



Doctoral Thesis

## Zur Bildung der Allocycloterpene

**Author(s):**

Grütter, Heinrich

**Publication Date:**

1950

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000095076> →

**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](#).

**Zur Bildung der Allocycloterpene  
Eine neue Synthese des Lavandulols  
Eine neue Synthese des Irons**

---

VON DER

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

ZUR ERLANGUNG

**DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN**

GENEHMIGTE

**PROMOTIONSARBEIT**

VORGELEGT VON

**HEINRICH GRÜTTER**

**dipl. Ingenieur-Chemiker  
von Seeberg (Bern)**

**Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka**

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

**DISSERTATIONENVERLAG ZÜRICH  
AKADEMISCHE DRUCK- u. VERLAGSANSTALT GRAZ**

**1 9 5 0**

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

### I. Kapitel

Es wurde gezeigt, daß das natürliche Citral zur Hauptsache die gleiche sterische Form wie Geraniol, also trans-Form besitzt.

Geranyliden- und das stereoisomere Nerylidenaceton ergaben bei der Cyclisation mit Phosphorsäure und Schwefelsäure das gleiche  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Jonon. Ebenso entstanden aus reinem trans- und einem cis-reichen Citral gleichzusetzende Gemische von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclocitral. Es wurden in keinem Falle Allo-cycloprodukte erhalten. Die sterische Form an der mittleren Doppelbindung der Pseudojonone und der  $\alpha, \beta$ -ständigen Doppelbindung der Citrale hat also auf die Cyclisation keinen Einfluß.

Bei der Cyclisation eines Gemisches der beiden  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Alkohole 2,6-Dimethyl-octadien-(2,5)-ol-(8) und 2-Methyl-6-methylen-octen-(2)-ol-(8) mit Ameisensäure wurde Allocyclogeraniol erhalten.

Es wurden Versuche zur Darstellung von reinem 2,6-Dimethyl-octadien-(2,5)-al-(8) und von 2-Methyl-6-methylen-octen-(2)-säure-(8) beschrieben.

Das 2-Methyl-octadien-(2,5)-ol-(8) cyclisiert mit Ameisensäure nicht. Daraus kann jedoch kein Analogieschluß auf das Verhalten des 2,6-Dimethyl-octadien-(2,5)-ol-(8) gezogen werden.

### II. Kapitel.

Das aus Methylheptanon erhältliche 2,6-Dimethyl-2-acetoxy-hepten-(5) ergibt bei der Prins'schen Reaktion mit Formaldehyd ein Triacetat, aus dem bei der thermischen Spaltung und anschließenden Verseifung Lavandulol in der Limonenform entsteht. Dieses kann durch Isomerisieren in die Terpinolenform übergeführt werden. Die neue Synthese ist kürzer als die bisherige.

### III. Kapitel

Die sogenannte Thujasäure, die durch Abbau von Thujon mit Kaliumpermanganat gewonnen wird, liefert bei der Pyrolyse 2-Methyl-6-methylen-heptanon-(6), das sich von 2,3-Dimethyl-heptanon-(6), dem

Ausgangsmaterial der alten Ironsynthese, nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheidet. Durch Kondensation des neuen Ketons mit Acetylen, partielle Hydrierung des erhaltenen Aethinyl-carbinols und Oxydation des letzteren (unter Allylumlagerung) wurde ein Isomeres des Methylcitral erhalten. Dieses lieferte bei der Kondensation mit Aceton ein isomeres Pseudoiron, welches bei der Cyclisation mit Phosphorsäure in  $\alpha$ -Iron überging.