



Doctoral Thesis

Untersuchungen über die Gültigkeitsgrenzen der Bredt'schen Regel

Author(s):

Barman, Pierre

Publication Date:

1949

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093178> →

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](#).

Untersuchungen über die Gültigkeitsgrenzen der Bredt'schen Regel

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

PIERRE BARMAN
DIPL. INGENIEUR-CHEMIKER
VON MASSONGEX (WALLIS)

Referent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Z u s a m m e n f a s s u n g

1. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde durch Anwendung der intramolekularen Acyloin-Kondensation des Cyclononanol-on-(2) (II) erhalten. Man konnte daraus weitere α -disubstituierte Derivate des Cyclononans, das Cyclononandion-(1,2) (III) und das Cyclononan-diol-(1,2) (IV) herstellen. Das Cyclononanol-on-(2) wurde durch Reduktion mit Zink in Eisessig-Salzsäure in das Cyclononanon (V) übergeführt. Durch katalytische Hydrierung liess sich daraus das Cyclononanol (VII) herstellen, aus welchem das Cyclononylbromid (IX) und das Cyclononanol-acetat (VIII) gewonnen wurden. Die Versuche, aus dem Cyclononylbromid über das Cyclononylmagnesiumbromid die entsprechende Säure (XII) zu erhalten, fielen negativ aus.
2. Die Cyèlanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester wurden mit der quaternären Base aus 4-Diäthylamino-butanon-(2)-jodmethylat kondensiert und die entstandenen Verbindungen cyclisiert. Das aus dem β -Keto-carbonsäureester mit einem 8-gliedrigen Ring erhaltene Cyclisationsprodukt bestand aus zwei isomeren Verbindungen von der Formel $C_{12}H_{18}O$, die sich nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften als das $\Delta^{1,12}$ -Bicyclo-[0,4,6]-dodecenon-(11) (XV, n = 8) und das $\Delta^{1,8}$ -8-Methyl-bicyclo-[1,3,5]-undecenon-(11) (XVI, n = 8) identifizieren liessen. Die Produkte, welche unter gleichen Bedingungen, ausgehend von Cyclononanon und Cyclotridecanon erhalten wurden, waren einheitliche α,β -ungesättigte Ketone, welche die Konstitution XVI besaßen. Da in den Verbindungen XVI eine Doppelbindung am Brückenkopf sitzt, lässt sich aus diesen Versuchen schliessen, dass die Bredt'sche Regel bei bicyclischen Systemen, in welchen ein Sechsering in 1,3-Stellung mit einer Kette von mindestens 5 Kohlenstoffatomen überbrückt ist, keine Gültigkeit mehr besitzt.

3. Die Natriumsalze der Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester wurden mit γ -Chlor-crotyl-chlorid umgesetzt und die entstandenen 1-(γ -Chlor-crotyl)-cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester mit konzentrierter Salzsäure cyclisiert. Die Verbindungen mit einem 6- und 7-gliedrigen Ring lieferten dabei ungesättigte, bicyclische β -Keto-carbonsäure-ester von der Formel XX, in welchen die Doppelbindung mit der Carbonyl-Gruppe nicht konjugiert ist. Die durch Verseifung in methanolischer Kalilauge daraus erhaltenen freien Säuren verhalten sich verschieden beim Decarboxylieren. Im Gegensatz zu dem niedrigen Homologen ($n = 6$) bei dem alle Decarboxylierungsversuche negativ ausfielen, liess sich die β -Keto-carbonsäure mit 7-gliedrigem Ring decarboxylieren. In dem dabei entstandenen ungesättigten Keton XXIV ($n = 7$) war die Doppelbindung ebenfalls nicht mit der Carbonyl-Gruppe konjugiert.

Die analog durchgeführten Reaktionen mit den Ausgangsprodukten, welche einen 8- und 13-gliedrigen Ring enthalten, ergaben α,β -ungesättigte β -Keto-carbonsäure-ester XXII. Die Decarboxylierung der daraus hergestellten freien Säuren XXIII lieferten α,β -ungesättigte Ketone XXV ($n = 8$ und 13), welche mit den durch Cyclisation von 1-(γ -Oxobutyl)-cyclooctanon-(2)-(bzw. cyclotridecanon) carbonsäure-(1)-methylester erhaltenen Verbindungen XVI ($n = 8$ und 13) identisch sind.

Diese Versuche bestätigen also das frühere Ergebnis über die Gültigkeitsgrenze der Brodt'schen Regel.

4. Die durch die Kondensation von Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-estern, welche einen 6-, 7-, 8-, 9-, 10- und 13-gliedrigen Ring enthalten, mit der quaternären Base aus Bis-(diäthylamino-methyl)-aceton-bis-jodmethylat erhaltenen ungesättigten Diketone XXX wurden mit Eisessig und Salzsäure cyclisiert. Die Diketone mit 6- und 7-gliedrigem Ring lieferten dabei o-Polymethylen-phenole XXXI, diejenigen mit dem 8-, 9- und 13-gliedrigen Ring m-Polymethylen-phenole von der Konstitution XXXII.
