



Doctoral Thesis

Ueber den Mechanismus des Chromsäureester-Zerfalls bei der Oxydation von sekundären Alkoholen mit Chromsäure

Author(s):

Gubler, Bernhard Andreas

Publication Date:

1965

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000088924> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3752

**Über den Mechanismus
des Chromsäureester-Zerfalls
bei der Oxydation von sekundären
Alkoholen mit Chromsäure**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

BERNHARD ANDREAS GUBLER

dipl. Naturwissenschaftler ETH

von Pfäffikon (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Eschenmoser

Korreferent: Herr Prof. Dr. O. Jeger

Juris-Verlag Zürich

1965

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Oxydation von sekundären Alkoholen mit Chromsäure wird ein Chromsäureester als Zwischenprodukt gebildet. In der vorliegenden Arbeit wird die Frage nach der Konformation des Uebergangszustandes beim Zerfall dieses Chromsäureesters aufgeworfen und experimentell untersucht:

- Ein antiplanarer Uebergangszustand kann anhand von früher publizierten kinetischen Messungen ausgeschlossen werden.
- Die Ausbildung eines orthogonalen Uebergangszustandes lässt sich auf Grund der beobachteten Beschleunigung der Oxydationsgeschwindigkeit von 2,2,5,5-Tetra-methyl-cyclopentanol gegenüber Cyclopentanol als unwahrscheinlich betrachten.
- Im Falle eines linearen Uebergangszustandes sollte die Oxydationsgeschwindigkeit von 6 α -t-Butyl-4 α ,9 β -dimethyl-cis-decalol-(1 α) (29) gegenüber 6 α -Isopropyl-4 α ,9 β -dimethyl-cis-decalol-(1 α) (23) eine spezifische Hinderung erkennen lassen. Es wurde jedoch lediglich eine Verlangsamung um den Faktor 1,4 festgestellt; dieses Ergebnis erlaubt einen streng linearen Uebergangszustand auszuschliessen.
- Die gewonnenen Ergebnisse sind mit einem cyclischen synplanaren Uebergangszustand vereinbar.

Im Zuge der präparativen Darstellung der Modellsbstanzten wurde der photochemische Zerfall des Chromsäurediesters des Patchoulialkohols untersucht.