琉球大学学術リポジトリ

Reduktion von α β-Ungesattigten Ketonen 2. Clemmensen-Reduktion von α β-Ungesattigten Ketonen.

メタデータ	言語:
	出版者: 琉球大学理工学部
	公開日: 2012-02-22
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: Yogi, Seiichi
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23428

Reduktion von $\alpha\beta$-Ungesättigten Ketonen II.

Clemmensen-Reduktion von $\alpha\beta$-Ungesättigten Ketonen.

Seiichi YOGI *

Versuche zur Reduktion von Mesityloxyd, 3-Methyl-4-phenyl-3-buten-2-on, 4-Phenyl-3-buten-2-on, 1-Phenyl-1-penten-3-on, Benzylidenacetophenon, Benzalpinakolin, 2-Cyclopentylidencyclopentanon, 2-Benzylidencyclopentanon, 2-Cyclohexylidencyclohexanon, 2-Benzylidencyclohexanon, Dibenzylidenaceton, 2, 5-Dibenzylidencyclopentanon und 2, 6-Dibenzylidencyclohexanon werden beschrieben. Der diesen Reduktionsreaktionen zugründe liegende Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

Es ist bereits von B. R. Davis und P. D. Woodgate[1] über diesen Arbeiten berichtet worden, dass der Cyclopropanolring durch die Clemmensen Reduktion von $\alpha\beta$-ungesättigten Keton dargestellt wurde.
Dessen Mechanismus wurde infolge des Reaktionsproduktes verschiedenen Ketons und IR-Spektrus von dem Versucher geprüft.

Diskussion des Mechanismus

$\alpha\beta$-ungesättigtenes Keton, welches mit dem Zinkamalgum reduktiert wurde, wird durch Gaschromatographie quantitativ analysiert. Die Resultat dieser Analyse liegt auf der ersten Tafel.

---

† Eingegangen am 31, Oct. 1969

* Chemie Department, Universitat von den Ryukyus

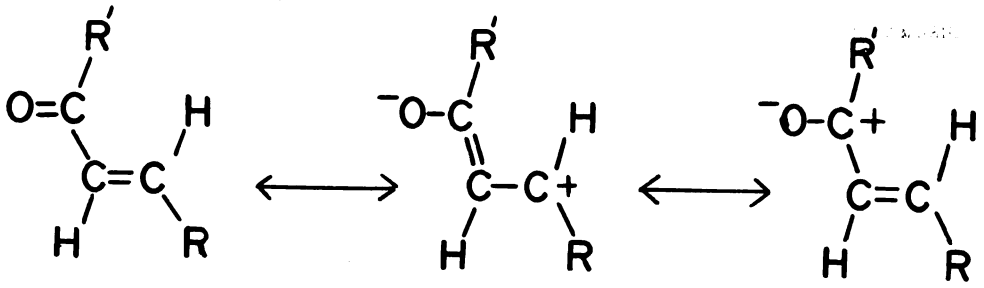
Tafel 1. Ausbeute von Reduktionsprodukt.

$\alpha\beta$-ungesättigten keton	Keton	Kohlenwasserstof			Dimer
	a	※ b	a'+b'	a+b+a'+b'	
(1) Mesityloxyd	13	69	1	83	17
(2) 3-Metyl-4-phenyl-3-buten-2-on	21	41	22	84	16
(3) 4-Phenyl-3-buten-2-on	27	18	5	50	50
(4) 1-Phenyl-1-penten-3-on	28	12	7	47	53
(5) Benzylidenacetophenon	80	—	—	80	20
(6) Benzalpinakolin	—	—	—	—	100
(7) 2-Cyclopentyliden-cyclopentanon	5	5	20	30	70
(8) 2-Benzyliden-cyclopentanon	23	9	20	52	48
(9) 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon	40	—	50	90	10
(10) 2-Benzylidencyclo-hexanon	81	—	19	100	—
(11) Dibenzylidenaceton	100	—	—	100	—
(12) 2,5-Dibenzyliden-cyclopentanon	100	—	—	100	—
(13) 2,6-Dibenzyliden-cyclohexanon	100	—	—	100	—

※ b : Umwandlungsprodukt.

