Einige Reaktionen an acetalisierten Ketoestern

Doctoral Thesis**Author(s):**

Willimann, Louis

Publication date:

1950

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090563>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

EINIGE REAKTIONEN
AN ACETALISIERTEN KETOESTERN
und
ÜBER EIN APOGERANIOL

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
NATURWISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON
LOUIS WILLIMANN

Dipl. Naturwissenschaftler
von Guntzwil und Luzern

Referent: Herr Prof. Dr. J. Ruzicka
Korreferent: Herr Prof. Dr. Pl. A. Plattner

AKADEMISCHE DRUCK-UND VERLAGSANSTALT
GRAZ INNSBRUCK WIEN
1950

Zusammenfassung.

Kapitel I.

- A. Die Reduktion der β -Ketalester nach B.B. ist von präparativem Interesse. Aus den in guter Ausbeute erhaltenen Ketalalkoholen werden die Ketole in sehr reiner Form gewonnen.
- Zur Darstellung von α - und γ -Ketoalkoholen aus den entsprechenden Ketalestern ist die Methode nicht geeignet. Im ersten Fall ist die Ausbeute an Reduktionsprodukt wegen sterischer Hinderung gering, im zweiten treten bei der Hydrolyse der Ketalalkohole Nebenreaktionen (Bildung von Dihydrofuran) ein. Ferner bereitet die Trennung des Ketoalkohols und des Äthylenglykols Schwierigkeiten.
- Die β -Ketole gehen nicht nur in saurem, sondern auch in alkalischem Milieu in $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Ketone über. Diese können auch direkt aus den Ketalalkoholen durch Destillation über Jod gewonnen werden.
- B. Das Äthylenacetal der Acetessigsäure lässt sich leicht darstellen. Auch das entsprechende Säurechlorid wird erhalten; doch zersetzt es sich oberhalb 45°.
- C. Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das Äthylenacetal des α -Butylacetessigesters erhält man das entsprechende tertiäre Ketalcarbinol, das zum freien Ketoalkohol gespalten werden kann.
- D. Das Äthylenacetal von Butanol-(1)-on-(3) lässt sich mit Phosphortribromid in Gegenwart von Pyridin zum β -Bromketal bromieren. Die entsprechende Chlorverbindung ist auf direktem Wege durch Acetalisieren des Chlorketons erhältlich, wenn man beim Verfahren von Kühn Chloroform als Lösungsmittel verwendet.
- Das β -Bromketal reagiert mit Magnesium, die Grignard-Verbindung ergibt aber mit Carbonylverbindungen kein normales

Umsetzungsprodukt.

- E. Das Aethylenacetal des Acetessigesters reagiert mit Oxalester infolge sterischer Hinderung nicht, dasjenige des Lävulinesters gibt dagegen die entsprechende α -Aethoxalylverbindung.
- F. Bei der Einwirkung von Oxalester auf Aethylenacetale einfacher Ketone (Aceton, Methyläthylketon, Cyclohexanon) treten unübersichtliche Reaktionen ein. Die entstehenden Produkte konnten nicht identifiziert werden.

Kapitel II.

Ausgehend von 2-Methyl-5-brom-penten-(2) wurde über das sekundäre 2-Methyl-octadien-(2,7)-ol-(6) das primäre 2-Methyl-octadien-(2,6)-ol-(8) hergestellt. Dieser Alkohol unterscheidet sich vom Geraniol nur durch den Mindergehalt der Methylgruppe am C 6.

Durch Behandlung mit Aluminium-isopropylat in Aceton-Benzol geht dieser Alkohol in 2-Methyl-undecatrien-(2,6,8)-on-(10) über. Aus diesem "Apo-pseudojonon" liess sich durch Behandlung mit Phosphorsäure kein cyclisches Isomeres gewinnen.