

## 208. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

102. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Über $\alpha$ -, $\beta$ - und Allo-bicyclofarnesylsäure

von A. Caliezi<sup>2)</sup> und H. Schinz.

(13. VI. 52.)

In zwei früheren Abhandlungen<sup>3)</sup> haben wir die Gewinnung der  $\alpha$ -Bicyclofarnesylsäure (XIII) durch Cyclisation von Farnesylsäure (II) sowie von Dihydro- $\alpha$ - und Dihydro- $\beta$ -jonyliden-essigsäure (XI) beschrieben. Im zweiten Fall war die Ausbeute auffallend niedrig. Wir haben nun weitere Cyclisationsversuche ausgeführt und dabei festgestellt, dass die Menge der erhaltenen  $\alpha$ -Bicyclosäure von der Herstellungsart der aliphatischen bzw. monocyclischen Ausgangsmaterialien abhängt. Wir konnten auch geringe Mengen  $\beta$ -Bicyclofarnesylsäure (XVI) isolieren. Ferner zeigten wir, dass die vermeintlich nicht in Reaktion getretenen Anteile aus einem bicyclischen Isomeren mit anderm Kohlenstoffskelett bestehen.

#### A) Cyclisation von Farnesylsäure aus Farnesal.

Die bei unsren früheren Versuchen verwendete Farnesylsäure (II) war durch Oxydation von Farnesal (I) mit Silberoxyd und das Farnesal durch Oxydation von Nerolidol mit Chromsäure gewonnen worden<sup>4)</sup>. Die Cyclisation hatte praktisch quantitativ  $\alpha$ -Bicyclofarnesylsäure (XIII) ergeben. Ein Teil davon war fest, Smp. 130–131°, ein Teil flüssig. Die Allophanate der entsprechenden Alkohole schmolzen bei 181–182° bzw. 191–192°.

Cyclisation des Esters. Da nach H. Favre & H. Schinz<sup>5)</sup> in der Monoterpenreihe nicht nur Säuren, sondern auch deren Ester sich zur Cyclisation eignen, führten wir die aus Farnesal gewonnene Farnesylsäure (II) mit Diazomethan in den Methylester III über und unterwarfen diesen der Behandlung mit Ameisensäure, unter Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure<sup>6)</sup>. Bei der Aufarbeitung lag ein Teil der Substanz als Säure vor, die mit Soda abgetrennt wurde. Offenbar war während der Cyclisation partielle Umesterung mit der Ameisensäure eingetreten.

<sup>1)</sup> 101. Mitteilung: *Helv.* **35**, 1066 (1952).

<sup>2)</sup> Vgl. Diss. A. Caliezi, erscheint demnächst im Druck.

<sup>3)</sup> A. Caliezi & H. Schinz, *Helv.* **32**, 2556 (1949); **33**, 1129 (1950).

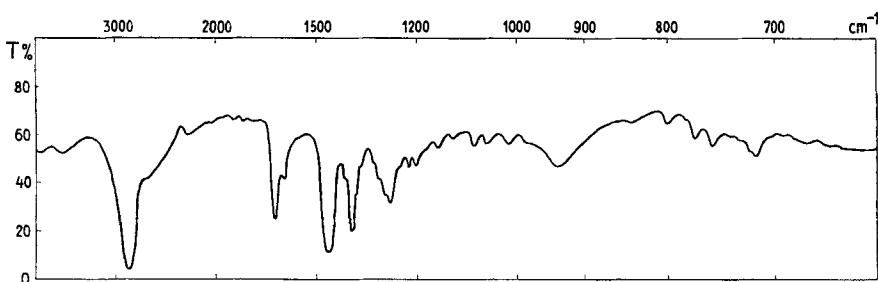
<sup>4)</sup> M. Stoll & A. Commarmont, *Helv.* **32**, 1356 (1949).

<sup>5)</sup> *Helv.* **35**, 1627 (1952).

<sup>6)</sup> Wie früher bei der Farnesylsäure angegeben.

Den neutralen Ester befreite man durch Erhitzen mit methanolischer Lauge von leicht verseifbaren Anteilen. 90% wurden dabei nicht angegriffen. Diese bestanden aus  $\alpha$ -Bicyclofarnesylsäureester (XIV). Bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  bildete sich daraus der Alkohol XXII, dessen Allophanat vom Smp.  $193,5-194,5^\circ$  mit dem früher erhaltenen Präparat<sup>1)</sup> (Cyclisation der Säure) identisch war.

Der saure Teil kristallisierte beim Anspritzen mit Petroläther grösstenteils spontan aus. Man isolierte eine Säure vom Smp.  $154,5$  bis  $156^\circ$ , daneben flüssige Anteile. Die letzteren sind leicht verestert und können noch bequemer abgetrennt werden, indem man die Gesamtsäure mit methanolischer Schwefelsäure erwärmt (partielle Veresterung). Die schwer verestertbare, kristallisierte Säure zeigte mit Tetranitromethan keine Färbung und erwies sich beim Schütteln mit Wasserstoff und Platinoxyd in Eisessig als resistent. Das UV.-Spektrum zeigte zwischen  $270$  und  $220 \text{ m}\mu$  kontinuierliche Absorption (Endabsorption  $\log \epsilon = 3,3$ ). Das IR.-Spektrum (siehe Figur) war verschieden von demjenigen der Säure XIII; vor allem fehlte die für die  $\alpha$ -Form charakteristische Bande bei  $810 \text{ cm}^{-1}$ <sup>2)</sup>. Da wir in der Substanz  $\beta$ -Bicyclofarnesylsäure vermuteten, andererseits aber für eine  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Säure normalerweise ein Absorptionsmaximum bei ca.  $220 \text{ m}\mu$  von  $\log \epsilon = \text{ca. } 4,0$  zu erwarten wäre, bestimmten wir zum Vergleich das UV.-Spektrum der  $\beta$ -Cyclogeraniumsäure<sup>3)</sup>. Dieses war identisch mit demjenigen der Säure vom Smp.  $154,5-156^\circ$ . Man darf daher annehmen, dass diese aus  $\beta$ -Bicyclofarnesylsäure (XVI) besteht. Die abnorm geringe Absorption im UV. muss wohl der sterischen Hinderung des Resonanzsystems zugeschrieben werden. Die schwere Hydrierbarkeit erklärt sich aus der besonderen Lage der Doppelbindung<sup>4)</sup>.