Nach der Tafel macht es sich klar, dass $\alpha\beta$, $\alpha'\beta'$-ungesättigtenes Keton kein Unwandlungsprodukt schuf, wie Benzylidencyclohexanon und wie Cyclohexylidencyclohexanon.

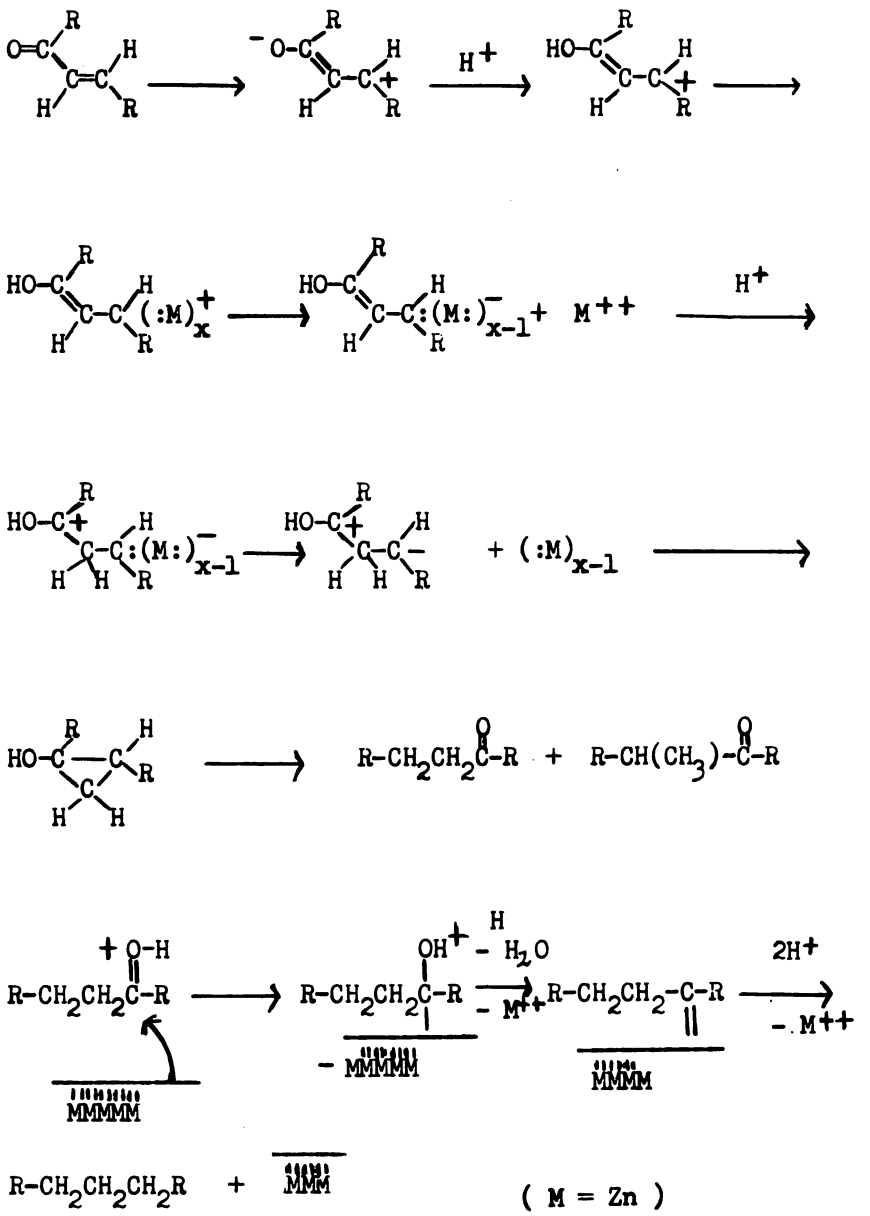
Diese Ketone begünstigen die Bildung von Resonanzstruktur (Ia) selten. In



(Ia) (Ib)

Cyclohexylidencyclohexanon nähert sich die Frequenz der Carbonylgruppe beinahe an dem Wert des gesättigten Ketons. (Cyclohexylidencyclohexanon 1710 cm,$^{-1}$ Benzylidencyclohexanon 1712 cm^{-1}) . Das begründet daraus, dass der Cyclohexanonring aus der Stuhlformenstruktur besteht. Dasselbe geht auch über Benzylidencyclohexanon.

