



Title	Reduktion von -Ungesättigten Ketonen 2. Clemmensen- Reduktion von -Ungesättigten Ketonen.
Author(s)	Yogi, Seiichi
Citation	琉球大学理工学部紀要. 理学編 = Bulletin of Science & Engineering Division, University of Ryukyus. Mathematics & natural sciences(13): 51-57
Issue Date	1970-06-30
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23428
Rights	

Reduktion von α β -Ungesättigten Ketonen II.

Clemmensen-Reduktion von α β -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, Dibenzylidenacetone, 2, 5-Dibenzylidencyclopentanon und 2, 6-Dibenzylidencyclohexanon werden beschrieben. Der diesen Reduktionsreaktionen zugrunde liegende Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

Es ist bereits von B. R. Davis und P. D. Woodgate¹⁾ über diesen Arbeiten berichtet worden, dass der Cyclopropanolring durch die Clemmensen Reduktion von α β -ungesättigten Keton dargestellt wurde.

Dessen Mechanismus wurde infolge des Reaktionsproduktes verschiedenen Ketons und IR-Spektrus von dem Versucher geprüft.

Diskussion des Mechanismus

α β -ungesättigtes Keton, welches mit dem Zinkamalgame reduziert wurde, wird durch Gaschromatographie quantitativ analysiert. Die Resultat dieser Analyse liegt auf der ersten Tafel.

† Eingegangen am 31., Oct. 1969

* Chemie Department, Universität von den Ryukyus

YOGI: Reduktion von $\alpha\beta$ -Ungesättigten Ketonen II.
Clemmensen-Reduktion von $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen.

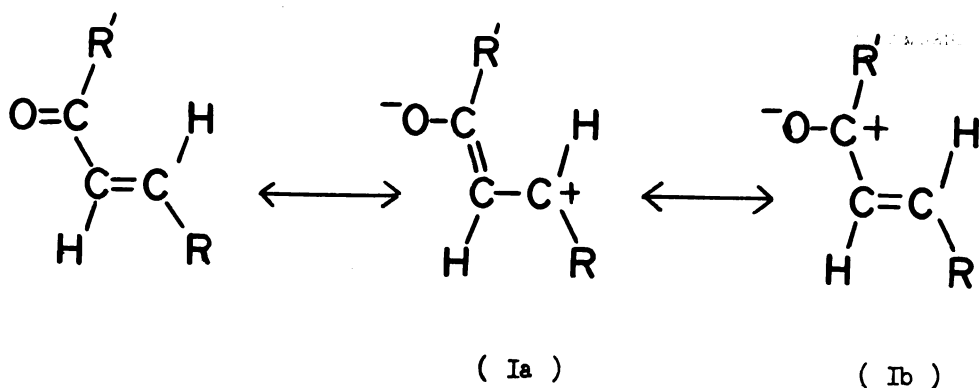
Tafel 1. Ausbeute von Reduktionsprodukt.

$\alpha\beta$ -ungesättigten keton	Keton	Kohlenwasserstoff			Dimer	
		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.

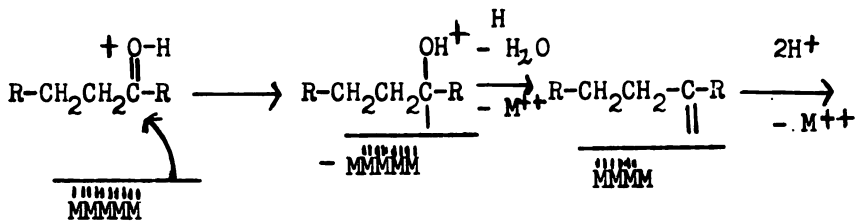
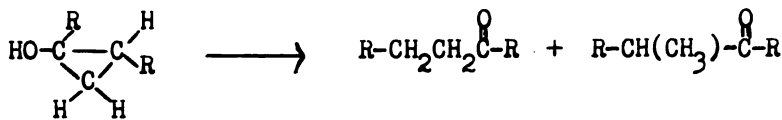
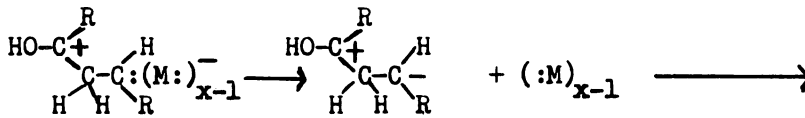
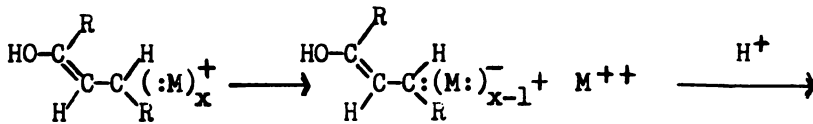
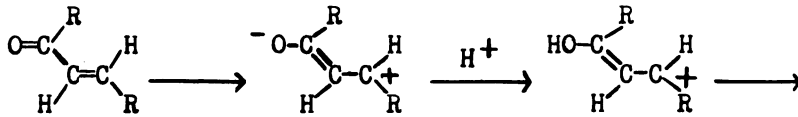
Nach der Tafel macht es sich klar, dass $\alpha\beta, \alpha'\beta'$ -ungesättigtes Keton kein Umwandlungsprodukt schuf, wie Benzylidencyclohexanon und wie Cyclohexylidencyclohexanon.