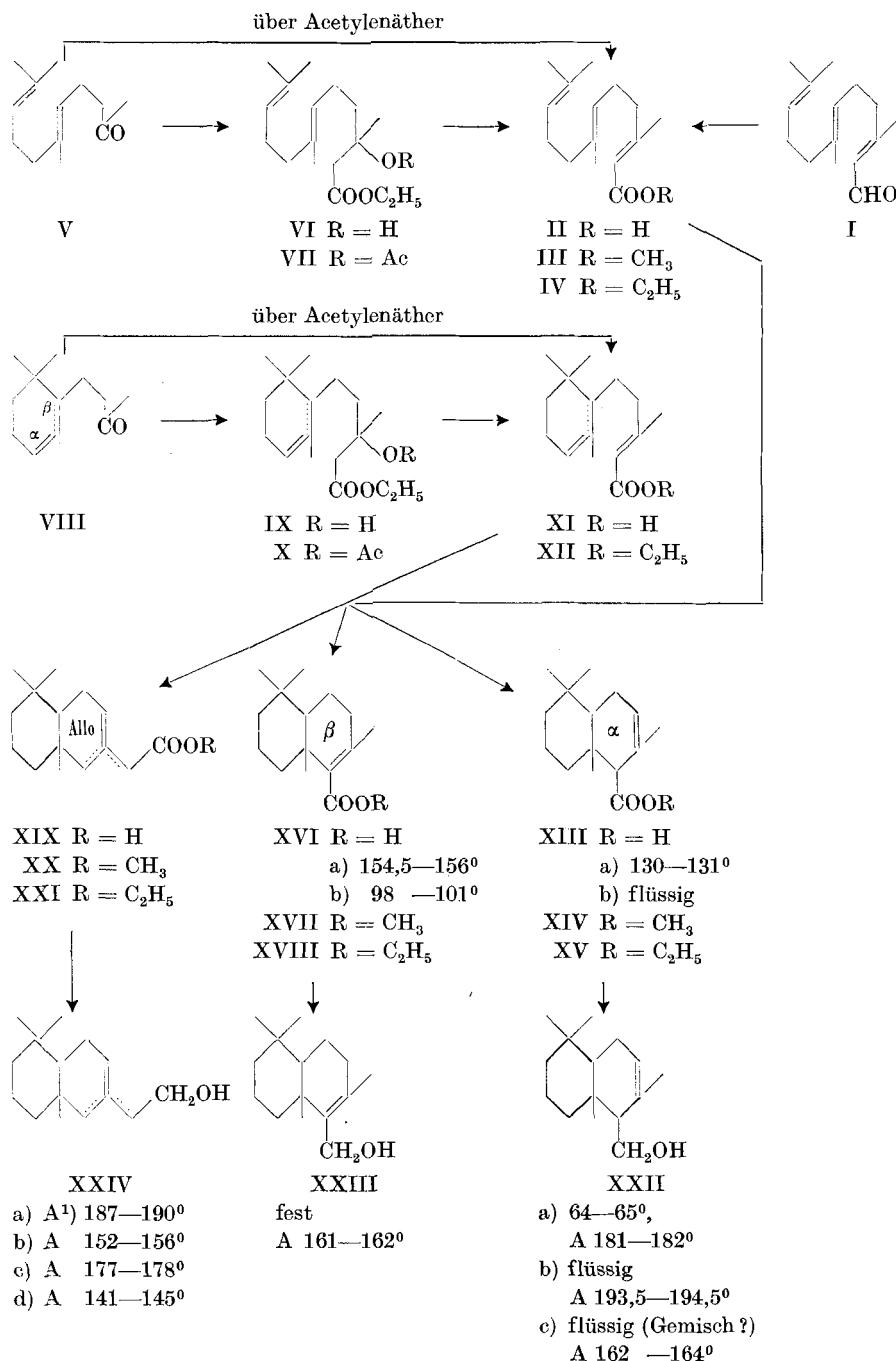


<sup>1)</sup> Smp. früher zu  $191-192^\circ$  angegeben. Beim Erhitzen unter den gleichen Bedingungen schmolz es wie das neue Präparat bei  $193,5-194,5^\circ$ .

<sup>2)</sup> Vgl. Kurve der isomeren  $\alpha$ -Bicyclofarnesylsäuren, *Helv.* **33**, 1129 (1950).

<sup>3)</sup> Durch Oxydation von  $\beta$ -Cyclocitral mit Luftsauerstoff gewonnen, *F. Tiemann, B.* **33**, 3723 (1900).

<sup>4)</sup> Schon die  $\beta$ -Cyclogeraniumsäure ist schwer hydrierbar. Die Bicyclofarnesylsäure ist noch stärker sterisch gehindert.



<sup>1)</sup> A = Allophanat.

Zur Prüfung, ob die  $\beta$ -Bicyclosäure nur bei der Cyclisation des Esters gebildet wurde oder ob ihre Isolierung erst durch die partielle Umesterung mit der Ameisensäure möglich war, wurde das bei der Cyclisation der Farnesylsäure erhaltene Rohprodukt mit Diazomethan verestert und erneut der Behandlung mit Ameisensäure-Schwefelsäure unterworfen. Auch in diesem Fall bildete sich durch Umesterung ein saurer Anteil, aus dem sich  $\beta$ -Bicyclofarnesylsäure (XVI) vom Smp. 154,5—156° gewinnen liess.

Offenbar ist die Umesterung selektiv, so dass sie die Isolierung der  $\beta$ -Form aus dem Isomerengemisch ermöglicht.

Der mit Diazomethan erhaltene Ester XVII lieferte bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  ein festes  $\beta$ -Bicyclofarnesol (XXIII), Allophanat Smp. 161—162°. Eine Mischprobe mit dem früher aus dem flüssigen Stereoisomerengemisch von  $\alpha$ -Bicyclofarnesol (XXII) isolierten Allophanat vom Smp. 162—164<sup>01</sup>) ergab eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 30°.