Zur Reduktion wurden die ungesättigten Ketone (1—8) nach folgenden Schema zur Reaktion gebracht:



Wegen der sterischen Behinderung der t-Butylgruppe von Pinakolin, das bei der Reduktion des Mesityloxyd geschaffen wurde, findet die Clemmensen-Reduktion selten statt.

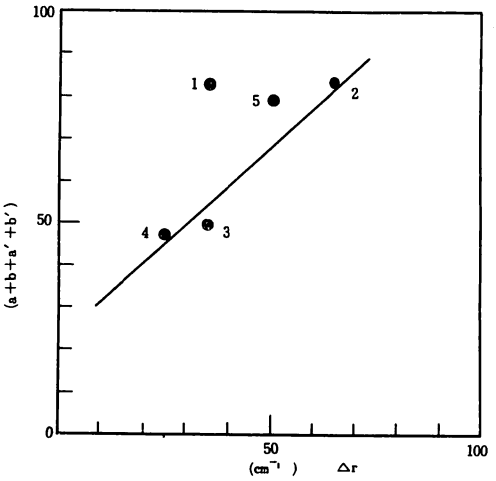
Es kommt von der Hyperkonjugation, dass das ungesättigte Keton (1) und (2) leichter den Cyclopropanolring bilden konnen. Die Daten in der zweiten Tafel macht es klar, dass die sterische Struktur nichts mit dem Darstellung

Tafel 2. Sterische Straktur von $\alpha\beta$-ungesättigten Ketonen.

Substanz	Durchlässigkeit γ C=O	γ C=C	$\Delta\gamma$	Sterische Straktur 2), 3)	
(1)	8	5	62	s-cis	
(2)	2	6	30	s-trans	
(3)	7	5	70	s-cis,	s-trans
(4)	31	33	65	s-cis,	s-trans
(5)	6	4	60	s-cis,	s-trans
(6)	2	4	60	s-cis,	s-trans
(7)	10	11	70	s-cis	
(8)	26	26	96	s-cis	
(9)	2	55	100	s-cis	
(10)	6	6	75	s-cis	
(11)	1	16	20	s-trans	
(12)	28	17	70	s-cis	
(13)	6	1	60	s-cis	

$\Delta\gamma = (\gamma C{=}O) - (\gamma C{=}C)$

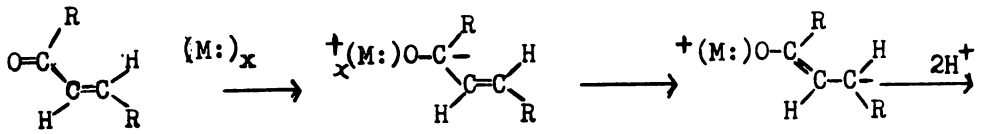
des Cyclopropanolrings hat. Nach der Abbild. 1 klart es sich, dass $\Delta\gamma$ über den ungesättigten Ketonen (1—5) je grösser wird, je leichter wird Cyclopropanol geschaffen. Zur Reduktion wurden die ungesättigten Ketone (9—13) nach dem folgenden Schema zur Reaktion gebracht:

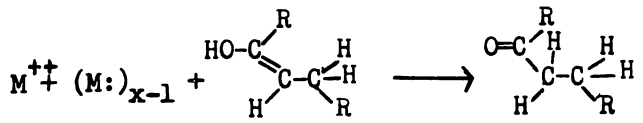


Abbild. 1 Δv und Ausbeute ven Cyclopropanolring

(1) Mesityloxyd. (2) 3 - Methyl -3 -on 3 - Methyl - 4 - 3 - buten - 2 -on. (3) 4 - Phenyl - 3 - buten - 2 - on. (4) 1 - Phenyl - 1 - pent -on. (5) Benn zyliden - a acetophenon.

