

Prom. Nr. 3589

SYNTHESE VON ORCHINOL UND NEUEN PHENOLEN

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

CHRISTIAN EGLI

dipl. Ing.-Chem. ETH
von Schangnau (Kt. Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. E. Hardegger
Korreferent: Herr Prof. Dr. O. Jeger

Juris-Verlag Zürich
1964

Zusammenfassung

Dem Orchinol $C_{16}H_{16}O_3$ als Abwehrstoff der *Orchis militaris* L. gegen den Mykorrhizenpilz *Rhizoctonia repens* Bern. wurden von M. Schellenbaum zwei mögliche Konstitutionsformeln zugeschrieben, das 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-9,10-dihydrophenanthren und das 2,4-Dimethoxy-7-hydroxy-9,10-dihydrophenanthren.

H. R. Biland und N. Rigassi synthetisierten das 2,4-Dimethoxy-6-hydroxyphenanthren und J. Seres das 2,4-Dimethoxy-8-hydroxyphenanthren. Keines der synthetischen Präparate war mit dem Dehydrierungsprodukt von Orchinol $C_{16}H_{14}O_3$, dem Dehydroorchinol, identisch.

In der vorliegenden Arbeit wurde zuerst aus 6,8-Dimethoxytetralon-(1) über das 5,7-Dimethoxy-1,2-dihydrionaphtalin das 6,8-Dimethoxytetralon-(2) hergestellt. Dehydrierung des Kondensationsproduktes aus 6,8-Dimethoxytetralon-(2) und Methylvinylketon gab 2,4-Dimethoxy-7-hydroxyphenanthren, welches mit Dehydroorchinol verglichen und als identisch erkannt wurde. Durch die erfolgreiche Verknüpfung von synthetischem Produkt mit dem Abbauprodukt kam nun Orchinol eindeutig die Struktur des 2,4-Dimethoxy-7-hydroxy-9,10-dihydrophenanthrens zu.

Synthetisches Orchinol wurde als Nebenprodukt aus der Kondensation von unreinigtem 6,8-Dimethoxytetralon-(2), das, wie angenommen wird, 6,8-Dimethoxy-1-hydroxytetralon-(2) enthielt, mit Methylvinylketon erhalten. Für die Bildungsweise des Präparates wird ein Reaktionsweg vorgeschlagen, der zur genaueren Untersuchung der bisher kaum bekannten Michael-Addition und Aldol-Kondensation von α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen an α -Hydroxyketone führte. Die Arbeiten bestätigten die vorgeschlagene Bildungsweise des Orchinols und lieferten über die 4-Hydroxycyclohex-2-enon-Derivate oder in einigen Fällen über die 3,4-Dihydroxycyclohexanon-Derivate durch Wasserabspaltung die entsprechenden neuen Phenole in sehr guten Ausbeuten. Die untersuchten Reaktionen stellen eine vorteilhafte Synthese von schwer zugänglichen Phenolen dar.

Die Phenolsynthese wurde erfolgreich auch an α -Methoxy- und α -Acetoxycetonen durchgeführt.