### B) Cyclisation von Farnesylsäure aus Geranylaceton (Reformatsky).

Nach *Ch. A. Vodoz & H. Schinz*<sup>2)</sup> eignet sich die durch Pyrolyse von  $\beta$ -Acetoxy- $\alpha$ ,  $\beta$ -dihydrogeraniunsäureester und nachfolgende Verseifung hergestellte Geraniunsäure gut zur Cyclisation. Wir stellten deshalb Farnesylsäure — die Geraniunsäure der Sesquiterpenreihe — auf analoge Art dar. Geranylaceton (V) wurde nach *Reformatsky* mit Bromessigester zum Oxyester VI kondensiert. Das entsprechende Acetat VII unterwarf man der Pyrolyse. Der ungesättigte Ester IV ( $\lambda$  220 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,1$ ) wurde zur Säure II verseift ( $\lambda$  220 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,9$ ).

1. Cyclisation der Säure. Die Säure II wurde wie üblich mit Ameisensäure, unter Zusatz von wenig Schwefelsäure cyclisiert und das Reaktionsprodukt, wie früher beschrieben, mit methanolischer Schwefelsäure partiell verestert. Man isolierte  $\frac{1}{3}$  schwer veresterbare Säure und  $\frac{2}{3}$  Ester. Die erstere bestand aus Bicyclofarnesylsäure (hauptsächlich  $\alpha$ -Form XIII). Bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  bildete sich der Alkohol XXII, der das bekannte Allophanat vom Smp. 193,5—194,5° ergab.

Der Ester (aus der leicht veresterbaren Säure) nahm bei der Hydrierung in Eisessig mit Platinoxyd-Katalysator 1 Mol Wasserstoff auf, was für das Vorliegen einer bicyclischen Verbindung spricht. In Analogie mit Erfahrungen in der Monoterpenreihe<sup>3)</sup> dürfte dieser Verbindung die Konstitution eines Allo-bicyclofarnesylesters XX zu-

<sup>1)</sup> *Helv.* **33**, 1133 (Exp. Teil) (1950).

<sup>2)</sup> *Helv.* **33**, 1313 (1950).

<sup>3)</sup> Vgl. die Allo-cyclogeraniunsäure von *Ch. A. Vodoz & H. Schinz*, *Helv.* **33**, 1035, 1040 (1950).

kommen. Das UV.-Spektrum zeigte kontinuierliche Absorption bei  $\lambda = 280-220 \text{ m}\mu$  (Endabsorption  $\log \varepsilon = 3,3$ ); die Substanz ist also nicht  $\alpha, \beta$ -ungesättigt. Der entsprechende Alkohol **XXIV**, der bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  erhalten wurde, ergab ein Allophanat vom Smp.  $187-190^\circ$ .

2. Cyclisation des Esters. Bei der Cyclisation des Esters **IV** wurde auf gleiche Weise wie bei A)  $\beta$ -Bicyclofarnesylsäure **XVI** vom Smp.  $154,5-156^\circ$  isoliert. Vom Neutralteil des Cyclisationsproduktes waren  $\frac{2}{3}$  schwer verseifbar und bestanden aus  $\alpha$ -Bicycloester **XV**. Das Allophanat des entsprechenden Alkohols schmolz bei  $193,5$  bis  $194,5^\circ$ . Die bei der partiellen Verseifung gewonnene Allo-bicyclosäure (**XIX**) ( $\frac{1}{3}$ ) ergab bei der Reduktion einen Alkohol **XXIV**, dessen Allophanat bei  $152-156^\circ$  schmolz.

C) Cyclisation von Dihydro- $\alpha$ - und Dihydro- $\beta$ -jonyliden-essigsäure aus Dihydro- $\alpha$ - und Dihydro- $\beta$ -jonon nach der Acetylenäther-Methode.

Die früher mittels Äthoxyacetylen aus den Dihydro-jononen gewonnenen Dihydro-jonyliden-essigsäuren ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Form) hatten bei der Cyclisation beide 40% flüssige Bicyclosäure ( $\alpha$ ) ergeben; der bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  entstandene Alkohol lieferte ein Allophanat vom Smp.  $193,5-194,5^\circ$ .

Nachträglich wurden auch die leicht veresterbaren Teile des Cyclisationsgemisches (nur vom  $\beta$ -Produkt) untersucht. Der Ester nahm bei der Hydrierung in Eisessig mit Platinoxyd-Katalysator 1 Mol Wasserstoff auf; es dürfte also auch hier ein Allo-bicycloester (**XX**) vorliegen. Im UV.-Spektrum zeigte er kontinuierliche Absorption bei  $\lambda = 280-220 \text{ m}\mu^1$ . Das Allophanat des entsprechenden Alkohols schmolz bei  $141-145^\circ$ .

D) Cyclisation von Dihydro- $\alpha$ -jonylidenessigsäure aus Dihydro- $\alpha$ -jonon nach *Reformatzky*.

Wir stellten den monocyclischen  $\alpha$ -Ester **XII** auch ausgehend von Dihydro- $\alpha$ -jonon **VIII** durch Kondensation mit Bromessigester und Zink zum Oxyester **IX** und Pyrolyse des entsprechenden Acetats **X** her. Der ungesättigte Ester **XII** zeigte  $\lambda_{\max} 220 \text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon = 4,1$ .

1. Cyclisation der Säure. Die aus Ester **XII** durch Verseifen gewonnene Dihydro- $\alpha$ -jonyliden-essigsäure **XI** ergab bei der Cyclisation 40% Bicyclofarnesylsäure (hauptsächlich  $\alpha$ -Form **XIII**), die durch das Allophanat des entsprechenden Alkohols **XXII** vom Smp.  $193,5-194,5^\circ$  charakterisiert wurde. Die anderen 60% waren leicht veresterbar. Der Ester nahm bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig mit Platinoxydkatalysator 1 Mol Wasserstoff auf und zeigte im

<sup>1)</sup> Nach dem hohen Wert der Endabsorption  $\log \varepsilon = 3,8$  befindet sich die Doppelbindung z. T. in  $\alpha, \beta$ -Stellung zur Estergruppe.

UV.-Spektrum kontinuierliche Absorption bei 280—220 m $\mu$ . Der offenbar vorliegende Allo-bicycloester XXI gab bei der Reduktion einen Alkohol, dessen Allophanat bei 177—178° schmolz.

Bei Dehydrierungsversuchen mit 10-proz. Palladiumkohle bei ca. 300° blieb die Substanz unverändert.

