ETH zürich

ETH Library

Zur Kenntnis des Eudesmols

Doctoral Thesis

Author(s):
Hellerbach, Jòzef

Publication date:
1948

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000097171

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 Kenntnis des Eudesmols

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Jòzef Hellerbach
aus Lwòw

Referent: Herr Prof. Dr. Pl. A. Plattner
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Buchdruckerei Turbenthal, Rob. Furrers Erben 1948

Zusammenfassung

1. Ausgehend aus o-Methyl-cyclohexanol wurde auf einem neuen Wege das 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(2) hergestellt. Nach den Untersuchungen von *Cornubert* und *Mitarb.* (l. c.) ist das Keton ein Gleichgewichtsgemisch der beiden Formen. Versuche, dieses Keton durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone in das cis- und trans-Isomere zu trennen, blieben erfolglos.

2. Das Dimethyl-cyclohexanon wurde einerseits mit Natrium und feuchtem Äther, anderseits katalytisch mit Pt in Eisessig in das 1,3-Dimethyl-cyclohexanol-(2) übergeführt. Bei der Reduktion nach der ersten Methode entstand ein Gemisch fester und flüssiger Alkohole. Aus beiden Anteilen jedoch konnten in reiner Form nur Derivate desselben Alkohols erhalten werden. Die katalytische Reduktion führte zu zwei verschiedenen Alkoholen, die als solche und in Form ihrer Derivate identifiziert werden konnten. Es sind also in dieser Arbeit alle drei Dimethylcyclohexanole erhalten und in die bis jetzt noch nicht beschriebenen 3,5-Dinitro-benzoate übergeführt worden.

3. Aus den Dimethyl-cyclohexanolen wurde durch Wasserabspaltung 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(2) erhalten.

4. Die Kondensation von Dimethyl-cyclohexen mit Acetylchlorid und nachträgliche Chlorwasserstoff-Abspaltung (Diäthylanilin) führt zu Dimethyl-acetyl-cyclohexen.

5. Wird das Dimethyl-acetyl-cyclohexen mit Malonester kondensiert, so reagieren immer nur etwa 25 % des Ausgangsmaterials.

6. Die saure Verseifung des entstandenen Diketoesters (LVII) ergibt ein Diketon $C_{12}H_{18}O_2$, welches von *Ruzicka* und *Mitarb.* als 4,9-Dimethyl-5,7-diketo-dekalin formuliert wurde.

7. Die Oxydation des Diketons mit Bromlauge ergab eine $C_{11}H_{18}O_4$-Dicarbonsäure (Smp. 181 °), die, falls die angenommene Konstitution des Diketons richtig ist, mit der C_{11}-Abbausäure (Smp. 134 °) aus Dihydro-eudesmol identisch (bis auf die opt. Aktivität) oder stereoisomer sein müßte. Die leichte Verseifbarkeit des Dimethyl-esters dieser synthetischen C_{11}-Dicarbonsäure steht aber im Gegensatz zu der schweren Verseifbarkeit des entsprechenden natürlichen Esters. Umlagerungsversuche an der synthet. Säure (Smp.

181 °) führten in sehr kleinen Ausbeuten zu einer Säure vom Smp. 157—159 °.

8. Der Abbau des Dihydro-eudesmols nach *Ruzicka* und *Mitarb.* zu der C_{11}-Dicarbonsäure wurde wiederholt. Die dort erhaltene C_{11}-Dicarbonsäure wurde in ein Anhydrid (Smp. 101—102 °) übergeführt, das bei der Verseifung wieder die ursprüngliche Säure ergab. Die Säure vom Smp. 134 ° konnte durch Behandlung mit HCl in eine C_{11}-Dicarbonsäure vom Smp. 156 ° umgelagert werden. (Mit der umgelagerten synthet. Säure vom Smp. 157—159 ° wurde eine Schmelzpunktserniedrigung von ca. 20 ° beobachtet.) Das Anhydrid (Smp. 46 °) dieser neuen Säure liefert bei der Verseifung die Säure vom Smp. 157 °. Der Dimethylester dieser Säure ist ebenfalls schwer verseifbar.

Aus diesen Versuchen kann man vorläufig keine endgültigen Schlüsse auf die Konstitution der C_{11}-Säure ziehen. Die Tatsache, daß die C_{11}-Dicarbonsäure sich umlagern läßt, weist deutlich auf die Anwesenheit einer sekundären Carboxylgruppe und somit auf die Richtigkeit der heute gültigen Konstitution des Eudesmols hin. Wie die schwere Verseifbarkeit des Dihydro-cyclogeraniumsäure-methylesters zeigt, kann die Besetzung dreier ortho-Positionen neben einer Ester-Gruppe die schwere Verseifbarkeit derselben verursachen.

Ein direkter Beweis für die Lage des fünfzehnten C-Atoms im Eudesmolgerüst ist allerdings damit noch nicht erbracht. Die Versuche der vorliegenden Arbeit bringen aber den bis heute stichhaltigsten Beweis für die Lage der in Frage stehenden Methylgruppe.

Die Analysen und U.V.-Absorptionsspektren wurden in der mikroanalytischen Abteilung des organisch-chemischen Laboratoriums der Eidg. Technischen Hochschule unter der Leitung von Herrn *W. Manser* ausgeführt. Ihm, sowie Frau *G. Acklin* sei an dieser Stelle für die wertvolle Hilfe bestens gedankt.