

Prom. Nr. 1745

Die Synthese des Cyclolavandulols

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Ulrich Steiner
von Winterthur

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Korreferent: Herr Prof. Dr. Pl. A. Plattner

Zusammenfassung

A. Die Synthese von 1,1,3-Trimethyl-6-oxymethyl-cyclohexen-(3), das H.L. Simon in seiner Dissertation als Konstitution des Cyclolavandulols vorgeschlagen hatte, wurde auf drei Arten versucht, wovon eine zum Ziel führte.

1. Ausgehend vom bekannten Δ^3 -2,2,4-Trimethyl-tetrahydro-benzaldehyd, der durch Diensynthese zugänglich ist, wurde durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff und anschliessender Reduktion der Aldehydgruppe ein Gemisch der isomeren Alkohole, 1,1,3-Trimethyl-6-oxymethyl-cyclohexen-(2) und -(3), erhalten.

2. Der Δ^3 -2,2,4-Trimethyl-tetrahydro-benzaldehyd wurde zum entsprechenden Alkohol reduziert. Das Acetat dieser Verbindung wurde darauf in der Allylstellung zur Doppelbindung bromiert und aus der Halogenverbindung durch Bromwasserstoff-Abspaltung ein Dienacetat gewonnen. Dieses lieferte durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff den gewünschten Alkohol.

3. Eine analoge Synthese aus dem durch Diensynthese gewonnenen 1,1,3-Trimethyl-6-carbäthoxy-cyclohexen-(2) scheiterte daran, dass nach der Bromierung mit Bromsuccinimid kein Halogenwasserstoff abgespalten werden konnte.

Die Allophanate des 1,1,3-Trimethyl-6-oxymethyl-cyclohexen-(3) und des Cyclolavandulols, wie auch die der entsprechenden Dihydroprodukte, geben bei der Mischprobe eine Depression des Schmelzpunktes.

Dem racem. Cyclolavandulol kommt also nicht die Konstitution von 1,1,3-Trimethyl-6-oxymethyl-cyclohexen-(3) zu.

B. Das durch Aldolkondensation gewonnene 1,1-Dimethyl-4-oxymethyl-cyclohexanon-(3) konnte durch eine Grignard-Reaktion in das 1,1,3-Trimethyl-3-oxy-4-oxymethyl-cyclohexan übergeführt werden. Die Pyrolyse des Diacetates und nachfolgende Verseifung lieferte ein Produkt, dessen Allophanat mit dem des racem. Cyclolavandulols keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Ebenso sind die entsprechenden Derivate der Dihydroprodukte identisch.

Auf Grund einer Ozonisation sowie des Infrarot-Spektrums ist dem synthetischen Produkt und daher auch dem racem. Cyclolavandulol die Konstitution des 1,1-Dimethyl-3-methylen-4-oxymethyl-cyclohexans zuzuschreiben.

C. Durch katalytische Hydrierung (Pd/CaCO_3) des Enolchlorides des Dimedoncarbonesters wurde der noch unbekannte 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-äthylester-(2) gewonnen.

Analoge Reaktionen, wie sie H. Schinz und G. Schäppi bei der Synthese des racem. Lavandulols verwendeten, (Acetalisierung, Reduktion, Acetalspaltung, Grignard-Reaktion) führten vom obigen Ketoester zum Oxy-dihydro-cyclogeraniol. Die Pyrolyse des Diacetates lieferte ein Gemisch von *l*- und *l'*-Cyclogeraniol. (Infrarot-Spektrum).