2. *Cyclisation des Esters.* Die Cyclisation des Esters XII ergab wie diejenige des aliphatischen Analogons IV bei B) einen durch Umesterung mit Ameisensäure entstandenen sauren Anteil. Zwecks leichterer Untersuchung entfernte man daraus zuerst die leicht veresterbaren Isomeren durch Erwärmen mit methanolischer Schwefelsäure. Aus dem nicht Veresterbaren isolierte man  $\beta$ -Bicyclofarnesylsäure (XVI) vom Smp. 154,5—156°, die mit den bei A) und B) beschriebenen Präparaten identisch war. Ausserdem wurde durch fraktionierte Kristallisation eine bei 98—101° schmelzende Säure erhalten, die wahrscheinlich aus der anderen diastereomeren Form der  $\beta$ -Bicyclosäure bestand, wie aus dem gleichen Verhalten bei der Hydrierung und aus der Identität der UV.- und IR.-Spektren hervorgeht.

Der nicht umgeesterte Teil des Cyclisationsproduktes wurde durch partielle Verseifung in  $\frac{2}{3}$   $\alpha$ -Bicyclofarnesylsäure-ester (XIV) und  $\frac{1}{3}$  Allo-bicyclofarnesylsäure (XIX) getrennt. Die  $\alpha$ -Cycloverbindung konnte durch das bekannte Allophanat des Alkohols XXII vom Smp. 193,5—194,5° charakterisiert werden. Der Alkohol aus der Allo-cyclosäure ergab das ebenfalls bekannte Allophanat vom Smp. 177—178°.

### E) Diskussion.

Nur die Farnesylsäure aus Farnesal (A) lieferte praktisch quantitativ Bicyclo-farnesylsäure ( $\alpha$ - neben wenig  $\beta$ -Form). Die durch Pyrolyse von  $\beta$ -Acetoxy- $\alpha$ , $\beta$ -dihydro-farnesylsäureester gewonnene Farnesylsäure (B) sowie die mittels Acetylenäther (C) oder nach *Reformatzky* (D) hergestellten Monocyclo-farnesylsäuren (Jonylideneessigsäuren) ergaben daneben immer noch Allo-bicyclo-farnesylsäure (verschiedene Diastereomere und wahrscheinlich auch verschiedene Doppelbindungs-Isomere). Die Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens dürfte in der räumlichen Lage der Substituenten an der zum Carbonyl  $\alpha$ , $\beta$ -ständigen Doppelbindung liegen. Bei der Pyrolyse der  $\beta$ -Acetoxyester entsteht nach früheren Erfahrungen ein *cis*-reiches Gemisch<sup>1)</sup>  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigter Ester<sup>2)</sup>, während die Farnesylsäure aus Farnesal offenbar hauptsächlich aus der *trans*-Form besteht. Für die mit Äthoxyacetylen gewonnene Monocyclosäure (C) muss man daher auf ein ähnlich zusammengesetztes Gemisch schliessen, wie bei den Säuren aus den Acetoxyestern.

<sup>1)</sup> Bei der Bezeichnung „*cis*“ beziehen wir uns auf die gegenseitige Lage von funktioneller Gruppe und längeren Seitenstück.

<sup>2)</sup> H. Favre & H. Schinz, Helv. 35, 1627 (1952); vgl. D. J. Bennet, G. R. Ramage & J. L. Simonsen, Soc. 1940, 418.

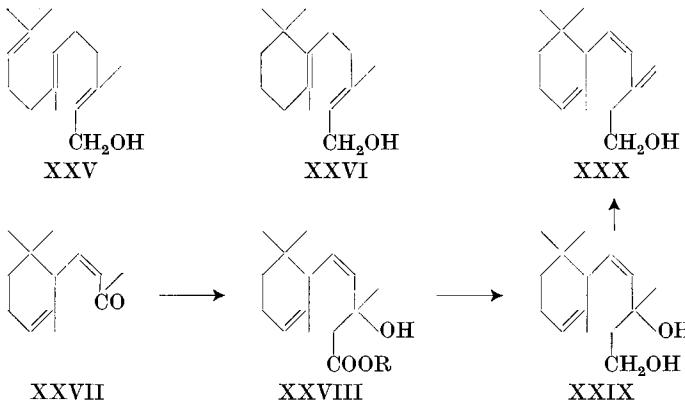
Die Modellbetrachtung zeigt, dass bei der trans-Form die Bildung des „normalen“ Ringschlusses zur Bicyclo-farnesylsäure<sup>1)</sup> begünstigt ist, im Gegensatz zur cis-Form, bei der ein Ringschluss zur „Alloform“ sterisch bevorzugt ist. Letztere Cyclisation vollzieht sich wahrscheinlich nach Wanderung der Doppelbindung in die  $\beta,\gamma$ -Stellung unter dem Einfluss des sauren Mediums. Diese Verschiebung der Doppelbindung und Cyclisation zur Alloform verläuft bei der cis-Form offenbar rascher als der „normale“ Ringschluss.

In der Monoterpenreihe wurde die Bildung des Allocyclotyps bei der Cyclisation von Geraniunsäure aus Acetoxy-dihydro-geraniunsäureester bei den damaligen kleinen Ansätzen nicht beobachtet. Allo-cyclogeraniunsäure wurde dort erhalten, wenn eine stark mit  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Isomeren verunreinigte Geraniunsäure zur Cyclisation gelangte. Über eine genauere Untersuchung der Verhältnisse in der Monoterpenreihe werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

#### F) Einige weitere Farnesolabkömmlinge.

Ausser den oben beschriebenen Bicyclofarnesolen XXII, XXIII und XXIV wurden einige weitere mit Farnesol nahe verwandte Alkohole hergestellt.

Aus dem cis-reichen Farnesylsäureester (IV) (über Acetoxyester) erhielt man bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  ein cis-reiches Farnesol XXV, welches sich sowohl vom natürlichen Farnesol als auch von dem nach der Synthese von *L. Ruzicka*<sup>2)</sup> gewonnenen Präparat unterschied. Das Allophanat schmolz bei  $85-86^\circ$ <sup>3)</sup>.



<sup>1)</sup> D. h. für die gegenseitige Annäherung von Donor- und Acceptorzentrum; vgl. die elektronentheoretische Auffassung des Cyclisationsmechanismus, *A. Eschenmoser & H. Schinz*, *Helv.* **33**, 171 (1950); *A. Caliezi, E. Lederer & H. Schinz*, *Helv.* **34**, 879 (1951).

