließlich sei auch noch auf die Arbeiten von Heck⁴⁾ über die Reaktionen des 5-Hexenylkobalttetracarbonyls - erhalten durch Umsetzung von Hexen-(5)-säure-(1)-chlorid mit Natrium-kobalttetracarbonyl - zu ungesättigten und gesättigten 5- und 6-Ringketonen hingewiesen.

Wir fanden nun bei Untersuchungen über die sog. stöchiometrische Hydrocarbonylierung von stellungsisomeren Dienen, daß 1.5-Diene bei der Reaktion mit Nickel-tetracarbonyl und verdünnter Salzsäure statt der erwarteten Mono- und Dicarbonsäuren in einer überraschend leicht verlaufenden Reaktion (Normaldruck, 50-60°C) mit hoher Ausbeute gesättigte 5- und 6-Ringketone ergeben. Aus Hexadien-(1.5) erhält man gemäß der Reaktionsgleichung

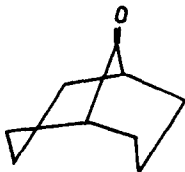


(in Aceton)



mit 70-proz. Ausbeute ein Gemisch aus 65 % cis-trans-2,5-Dimethylcyclopentanon und 35 % 2-Methylcyclohexanon. Der Umsatz an Hexadien-(1,5) ist quantitativ. Neben den cyclischen Ketonen werden noch etwa 10 Gew.-% eines höher siedenden Neutralöls und etwa 5 Gew.-% Carbonsäuren erhalten. Die Identifizierung der durch rektifizierende Destillation getrennten Ketone erfolgte durch Vergleich der physikalischen Daten sowie der gaschromatographischen Retentionszeiten der Ketone mit den entsprechenden Werten authentischer Proben (Fluka AG., Buchs/Schweiz).

In ähnlicher Weise wie Hexadien-(1,5) konnte auch Cyclooctadien-(1,5) mit 60-proz. Ausbeute zu dem bicyclischen Keton Bicyclo-[3.3.1]-nonanon-(9) umgesetzt werden



Die gaschromatographische Analyse des durch Destillation isolierten Ketons zeigte neben geringen Mengen anderer Verunreinigungen etwa 6 % eines Nebenproduktes, das durch Hydrierung unter Normaldruck in der Schüttelente mit Pd auf A-Kohle als Katalysator in das Hauptprodukt übergeführt werden konnte. Es handelte sich hierbei also um das ungesättigte Keton. Nach Sublimation und Umkristallisieren des nachhydrierten Rohproduktes aus CH_3OH zeigte das reine Produkt den Schmelzpunkt von 153°C . Ein Mischschmelzpunkt mit authentischem Material zeigte keine Depression. Dies gilt auch für die Semicarbazone.

Die Vergleichssynthese⁵⁾ wurde ausgehend von Morpholinocyclohexen ausgeführt. Bei der katalytischen Hydrocarboxylierung von Hexadien-(1,5) mit Nickelcarbonyl bei hohen Temperaturen ($>250^\circ\text{C}$) und hohem Kohlenoxidruck (>250 atü) wurden hingegen hauptsächlich ungesättigte Mono- und gesättigte Dicarbonsäuren erhalten. Octadien-(1,7) ergab auch bei der stöchiometrischen Hydrocarboxylierung nur Carbonsäuren. Unter den Bedingungen der stöchiome-

trischen Hydrocarboxylierung mit Nickelcarbonyl als Katalysator und Kohlenmonoxidlieferant ist eine Doppelbindungsisomerisierung nicht möglich, so daß ausgehend von Octadien-(1.7) keine für eine Ringbildung günstige Lage der Doppelbindungen erreicht werden kann.

ARBEITSVORSCHRIFT

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (-20°C) werden 0,25 Mol Dien, 75 ml 20-proz. Salzsäure und 150 ml Aceton vorgelegt. Im Verlauf einer Stunde werden 40 ml (0.3 Mol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$, in 50 ml Aceton gelöst, zutropft. Die Badtemperatur beträgt $60-70^{\circ}\text{C}$ und wird während der ganzen Reaktionszeit (6 Stdn.) aufrechterhalten. Nach Beendigung der Reaktion werden noch vorhandenes Nickel-tetracarbonyl und ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Anschließend wird das carbonylfreie Reaktionsgemisch mehrmals mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte werden mit verd. Natronlauge behandelt, um die gebildeten Carbonsäuren abzutrennen. Die zurückbleibende Pentanlösung wird über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und die gebildeten Ketone durch rektifizierende Destillation isoliert.

2.5-Dimethylcyclopentanon

Ausbeute 12,7 g (45 % d.Th.), Sdp. $147^{\circ}\text{C}/750$ mm; n_D^{20} 1.4319

Lit.⁶⁾ Sdp. $147^{\circ}\text{C}/744$ mm; $n_D^{17.5}$ 1.4310

Semicarbazon Schmp. $179.5-181^{\circ}\text{C}$; Lit.⁷⁾ 171°C

2-Methylcyclohexanon

Ausbeute 6,8 g (24 % d.Th.), Sdp. $164^{\circ}\text{C}/750$ mm; n_D^{20} 1.4499

Lit.⁸⁾ Sdp. $165^{\circ}\text{C}/757$ mm; n_D^{20} 1.4493

Die Analyse eines Gemisches der beiden isomeren cyclischen Ketone lieferte folgende Werte

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112.2) Ber. C 74.9 H 10.78

Gef. 74.5 10.04

MG 112.3 (Benzol)

Bicyclo-[3.3.1]-nonanon-(9)

Ausbeute 20.7 g (60 % d.Th.); Schmp. 153°C ; Lit.⁵⁾ $155-158.5^{\circ}\text{C}$

Semicarbazon Schmp. $204-205^{\circ}\text{C}$; Lit.⁵⁾ Schmp. $202.5-203.2^{\circ}\text{C}$

Das Produkt wird nach der Reaktion hydriert (Normaldruck, 20°C , Pd auf A-Kohle), um einen evtl. vorhandenen Anteil an ungesättigtem Keton in die gesättigte Verbindung überzuführen. Die Reinigung erfolgt durch Sublimieren ($80^{\circ}\text{C}/12$ mm) und Umfällen in tiefgekühltem Methanol.

LITERATUR

- 1) J.A. Bertrand, C.I. Aldridge, St. Husebye und H.B. Jonassen, J. org. Chemistry 29, 790-92 (1964).
- 2) L. Cassar und G.P. Chiusoli, Tetrahedron Letters 1966, 2805.
- 3) S. Brewis und P.R. Hughes, Chem. Comm. 1966, 6.
- 4) R.F. Heck, Advances Organometallic Chem. 4, 243 (1966).
- 5) C.S. Foote und R.B. Woodward, Tetrahedron 20, 687 (1964).
- 6) A. Haller und R. Cornubert, Compt. rend. 179, 317 (1924).
- 7) S.R. Best und J.F. Thorpe, J. chem. Soc. (London), 95, 705 (1909).
- 8) F. Eisenlohr, Fortschr. Chem., Physik, physik.Chem. 18, 563;
C. 1926 I, 75.
- 9) P. Sabatier und A. Mailhe, Annales de Chimie et de Physique [8] 10, 551.