



Doctoral Thesis

Untersuchung von trans-1-Methyl-6-oxo-cyclodecen-(1) auf Atropisomerie mittels einer asymmetrischen Synthese

Author(s):

Westen, Hans Hermann

Publication Date:

1963

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089133> →

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. 3372

Untersuchung von
trans-1-Methyl-6-oxo-cyclodecen-(1)
auf Atropisomerie
mittels einer asymmetrischen Synthese

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
HANS HERMANN WESTEN
Diplom-Chemiker
Deutscher Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Eschenmoser

Karl Mayer KG. Stuttgart
1963

Z U S A M M E N F A S S U N G

cis- und trans-1,2-Oxido-cyclodecan wurden der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid unterworfen; das cis-Isomere reagierte ungewöhnlich langsam, das trans-Isomere fast nicht. Gestützt durch Erkenntnisse aus den NMR.-Spektren der beiden Verbindungen wurde aus diesem Ergebnis die Schlussfolgerung gezogen, daß der Epoxidring des trans-1,2-Oxido-cyclodecans in seiner freien Drehbarkeit um die anschließenden C-C-Einfachbindungen sehr weitgehend eingeschränkt ist.

Wegen der vermutlichen Ähnlichkeit der Geometrie der Molekel des trans-Cyclodecens mit derjenigen seines Epoxides wurde aus diesem Befund auf die Möglichkeit geschlossen, daß das chirale trans-Cyclodecen gegen das Racemisieren stabil sein könnte.

Eine zur Überprüfung dieser Annahme als geeignet erkannte, stereospezifische Synthese des trans-1-Methyl-6-oxo-cyclodecen-(1) von P. S. Wharton¹⁵⁾ wurde nachgearbeitet und dabei die bisher teilweise unbekannte Konfiguration der Zwischenprodukte abgeklärt.

Für die Durchführung der analogen Synthese mit optisch aktiven Verbindungen wurde als geeignetes Ausgangsmaterial (1S,9S)-1-Hydroxy-6-oxo-9-methyl- $\Delta^{5(10)}$ -octalin durch mikrobiologische Reduktion aus dem entsprechenden Diketon gewonnen und daraus auf die mit den racemischen Verbindungen gearbeitete Weise (1S,9R,10R)-1-Methansulfonyloxy-9-methyl-10-hydroxy-decalin mit $[\alpha]_D^{20} = +18^\circ$ hergestellt. Stereospezifische 1,4-Elimination von Methansulfonsäure bei Raumtemperatur gab optisch inaktives trans-1-Methyl-6-oxo-cyclodecen-(1).

Dieses Resultat läßt den Schluß zu, daß trans-1-Methyl-6-oxo-cyclodecen-(1) bei Raumtemperatur racemisiert.