<sup>2)</sup> *Helv.* **6**, 492 (1923).

<sup>3)</sup> Allophanat des nach *L. Ruzicka* hergestellten Farnesols Smp.  $92-93^\circ$ , *F. Zobrist & H. Schinz*, *Helv.* **32**, 1192 (1949). Für ein natürliches Farnesol fand *Y. R. Naves* Allophanat Smp.  $78-79^\circ$ , *Helv.* **30**, 285 (1947).

Durch Reduktion von Dihydro- $\beta$ -jonyliden-essigester erhielt man das entsprechende Monoциclo-farnesol (XXVI); dieses lieferte ein Allophanat vom Smp. 160—164° und eine geringe Menge eines solchen vom Smp. 187—188°.

Ferner wurde ein „Dehydro-monocyclo-isofarnesol“ XXX auf folgende Weise gewonnen:  $\alpha$ -Jonor (XXVII) wurde mit Bromessigester zum Oxyester XXVIII kondensiert und dieser zum Diol XXIX reduziert. Beim Kochen mit Acetanhydrid entstand aus XXIX unter Abspaltung von Essigsäure ein Monoacetat, das bei der Verseifung den Alkohol XXX lieferte. Die Lage der neu entstandenen Doppelbindung ergibt sich aus der Regel von *Pfau & Plattner*<sup>1)</sup>. Das IR-Spektrum zeigte die für die ( $>C=CH_2$ )-Gruppe charakteristischen Banden bei 890 und 1645  $\text{cm}^{-1}$ .

Wir danken der Firma *Chuit, Naef & Cie., Firmenich & Cie., Scrs.*, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup><sup>3)</sup>.

#### A) Cyclisation von Farnesylsäure aus Farnesal.

Cyclisation des Esters III. 5 g Farnesylsäure (II) aus Farnesal<sup>4)</sup> (I) wurden mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in den Methylester III übergeführt.

UV.-Spektrum<sup>5)</sup>:  $\lambda$  280  $\text{m}\mu$ :  $\log \epsilon = 1,6; 260:2,9; 240:3,8; 220:4,2$ .

Dieser Ester wurde unter Röhren zu einem Gemisch von 10  $\text{cm}^3$  100-proz. Ameisensäure und 20 Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Weise getropft, dass die Temperatur 40° nicht überschritt. Darauf erwärmt man das Gemisch  $\frac{3}{4}$  Std. auf 60°. Dann wurde das Ganze in Äther aufgenommen und in sauren (1,97 g) und neutralen Teil (2,88 g) getrennt.

a) Saurer Teil: 1,2 g davon wurden mit einem Gemisch von 7  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_3\text{OH}$  und 0,45  $\text{cm}^3$  konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Std. am Rückfluss gekocht. Verestert 0,3 g; sauer geblieben 0,8 g, teilweise fest. Nach Umkristallisieren aus Petroläther Smp. 154,5—156°,  $\beta$ -Bicyclofarnesylsäure (XVI). Daneben flüssige Teile.

3,700 mg Subst. gaben 10,323 mg  $\text{CO}_2$  und 3,374 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$  Ber. C 76,22 H 10,24% Gef. C 76,14 H 10,20%

185 mg Säure XVI wurden mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  verestert und der Ester mit 164 mg  $\text{LiAlH}_4$  reduziert. Das Allophanat des erhaltenen festen Alkohols schmolz bei 161—162° (aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

3,740 mg Subst. gaben 9,078 mg  $\text{CO}_2$  und 3,115 mg  $\text{H}_2\text{O}$

3,256 mg Subst. gaben 0,270  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (21°/717 mm)

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$  Ber. C 66,20 H 9,15 N 9,08%

Gef. „ 66,24 „ 9,32 „ 9,08%

b) Neutraler Teil: Mit 1,3 g NaOH in 10  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_3\text{OH}$  1 Std. unter Rückfluss gekocht. Unverseift gebliebener Ester 2,5 g. Reduktion zum Alkohol mit  $\text{LiAlH}_4$ <sup>6)</sup>; Allophanat, Smp. 193,5—194,5° (fünfmal aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Nach Smp. und Mischprobe mit dem früher erhaltenen<sup>7)</sup> sowie mit dem bei B) beschriebenen Präparat identisch.

<sup>1)</sup> *Helv.* **15**, 1250 (1932).

<sup>2)</sup> Bei den Smp.-Angaben ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

<sup>3)</sup> Zum Teil mitbearbeitet von *E. Bolz*.

<sup>4)</sup> *Helv.* **32**, 2556 (1949).

<sup>5)</sup> Alle UV.-Spektren wurden mit dem *Beckmann*-Apparat in alkoholischer Lösung aufgenommen.

<sup>6)</sup> Ausführung siehe *Helv.* **32**, 2556 (1949).

<sup>7)</sup> *Helv.* **33**, 1129 (1950).

## B) Cyclisation von Farnesylsäure aus Geranylacetone (Reformatzky).

Reformatzky. Zu 5 g mit Jod aktivierte Zn-Spänen liess man ein Gemisch von 12 g Geranylacetone (V)<sup>1)</sup>, 11,5 g Bromessigester, 10 cm<sup>3</sup> abs. Äther und 10 cm<sup>3</sup> abs. Benzol langsam zufließen. Nach Abflauen der Reaktion erwärmt man das Ganze 1½ Std. am Rückfluss. Die Aufarbeitung ergab 14,4 g (82%) Oxyester VI, Sdp.<sub>0,2</sub> 128–130°. Analysenfraktion: d<sub>4</sub><sup>21</sup> = 0,9416; n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4682; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 82,95; gef. 83,40.

3,334 mg Subst. gaben 8,833 mg CO<sub>2</sub> und 3,220 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 72,30 H 10,71% Gef. C 72,30 H 10,81%

Pyrolyse des Acetats VII. 10 g Oxyester VI wurden durch 3ständiges Kochen mit 10 g Acetanhydrid acetyliert. Erhalten 11 g Acetoxyester VII, Sdp.<sub>0,05</sub> 126–129°. Diesen liess man bei 600 mm in einen auf 350° erhitzten Vigreux-Kolben (5 cm<sup>3</sup> Inhalt, Metallbad) eintropfen. Das Destillat wurde direkt einer zweiten Pyrolyse unterworfen. Aufarbeitung mit Äther, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser. Erhalten 7,9 g Ester IV. Mittelfraktion: Sdp.<sub>0,25</sub> 115°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9135; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4792; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 80,96; gef. 82,14; EM<sub>D</sub> = +1,18.