Δ Y = (ungesattigten «c = O) gesa





Man kann wie daraus oben erwähnt folgern: was die Resonanzstruktur (Ia) geformt hat, soll zuerst den Cyclopropanolring bilden, und dann soll sich dessen Umwandelungsprodukt darstellen.

Bescheibung der Versuche

Das $\alpha\beta$-ungesättigte Keton wird nach Literaturangaben dargestellt. Mesityloxyd (1) : Ausb. 87%, Sdp. $_{200}$ 97 (im Gaschromatogramm nur ein Peak) (Lit[4] Sdp. $_{200}$ 97) .

3- Methyl-4-phenyl-3-buten-2-on (2) : Ausb. 40%, Schmp. 38-9 (Lit.[5] 38) .

4-Phenyl-3-buten-2-on (3) : Ausb. 70%, Sdp.$_8$ 128, Schmp. 42 (aus Methanol) (Lit.[6] Schmp. 42) .

1-Phenyl-1-penten-3-on (4) : Ausb. 80%, Schmp. 51-52 (Lit.[7] Schmp. 52)

Benzylidenacetophenon (5) : Ausb. 80%, Schmp. 55-56 (aus Benzol) (Lit.[8] Schmp. 55-57)

Benzalpinakolin (6) : Ausb. 90%, Schmp. 43 (aus Benzol) (Lit.[9] Schmp. 43)

2-Cyclopentylidencyclopentanon (7): In einer Lösung von 0.5g Natriumhydroxid in 30 ccm Ethanol rührte man allmählich bei Raumtemperatur 10.4g Cyclopentanon ein und hielt die Temperatur noch 17 Stdn. auf 10°. Die Reaktionsmischung verdünnte man mit Wasser, ätherte aus und fraktionierte das entstandene Cyclopentylidencyclopentanon; Ausb. 50%, (im Gaschromatogramm nur ein Piek) Sdp.$_{13}$ 117-119 (Lit.[10] Sdp.$_{13}$ 117-119)

2-Benzylidencyclopentanon (8) : Ausb. 50%, Sdp.$_4$ 128-30 Schmp. 68-9 (Lit.[11] Schmp. 68-9)

2-Cyclohexylidencyclohexanon (9) : Ausb. 60%, Sdp.$_{22}$ 149-50 (Lit.[12] Sdp.$_{22}$ 149-50)

2-Benzylidencyclohexanon (10) : Ausb. 45%, Sdp.$_5$ 140-45 Schmp. 54-55 (aus Benzol) (Lit. [13 Schmp. 56)

Dibenzylidenaceton (11) : Ausb. 70%, Schmp. 112 (Lit.[14] 112)

2,5-Dibenzylidencyclopentanon (12) : Ausb. 90%, Schmp. 189 (aus Benzol) (Lit.[15] Schmp. 189)

2,6-Dibenzylidencyclohexanon (13) : Ausb. 70%, Schmp. 117 (Lit.[16] 117)

Clemmensen-Reduktion: 0.15 mol $\alpha\beta$-ungesättigtes Keton in 70 ccm Äthanol wird mit 65g amalgamiertem Zink und 200 ccm verd. Salzsäure (1:1) unter Rückfluss 2 Stdn. erhizt. Das abgeschiedene öl wurde mit Äther extrahiert und der Extrakt wurde sofolt mit 30 ccm 10-proz. Natriumhydroxid-Lösung alkalisch gemacht. Die äther Phase wurde anschliessend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Washwassers gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destillierte.

