

**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 $\alpha$ -t-Butyl-4 $\alpha$ ,9 $\beta$ -dimethyl-cis-decalol-(1 $\alpha$ ) (29) gegenüber 6 $\alpha$ -Isopropyl-4 $\alpha$ ,9 $\beta$ -dimethyl-cis-decalol-(1 $\alpha$ ) (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.