UV.-Spektrum:  $\lambda$  275 m $\mu$ : log  $\epsilon$  = 1,8; 260:2,5; 240:3,7; 220:4,1.

3,367 mg Subst. gaben 9,521 mg CO<sub>2</sub> und 3,232 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 77,22 H 10,68% Gef. C 77,17 H 10,74%

Säure II. 5 g Ester IV ergaben bei der Verseifung mit 2,2 g KOH in 14 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH durch 1ständiges Erwärmen am Rückfluss 3,7 g Säure II. Mittelfraktion Sdp.<sub>0,1</sub> = 139–141°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9492; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4893; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 71,60; gef. 72,39; EM<sub>D</sub> = +0,79.

UV.-Spektrum:  $\lambda$  280 m $\mu$ : log  $\epsilon$  = 1,8; 260:2,5; 240:3,3; 220:3,9.

3,340 mg Subst. gaben 9,272 mg CO<sub>2</sub> und 3,056 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,22 H 10,24% Gef. C 75,76 H 10,24%

Cyclisation von Säure II. Ansatz 3,1 g Säure II. Ausführung wie früher angegeben<sup>2)</sup>. Die partielle Veresterung mit CH<sub>3</sub>OH–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am kochenden Wasserbad lieferte 1 g Säure und 2 g Neutralteile.

a) Säure flüssig, Sdp.<sub>0,1</sub> 135–140°. Mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> verestert und mit LiAlH<sub>4</sub> zum Alkohol reduziert. Alkohol XXII, Allophanat: Smp. 193,5–194,5°.

3,761 mg Subst. gaben 9,102 mg CO<sub>2</sub> und 3,128 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 66,20 H 9,15% Gef. C 66,04 H 9,31%

b) Neutralteil Sdp.<sub>0,1</sub> 95–99°; 1,5 g. Verseift zur Säure und diese wiederum mit HCOOH–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt (Cyclisation). Dabei blieb die Substanz unverändert und gab keine schwer veresterbare Säure. Rückverestert mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

UV.-Spektrum des Esters:  $\lambda$  280 m $\mu$ : log  $\epsilon$  = 2,0; 260:2,5; 240:2,9; 220:3,3.

150 mg in Eisessig in Gegenwart von 30 mg PtO<sub>2</sub> (vorhydriert) mit H<sub>2</sub> geschüttelt. Aufnahme 1 Mol.

600 mg mit LiAlH<sub>4</sub> zum Alkohol XXIV (flüssig) reduziert. Allophanat: Smp. 187–190° (sechsmal aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

3,772 mg Subst. gaben 9,194 mg CO<sub>2</sub> und 3,006 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 66,20 H 9,15% Gef. C 66,53 H 8,99%

Mischproben mit den Präparaten vom Smp. 181–182° bzw. 193,5–194,5° aus Alkohol XXII ergaben Depressionen von 20°.

Cyclisation des Esters IV. 5 g Ester IV cyclisiert wie bei A). Reaktionsprodukt neutral 2,75 g, sauer 1,95 g.

<sup>1)</sup> Vgl. L. Colombi & H. Schinz, Helv. 35, 1066 (1952).

<sup>2)</sup> Helv. 32, 2559 (1949).

a) Saurer Teil: die partielle Veresterung ergab 300 g Ester; sauer geblieben 750 mg; Smp. 154,5—156° (siebenmal aus Petroläther),  $\beta$ -Cyclosäure XVI.

3,786 mg Subst. gaben 10,566 mg  $\text{CO}_2$  und 3,467 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$  Ber. C 76,22 H 10,24% Gef. C 76,16 H 10,25%

Daneben flüssige Isomere.

b) Neutralteil partiell verseift. Das neutral Gebliebene (1,7 g) gab bei der Destillation 1,37 g  $\alpha$ -Bicycloester XV, Sdp.<sub>0,05</sub> 94—96°. Mittelfraktion:  $d_4^{20} = 0,9880$ ;  $n_D^{20} = 1,4901$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$  77,49; gef. 77,42.

3,421 mg Subst. gaben 9,660 mg  $\text{CO}_2$  und 3,302 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$  Ber. C 77,22 H 10,68% Gef. C 77,06 H 10,79%

Die Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  ergab Alkohol XXII, Allophanat: Smp. 193,5—194,5°.

3,710 mg Subst. gaben 8,984 mg  $\text{CO}_2$  und 3,038 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$  Ber. C 66,20 H 9,15% Gef. C 66,08 H 9,16%

Saurer Teil von der partiellen Verscifung 850 mg, Sdp.<sub>0,05</sub> 127—131°. 100 mg in Eisessig hydriert, Katalysator 30 mg  $\text{PtO}_2$  (vorhydriert). Aufnahme 1,1 Mol.  $\text{H}_2$ . Hydrierungsprodukt gesättigt gegen  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ .

700 mg mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert zum Allo-cycloalkohol XXIV. Allophanat: Smp. 152—156° (viermal aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

3,718 mg Subst. gaben 9,019 mg  $\text{CO}_2$  und 3,061 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$  Ber. C 66,20 H 9,15% Gef. C 66,20 H 9,21%

C) Cyclisation von Dihydro- $\alpha$ - und Dihydro- $\beta$ -jonylideneessigsäure aus Dihydro- $\alpha$ - bzw. Dihydro- $\beta$ -jonon nach der Acetylenäthermethode.

Ein früher beschriebener Cyclisationsversuch<sup>1)</sup> mit 3 g Dihydro- $\beta$ -jonylideneessigsäure hatte bei der Veresterung mit  $\text{CH}_3\text{OH}$ — $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,24 g unveresterte Teile =  $\alpha$ -Bicyclösäure XIII ergeben. Der veresterte Teil (1,80 g) wurde destilliert.

UV.-Spektrum:  $\lambda$  280  $\text{m}\mu$ :  $\log \epsilon = 1,5$ ; 260:2,4; 240:3,3; 220:3,8.