4-Methyl-2-pentanon (1a) : Semicarbazon Schmp. 135[17]

3,3-Dimethyl-2-butanon (1b) : Semi. Schmp. 158[18]

3-Methyl-4-phenyl-2-butanon (2a) : Semi. Schmp. 114[19]

3-Phenyl-2-pentanon (2b) : Semi. Schmp. 191[20]

4-Phenyl-2-butanon (3a) : Semi. Schmp. 142[21]

3-Phenyl-2-butanon (3b) : Semi. Schmp. 158[22]

5-Phenyl-3-pentanon (4a) : Semi. Schmp. 80[23]

4-Phenyl-3-pentanon (4b) : Sdp.$_4$ 94-5, Semi. Schmp. 134-5) (Lit.[24] 134-5)

Benzalacetophenon (5a) : Semi. Schmp. 144[25]

2-Cyclopentylcyclopentanon (7a) : Sdp.$_2$ 82-3[26]

2-Benzylcyclopentanon (8a) : Semi. Schmp. 198-9[27]

2-Phenylcyclohexanon (8b) : Semi. Schmp. 190[28]

2-Cyclohexylcyclohexanon (9a) : Semi. Schmp. 176-7[29]

2-Benzylcyclohexanon (10a) : Sdp.$_{18}$ 165-7, Semi. Schmp. 165[30]

Dibenzalaceton (11a) :Oxim. Schmp. 92[31]

2,5-Dibenzylcyclopentanon (12a) : Sdp.$_2$ 167-8[32]

2,6-Dibenzylcyclohexanon (13a) : Schmp. 122-3, Semi. Schmp. 192-3[33]

1) B.R. Davis und P.D. Woodgate, J. Chem. Soc. **1966**, 2006.
2) O. Wintersteiner und M. Moore, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6193 (1956) .
3) E.A. Braude und C. J. Timmons, J. Chem. Soc., 3766 (1955) .
4) Wagner, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3215 (1949) .
5) M. Stiles und G.V. Hudson, ibil., **81** 628 (1959) . CA, 53 19948.
6) Drake und Allen, Org. Syntheses, Coll. Vol. **1** 77 (1941) .
7) J.D. Gettler und L.P. Hammett, J.Am. Chem. Soc., **65** 1824 (1943) .
8) Kohler und Chadwell, Org. Syntheses, Coll. Vol. I 78 (1941) .
9) Hill und Bramann, ibil., Coll. vol. I 81 (1941) .
10) CA, 63 9827e
11) CA, 50 12857h.
12) Charlesc. Price und Martin Knell, J. Am. Chem. Soc., **65** 2469 (1943) .
13) CA., 57 8565b.
14) Kohler und Chadwell, Org. Syntheses., Coll. Vol. I 78 (1941) .
15) CA, 50 12857h.
16) CA, 57 8565b.
17) Johnson und Hager, Org. Syntheses., Coll. Vol. I 351 (1941) .
18) Badertscher und Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **55** 1564 (1933) .
19) Colonge und Pichat, Bull. Soc. Chim. France., (5) **16** 177 (1949) ;
20) Suter und Weston, J. Am. Chem. Soc., **64** 534 (1942) .
21) Ramart-Lucas und Labaune, Ann. Chim., (10) **16** 295 (1931) .
22) Kumler, Strait und Alpen, J. Am. Chem. Soc., **72** 1463 (1950) .
23) Metayer, Ann. Chim. (12) **4** 201 (1949) .
24) J. Levy und P. Julien, Bull. soc. chim., **45** 941 (1929)
25) Adams, Kern und Shrider, Org. Syntheses. Coll. vol. I 161 (1941) .
26) CA, 515712a.
27) CA, 50 12857h.
28) Price und Karabinos, J. Am. Chem. Soc., **62** 1160 (1940) .
29) CA, 57 3309a.
30) Gilbert Stork, J. Am. Chem. Soc., **85** 207 (1963)
31) CA, 49 8180e.
32) CA, 50 11251f.
33) Gilbert Stork, A. Brizzolra, H. Landesman, J. Szmuszkovicz und R. Terrell, J. Am. Chem. Soc., **85** 207 (1963)