RINGERWEITERUNGEN AM l-CARVOMENTHON UND AM d-MENTHON

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEH MIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

HELMUT C. NEUMANN, B.S.

AUS NEW YORK, U. S. A.

Referent: He

Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

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

PRINTED BY
TIMES AND NEWS PUBLISHING CO.
GETTYSBURG, PA., U. S. A.

1950

ZUSAMMENFASSUNG

1-Carvomenthon (XIV) und d-Menthon (XVI) wurden durch Ringerweiterung in 7-Ring Ketone übergeführt. Letztere können als Ausgangssubstanzen zur Synthese von Guajazulen (III) dienen.

Bei der Ringerweiterung mit Diazomethan wurden aus Carvomenthon das 2-Methylen-menthan-oxyd (XVII), ein 7-Ring Keton (wahrscheinlich XIX) und ein 8-Ring Keton erhalten. Die Umsetzung von Menthon mit Diazomethan unter den gleichen Bedingungen gab nur das Ausgangsmaterial Zurück.

Aus Carvomenthon wurde das Cyanhydrin hergestellt, welches bei der Hydrierung hauptsächlich 2-Oxy-2-aminomethylmenthan (XLVIII) lieferte. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure wurde aus diesem 2-Oxy-2-aminomethyl-menthan das gleiche 7-Ring Keton (XIX) wie mit Diazomethan erhalten. Aus Menthon wurde auch das Cyanhydrin hergestellt und zu 3-Oxy-3-aminomethyl-menthan hydriert. Bei der Umsetzung mit salpetriger Säure lieferte dieses Oxyamin (LVI) ein isomeres 7-Ring Keton (XIX). Bei der Ruduktion von Cyanhydrinacetaten mit Lithiumaluminiumhydrid entstanden die entsprechenden Oxyamine in guter Ausbeute.

Bei der Oxydation der 7-Ring Ketone (XIX) aus Carvomenthon und Menthon entstanden optische Isomere der 2-Methyl-5-isopropyl-pimelinsäure.