185 mg nahmen bei der Hydrierung in Eisessig (40 mg vorhydriertes  $\text{PtO}_2$ ) 1 Mol  $\text{H}_2$  auf. Gesättigt gegen  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ .

470 mg wurden mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Alkohol XXIV reduziert. Allophanat: Smp 141—145° (fünfmal aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

3,760 mg Subst. gaben 9,122 mg  $\text{CO}_2$  und 3,102 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
3,540 mg Subst. gaben 0,295  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (21°/724 mm)  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$  Ber. C 66,20 H 9,15 N 9,09%  
Gef. , , 66,21 , , 9,23 , , 9,22%

D) Cyclisation von  $\alpha$ -Jonylideneessigsäure aus Dihydro- $\alpha$ -jonon nach Reformatsky.

Reformatsky. Ansatz 12 g Dihydro- $\alpha$ -ionon (VIII), 11,5 g Bromessigester, 5  $\text{cm}^3$  Benzol, 10  $\text{cm}^3$  Äther, 5 g Zink. Ausführung wie bei B). Erhalten 15,2 g (88%) Oxyester IX, Sdp.<sub>0,1</sub> 115—118°. Analysenfraktion: Sdp.<sub>0,1</sub> 116—118°;  $d_4^{20} = 0,9794$ ;  $n_D^{20} = 1,4743$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_3$  81,22; gef. 81,10.

3,721 mg Subst. gaben 9,884 mg  $\text{CO}_2$  und 3,592 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_3$  Ber. C 72,30 H 10,71% Gef. C 72,48 H 10,80%

Pyrolyse des Acetoxyesters X. 13,2 g Oxyester IX acetyliert wie bei B). Erhalten 14,6 g Acetat X, Sdp.<sub>0,1</sub> 115—119°. Pyrolyse bei 350° und 730 mm. Wiederholung der Operation wie bei B). Erhalten 10,5 g Ester XII. Analysenfraktion: Sdp.<sub>0,08</sub> 103°,  $d_4^{20} = 0,9502$ ;  $n_D^{20} = 1,4957$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$  79,22; gef. 81,21;  $\text{EM}_D = +1,99$ .

3,929 mg Subst. gaben 11,112 mg  $\text{CO}_2$  und 3,732 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$  Ber. C 77,22 H 10,68% Gef. C 77,18 H 10,63%

<sup>1)</sup> Helv. 33, 1135 (Exp. Teil) (1949).

Säure XI. 5 g Ester XII wurden mit 15-proz. KOH—CH<sub>3</sub>OH verseift (vgl. B). Erhalten 4,2 g Säure XI, Sdp.<sub>0,1</sub> 128—132°. Mittelfraktion 131°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9867; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4984; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 69,87; gef. 70,28; EM<sub>D</sub> = +0,41.

3,950 mg Subst. gaben 11,013 mg CO<sub>2</sub> und 3,642 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,22 H 10,24% Gef. C 76,08 H 10,32%

Cyclisation von Säure XI. Ansatz 3,7 g. Ausführung wie früher beschrieben. Die partielle Veresterung ergab 1,65 g saure und 2,4 g neutrale Teile.

a) Saurer Teil: die Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> lieferte Alkohol XXII. Allophanat: Smp. 193,5—194,5°.

b) Neutralteil: Die Destillation ergab 1,6 g Allo-bicycloester XX, Sdp.<sub>0,15</sub> 90—92°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9857; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4866; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 72,87; gef. 72,99.

UV.-Spektrum:  $\lambda$  280 m $\mu$ : log  $\varepsilon$  = 1,8; 260:2,9; 240:3,0; 220:3,5.

3,605 mg Subst. gaben 10,147 mg CO<sub>2</sub> und 3,386 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,75 H 10,47% Gef. C 76,82 H 10,51%

105 mg wurden in Eisessig hydriert (50 mg PtO<sub>2</sub> vorhydriert). Aufnahme 1 Mol H<sub>2</sub>; Hydrierungsprodukt gesättigt gegen C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

600 mg wurden zum Alkohol XXIV reduziert. Allophanat: Smp. 177—178° (fünfmal aus CH<sub>3</sub>OH).

3,780 mg Subst. gaben 9,194 mg CO<sub>2</sub> und 3,103 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 66,20 H 9,15% Gef. C 66,38 H 9,19%

Cyclisation des Esters XII. 5 g Ester XII gaben bei der Cyclisation 2,95 g neutrale und 1,7 g saure Teile.

a) Saurer Teil: bei der partiellen Veresterung 500 mg reagiert, 1,1 g sauer geblieben =  $\beta$ -Bicyclösäure XVI. Bei der fraktionierten Kristallisation zwei Präparate erhalten: 1) Smp. 154,5—156° und 2) Smp. 98—101°.

1) 3,877 mg Subst. gaben 10,800 mg CO<sub>2</sub> und 3,563 mg H<sub>2</sub>O  
2) 3,849 mg Subst. gaben 10,769 mg CO<sub>2</sub> und 3,539 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,22 H 10,24%  
Gef. 1) „ 76,02 „ 10,28% 2) C 76,35 H 10,24%

b) Neutralteil: Die partielle Verseifung ergab 800 mg Allobicyclösäure XIX. 2,15 g  $\alpha$ -Bicycloester XV blieben unverseift. Dieser zeigte Sdp.<sub>0,05</sub> 88—96°; Destillat 1,85 g.

3,408 mg Subst. gaben 9,666 mg CO<sub>2</sub> und 3,313 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 77,22 H 10,68% Gef. C 77,40 H 10,88%

1,45 g Ester XV wurden mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Erhalten 1,1 g Alkohol XXII, Sdp.<sub>0,15</sub> 95—97°. Allophanat: Smp. 193,5—194,5°.

Die Allobicyclösäure XIX wurde mit CH<sub>3</sub>OH—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rückverestert. Sdp.<sub>0,05</sub> 95° (Methylester XX); d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9808; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4866; M<sub>D</sub> ber. für C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 72,87; gef. 73,35.

132 mg Ester XX wurden hydriert (Eisessig, PtO<sub>2</sub>). Aufnahme 1 Mol. 450 mg wurden reduziert. Alkohol XXIV gab Allophanat: Smp. 177—178°. Identisch mit dem Präparat von der Cyclisation der Säure.

