

Prom. Nr. 2255

Synthese von isomerenfreiem d, l-Dihydro- γ -ionon

Von der
**Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich**

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften

genehmigte
Promotionsarbeit

vorgelegt von
Dieter Stauffacher
dipl. Naturwissenschaftler
von Elm (Kt. Glarus)

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka
Korreferent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

A. R. Flury, Zürich
1953

Zusammenfassung

I. Durch Anlagerung von Acetylen an den Isobutyläther der Oxymethylenverbindung von α, α -Dimethyl-cyclohexanon und durch Behandlung mit Schwefelsäure wird 1,1-Dimethyl-2-äthynyl-3-formyl-cyclohexen-(2) gewonnen. Diese Verbindung gestattet nach Acetalisierung der Aldehydgruppe den Aufbau der Dihydro-ionol- und Ionolseitenkette mit Hilfe einer GRIGNARDSchen Reaktion an der Äthynylgruppe mit Acetaldehyd und partieller Hydrierung. Durch Reduktion nach WOLFF-KISHNER des durch Acetalspaltung erhaltenen α, β -ungesättigten Aldehyds sollte sich die semicyclische Methylengruppe des Dihydro- γ -ionols bzw. γ -Ionols einführen lassen. Die Versuche zeigten jedoch, dass auf diesem Wege stark verunreinigte Gemische von α -, β - und γ -Dihydro-ionol bzw. -Ionol erhalten werden, die bei der Oxydation nach OPPENAUER entsprechende Gemische von Dihydro-iononen und Iononen liefern, deren Trennung unbefriedigend ist.

II. Als Modellversuch zur Einführung endständiger bzw. semicyclischer Doppelbindungen wird die Darstellung reiner δ -Methylen-capronsäure aus γ -Acetylbuttersäure beschrieben. Sie beruht auf einer neuartigen Spaltung einer Lactonsäure, die durch Verseifung und Lactonisierung des bei der Kondensation von γ -Acetylbuttersäureester mit Bromessigester erhaltenen Produktes entsteht. Dieses δ -Carboxymethyl- δ -lacton geht beim Destillieren unter CO_2 -Verlust in eine Säure mit δ -endständiger Doppelbindung über.

Um diese neue Methode zur Einführung endständiger Methylengruppen in die alicyclische Reihe zu übertragen, wurde der δ -Ketoester 1,1-Dimethyl-2-(β -carbäthoxy-äthyl)-cyclohexanon-(3) durch Kondensation von 1,1-Dimethyl-2-carbäthoxy-cyclohexanon-(3) mit Acrylester und nachfolgende Decarboxylierung synthetisiert. Dieser δ -Ketoester reagiert jedoch weder mit Bromessigester (nach REFORMATSKY) noch mit Cyanessigester (nach KNOEVENAGEL).

III. Durch Dehydratisierung von 1,1-Dimethyl-2-oxymethyl-cyclohexanon-(3) wird das leicht dimerisierbare 1,1-Dimethyl-2-methylen-cyclohexanon-(3) erhalten und dieses mit Acetessigester zu 1,1-Dimethyl-7-carbäthoxy-10-oxycyclon-(6) kondensiert. Dieser β -Ketoester liefert bei der Säurespaltung eine Oxy-dicarbonsäure, die wie im Modellversuch lactonisiert und pyrolysiert wird. Die gebildete Säure enthält quantitativ die semicyclische Methylengruppe. Durch Umsetzen mit Lithiummethyl erhält man daraus isomerenfreies d, l-Dihydro- γ -ionon.