



Doctoral Thesis

Synthese von 6-Aethyl- α - und 6-Aethyl- β -Jonon

Author(s):

Surber, Werner

Publication Date:

1954

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090362> →

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. 2254

**I. Synthese von 6-Aethyl- α - und
6-Aethyl- β -Jonon**

**II. Ueber die cis,trans-Isomerie der
 α , β - ungesättigten Methylketone**

VON DER

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

ZUR ERLANGUNG

**DER WÜRDE EINES DOKTORS
DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN**

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

WERNER SURBER

dipl. Ingenieur-Chemiker

VON ZÜRICH

REFERENT: HERR PROF. DR. L. RUZICKA

KORREFERENT: HERR PROF. DR. V. PRELOG

ZÜRICH 1954

BRUNNER & BODMER

ZUSAMMENFASSUNG

Kapitel I

Zur Herstellung von 6-Aethyl- α - und 6-Aethyl- β -jonon diene 5-Aethyl-6-methyl-hepten-(5)-on-(2), welches aus 2-Aethyl-3-methyl-1-brom-buten-(2) durch Kondensation mit Acetessigester und Ketonspaltung erhalten wurde. Das genannte Bromid gewann man auf drei verschiedene Arten:

1) 2-Aethyl-buten-(1)-on-(3) (aus 2-Aethyl-butanol-(1)-on-(3)) wurde mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt; das erhaltene Carbinol lieferte unter Allylumlagerung das 2-Aethyl-3-methyl-1-brom-buten-(2).

2) 2-Aethyl-butanol-(1)-on-(3) wurde mit Methylmagnesiumjodid zu 2-Aethyl-3-methyl-1,3-butandiol umgesetzt und dieses mit Bromwasserstoff-Lösung direkt in das ungesättigte Bromid übergeführt.

3) Der durch Kondensation von Brombuttersäureester und Aceton entstehende Oxyester wurde zum 2-Aethyl-3-methyl-1,3-butandiol reduziert und dieses wie bei 2) weiterbehandelt.

Ein Versuch, das 5-Aethyl-6-methyl-hepten-(5)-on-(2) durch Aethylierung (über das Epoxyd) von Methyl-heptenon-äthylenketal zu gewinnen, führte nicht zum Ziel.

Das 5-Aethyl-6-methyl-hepten-(5)-on-(2) wurde mit Bromessigester nach REFORMATZKY kondensiert, aus dem Oxyester durch Pyrolyse des entsprechenden Acetats der 6-Aethyl-geraniumsäureester gewonnen und dieser zum 6-Aethyl-geraniol (Gemisch cis- und trans-Form) reduziert. Die Reaktion nach OPPENAUER lieferte η -Aethyl-pseudojonon. Die Cyclisation zum 6-Aethyl- α -jonon wurde mit Phosphorsäure sowie mit Bortrifluorid ausgeführt. Die Cyclisation mit konzentrierter Schwefelsäure ergab 6-Aethyl- β -jonon. Die cyclischen Ketone wurden durch die Phenylsemicarbazone und die 2,4-Dinitrophenylhydrazone charakterisiert. Das Aethyl- α -jonon führte man ins Dihydro- und ins Tetrahydroketon über, von denen mittels der Semicarbazone je zwei stereoisomere Formen isoliert werden konnten.

Kapitel II

Decin- (3)-on- (2) wurde aus Octin- (1) durch Umsetzung mit Acetanhydrid gewonnen und mit 1 Mol Wasserstoff zu cis-Decen- (3)-on- (2) partiell hydriert. Dieses verglich man mit dem entsprechenden trans-Keton (aus Oenanthol und Aceton). Die cis-Verbindung siedet 15° tiefer als die trans-Verbindung und gibt mit Phenylsemicarbazid in neutraler Lösung ein Phenylsemicarbazido-phenylsemicarbazon, während das trans-Isomere ein gewöhnliches Phenylsemicarbazon lieferte. Mit Säuren tritt leicht Isomerisierung des cis- zum trans-Keton ein.

Es wurden auch die entsprechenden cis- und trans-Decenole hergestellt und durch die Allophanate charakterisiert. Der cis-Alkohol ist im Gegensatz zum cis-Keton gegen verdünnte Säuren beständig.

Trans-[Buten- (1¹)-on- (1³)]-yl-cyclohexen- (1) wurde aus Cyclohexen- (1)-aldehyd dargestellt. Andererseits wurde das [Butin- (1¹)-on- (1³)]-yl-cyclohexen- (1) partiell hydriert, um die entsprechende Verbindung mit cis-Butenonrest zu gewinnen. Diese wurde jedoch nicht erhalten, sondern es bildete sich ein Gemisch von trans-Keton und cyclischem Enoläther.