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



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:



YOGI: Reduktion von $\alpha\beta$ -Ungesättigten Ketonen II.
Clemmensen-Reduktion von $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen.

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

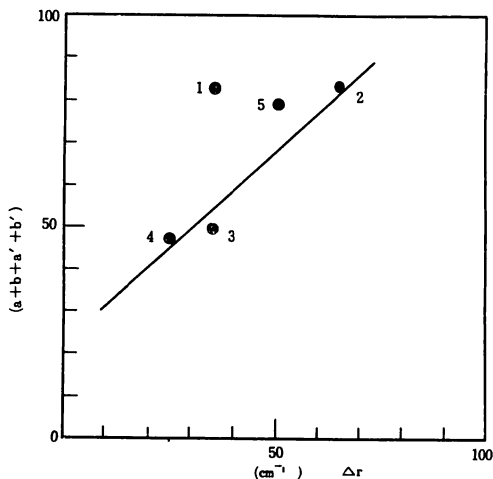
Es kommt von der Hyperkonjugation, dass das ungesättigte Keton (1) und (2) leichter den Cyclopropanolring bilden können. Die Daten in der zweiten Tafel macht es klar, dass die sterische Struktur nichts mit dem Darstellung

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

Substanz	Durchlässigkeit		$\Delta\gamma$	Sterische Struktur	2), 3)
	$\gamma_{C=O}$	$\gamma_{C=C}$			
(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	

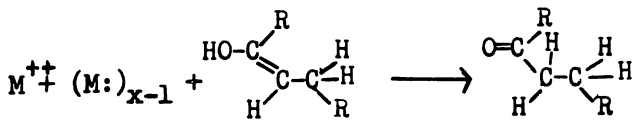
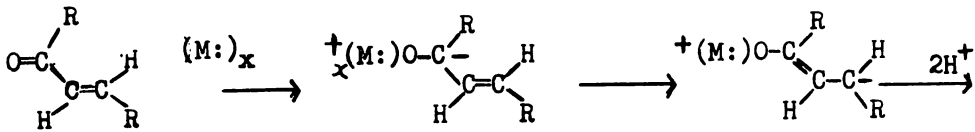
$$\Delta\gamma = (\gamma_{C=O}) - (\gamma_{C=C})$$

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 $\Delta\gamma$ und Ausbeute von 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) Benzyliden-acetophenon.
 $\Delta\gamma$ = (ungesättigten $\nu_{C=O}$) gesa



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

Bescheibung der Versuche

Das α β -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 Peak) 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)

YOGI-Reduktion von $\alpha\beta$ -Ungesättigten Ketonen II.
Clemmensen-Reduktion von $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen.

- 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)
- Dibenzylidenacetón (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. erhitzt. Das abgeschiedene öl wurde mit Äther extrahiert und der Extrakt wurde sofort 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. 135¹⁷)
- 3,3-Dimethyl-2-butanon (1b) : Semi. Schmp. 158¹⁸)
- 3-Methyl-4-phenyl-2-butanon (2a) : Semi. Schmp. 114¹⁹)
- 3-Phenyl-2-pentanon (2b) : Semi. Schmp. 191²⁰)
- 4-Phenyl-2-butanon (3a) : Semi. Schmp. 142²¹)
- 3-Phenyl-2-butanon (3b) : Semi. Schmp. 158²²)
- 5-Phenyl-3-pentanon (4a) : Semi. Schmp. 80²³)
- 4-Phenyl-3-pentanon (4b) : Sdp.₄ 94-5, Semi. Schmp. 134-5) (Lit.²⁴) 134-5)
- Benzalacetophenon (5a) : Semi. Schmp. 144²⁵)
- 2-Cyclopentylcyclopentanon (7a) : Sdp.₂ 82-3²⁶)
- 2-Benzylcyclopentanon (8a) : Semi. Schmp. 198-9²⁷)
- 2-Phenylcyclohexanon (8b) : Semi. Schmp. 190²⁸)
- 2-Cyclohexylcyclohexanon (9a) : Semi. Schmp. 176-7²⁹)
- 2-Benzylcyclohexanon (10a) : Sdp.₁₈ 165-7, Semi. Schmp. 165³⁰)
- Dibenzalacetone (11a) : Oxim. Schmp. 92³¹)
- 2,5-Dibenzylcyclopentanon (12a) : Sdp.₂ 167-8³²)
- 2,6-Dibenzylcyclohexanon (13a) : Schmp. 122-3, Semi. Schmp. 192-3³³)

- 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. I 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 Shriver, 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)