



Doctoral Thesis

Ein Beitrag zur Konstitutionsaufklärung des Irons und Synthese von isomerenfreiem d,l-Lavandulol

Author(s):

Schäppi, Gottfried

Publication Date:

1948

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000097530> →

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](#).

**Ein Beitrag
zur Konstitutionsaufklärung des Irons
und Synthese
von isomerenfreiem d,l-Lavandulol**

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON
GOTTFRIED SCHÄPPI

dipl. Ingenieur-Chemiker
von Horgen u. Rüschlikon

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

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

Zusammenfassung

I. Teil: Iron

Um die Konstitution der von *Ruzicka* und *Seidel* beim stufenweisen Abbau des Tetrahydro-irons erhaltenen cyclischen Produkte (Säuren $C_{12}H_{22}O_2$ und $C_{11}H_{20}O_2$, Keton $C_{10}H_{18}O$) und damit das Ringskelett des Irons festlegen zu können, wird die Synthese einiger als Vergleichspräparate dienender Verbindungen durchgeführt.

Ausgehend vom Trimethyl-suberon wird je eine Säure $C_{11}H_{20}O_2$ und $C_{12}H_{22}O_2$ synthetisiert, die sich vom 1, 1, 2-Trimethyl-cycloheptanring ableiten.

Als Vergleichsprodukte mit einem 1, 1, 2, 5-Tetramethyl-cyclohexanring werden totalsynthetisch 2 stereoisomere Dihydro- ϵ -methylcyclogeraniumsäuren $C_{11}H_{20}O_2$ dargestellt.

Durch Ringschluss der α, α, β -Trimethyl-pimelinsäure und Methylierung des entstandenen cyclischen Ketons nach zwei verschiedenen Methoden lassen sich ferner die beiden möglichen cis-trans isomeren 1, 1, 2, 5-Tetramethyl-cyclohexanone $C_{10}H_{18}O$ erhalten; das Semicarbazon des einen Stereoisomeren ist identisch mit dem entsprechenden Derivat des Abbauketons $C_{10}H_{18}O$.

Damit ist bewiesen, dass dem Iron als Kohlenstoffgerüst ein sechsgliedriger 1, 1, 2, 5-Tetramethyl-cyclohexan-Ring mit einer von C-Atom 6 ausgehenden Seitenkette zu Grunde liegt.

II. Teil: Lavandulol

Die schon früher durchgeführte Synthese des Lavandulols, das wegen seines «unregelmässigen Isoprenskeletts» auch theoretisches Interesse besitzt, liefert ein durch nicht abtrennbare Isomere verunreinigtes Präparat, das gegenüber dem Naturprodukt erhebliche Unterschiede zeigt.

Durch Reduktion des durch Acetalisierung an der Ketogruppe blockierten Isopentenyl-acetessigesters nach *Bouveault-Blanc*, Umsetzung des entstandenen β -Ketoalkohols mit Methylmagnesiumjodid

und Abspaltung von 1 Mol Wasser gelingt jedoch die Darstellung von reinem, isomerenfreiem *d, l*-Lavandulol, das in den physikalischen Daten und im Geruch, sowie im Schmelzpunkt des Allophanates mit der natürlichen Verbindung völlig übereinstimmt. Auch die Allophanate des ebenfalls synthetisierten *d, l*-Zyklo-lavandulols und *d, l*-Tetrahydro-lavandulols zeigen praktisch keine Schmelzpunktsdepression mit den entsprechenden, aus dem Naturprodukt gewonnenen Präparaten.

Zu Vergleichszwecken werden schliesslich noch das *d, l*- γ , δ -Dihydro-lavandulol, sowie die Acetate der beschriebenen Alkohole rein dargestellt.