

Über die Synthese eines Dehydrierungsproduktes des Aescigenins

Eine Variante der Robinson'schen Synthese von α,β -
ungesättigten, cyclischen Ketonen

Doctoral Thesis

Author(s):

Zimmermann, Markus

Publication date:

1952

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000112671>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Prom. Nr. 2079

A. Über die Synthese eines Dehydrierungs-
produktes des Aescigenins

B. Eine Variante der Robinson'schen Synthese
von α, β -ungesättigten, cyclischen Ketonen

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

MARKUS ZIMMERMANN

DIPL. INGENIEUR-CHEMIKER

VON LUZERN

Referent: Herr Prof. Dr. V. Prelog
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

BASEL 1952 AMEBA-DRUCK

E I N L E I T U N G

A. W. Baumgartner¹⁾ hat durch Dehydrierung des Aescigenins, eines Sapogenins aus dem Samen der Rosskastanie, einen aromatischen Kohlenwasserstoff erhalten, für den er die Konstitution eines Tetramethyl- α,β -[dinaphthyl-(1)]-äthans vorgeschlagen hat. Da es wahrscheinlich war, dass es sich um das α -[2,5-Dimethyl-naphthyl-(1)]- β -[2,7-dimethyl-naphthyl-(1)]-äthan handelt, wurde diese letztere Verbindung hergestellt und mit dem Dehydrierungsprodukt verglichen.

B. Die in unserem Laboratorium von P. Barman²⁾ begonnene Untersuchung der 1-(Chlor-crotyl)-cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester wurde fortgesetzt. Man hat dabei Versuchsbedingungen zur Herstellung der 1-(Chlor-crotyl)-Derivate von Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester, Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und von Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und zur Umwandlung in die β -ungesättigten, bicyclischen Ketone, die früher nicht gelungen ist, ausgearbeitet. Durch Cyclisierung von 2-(Chlor-crotyl)-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthron-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester wurde in guter Ausbeute das 3-Keto-1,2,3,11,12,13-hexahydrochrysen hergestellt.

C. Bei der Herstellung der Chlor-crotyl-Derivate fielen die grossen Unterschiede im Enol-Gehalt der ringhomologen Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-

1) Diss. ETH 1949. Vgl. L. Ruzicka, W. Baumgartner & V. Prelog, *Helv.* **32**, 2057 (1949)

2) Diss. ETH 1949. Vgl. V. Prelog, P. Barman & M. Zimmermann, *Helv.* **32**, 1284 (1949)

ester auf. Man hat deshalb im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen über die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Ringgröße das Keto-Enol-Gleichgewicht einer Reihe von Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-estern potentiometrisch gemessen und den Einfluss der Ringgröße auf dieses Gleichgewicht diskutiert.