3,760 mg Subst. gaben 9,145 mg CO<sub>2</sub> und 3,045 mg H<sub>2</sub>O  
2,952 mg Subst. gaben 0,239 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°/718 mm)  
C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 66,20 H 9,15 N 9,08%  
Gef. „ 66,37 H 9,06 „ 8,91%

#### F) Einige weitere Farnesolabkömmlinge.

Cis-reiches Farnesol XXV. 2 g Farnesylsäureester IV (dargestellt wie unter B) beschrieben) wurden mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Erhalten 1,5 g Farnesol XXV, Sdp.<sub>0,2</sub> 104

bis 106°. Nach Reinigung über das saure Phtalat zeigte das Präparat:  $d_4^{21} = 0,8844$ ;  $n_D^{21} = 1,4872$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{15}H_{26}O$  71,59; gef. 72,38.

3,718 mg Subst. gaben 11,012 mg  $CO_2$  und 3,886 mg  $H_2O$   
 $C_{15}H_{26}O$  Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 80,83 H 11,68%

Allophanat: Smp. 85—86° (viermal aus  $C_2H_5OH$ ), zersetzt sich in kurzer Zeit. Mischsmp. mit einem Präparat vom Smp. 92° (Farnesolsynthese nach *Ruzicka*) lag bei 89°.

3,802 mg Subst. gaben 9,216 mg  $CO_2$  und 3,081 mg  $H_2O$   
 $C_{17}H_{28}O_3N_2$  Ber. C 66,20 H 9,15% Gef. C 66,15 H 9,07%

Monocyclo-farnesol XXVI. 0,73 g Dihydro- $\beta$ -jonyliden-essigsäureester wurden mit  $LiAlH_4$  reduziert. Der Alkohol zeigte  $n_D^{22} = 1,494$ .

3,923 mg Subst. gaben 11,670 mg  $CO_2$  und 4,105 mg  $H_2O$   
 $C_{15}H_{26}O$  Ber. 81,02 H 11,79% Gef. C 81,18 H 11,70%

Allophanat: Smp. 187—189° (Präparat 1); daneben ein leichter lösliches Präparat 2, Smp. 160—165° (aus Alkohol).

1. 3,780 mg Subst. gaben 9,270 mg  $CO_2$  und 3,171 mg  $H_2O$
  2. 3,484 mg Subst. gaben 8,453 mg  $CO_2$  und 2,821 mg  $H_2O$
- $C_{17}H_{28}O_3N_2$  Ber. C 66,20 H 9,15%  
Gef. 1) , , 66,92 , , 9,36%; 2) C 66,21 H 9,06%

Oxyester XXVIII aus  $\alpha$ -Jonon. 19,2 g  $\alpha$ -Jonon (XXVII) wurden mit 16,7 g Bromessigester (Verdünnungsmittel 20 cm<sup>3</sup> abs. Äther und 5 cm<sup>3</sup> Benzol) und 7,5 g Zink nach *Reformatzky* umgesetzt. Oxyester XXVIII 23,5 g, Sdp.<sub>0,04</sub> 108—111°. Zur Abtrennung noch vorhandenen Ketons wurde das Produkt mit 5 g *Girard*-Reagens P behandelt. Erhalten ketonfreier Oxyester 21 g, Sdp.<sub>0,1</sub> 112—113°;  $d_4^{20} = 0,9766$ ;  $n_D^{20} = 1,4783$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{17}H_{28}O_3$  80,75; gef. 81,37.

2,911 mg Subst. gaben 7,758 mg  $CO_2$  und 2,642 mg  $H_2O$   
 $C_{17}H_{28}O_3$  Ber. C 72,82 H 10,07% Gef. C 72,73 H 10,16%

Reduktion zum Glykol XXIX. 20 g Ester XXVIII in 20 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurden bei Zimmertemperatur unter Röhren mit einer Aufschlemmlung von 3 g  $LiAlH_4$  (fein pulverisiert) in 150 cm<sup>3</sup> abs. Äther im Laufe von 20 Min. zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 20 Min. weiter. Dann zerstörte man unter Kühlung mit Eiswasser das überschüssige Hydrid. Der gebildete Niederschlag wurde mit 150 cm<sup>3</sup> 10-proz.  $H_2SO_4$  gelöst. Die Schichten wurden getrennt und die wässrige Lösung noch zweimal mit Äther ausgezogen. Die neutral gewaschene Ätherlösung lieferte 17,4 g zähflüssiges Öl. Bei der Destillation erhielt man neben einem kleinen Vorlauf 16 g Glykol XXIX, Sdp.<sub>0,1</sub> 130 bis 131°.  $d_4^{20} = 0,9723$ ;  $n_D^{20} = 1,4986$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{16}H_{26}O_2$  71,38; gef. 71,95.

3,200 mg Subst. gaben 8,854 mg  $CO_2$  und 3,111 mg  $H_2O$   
 $C_{15}H_{26}O_2$  Ber. C 75,56 H 11,00% Gef. C 75,51 H 10,87%

Wasserabspaltung zum „Dehydro-monocyclo-isofarnesol“ XXX. 7,5 g Glykol XXIX wurden durch Kochen am Rückfluss mit 13 g Acetanhydrid während 4 Std. acetyliert. Erhalten 4,9 g einer Fraktion vom Sdp.<sub>0,2</sub> 108—114° (hauptsächlich Acetat von Monoalkohol XXX, neben wenig Diacetat von Glykol XXIX); 2,5 g Rückstand. Die Verseifung der Fraktion 108—114° lieferte 4,4 g Rohalkohol, wovon 3,7 g bei 98—103° (0,15 mm) übergingen. Die Reinigung über die Phtalestersäure ergab 2,4 g reinen Alkohol XXX. Sdp.<sub>0,05</sub> 93—94°;  $d_4^{21} = 0,9369$ ;  $n_D^{21} = 1,5194$ ;  $M_D$  ber. für  $C_{15}H_{24}O$  69,39; gef. 71,49;  $EM_D = +2,10$ .

3,842 mg Subst. gaben 11,504 mg  $CO_2$  und 3,688 mg  $H_2O$   
 $C_{15}H_{24}O$  Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,71 H 10,74%

Das Allophanat war schmierig.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr *W. Manser*) ausgeführt. Die UV-Spektren verdanken wir Herrn Dr. *O. Häfliger*, das IR-Spektrum Herrn Dr. *H. H. Günthard* (Aufnahme im Spektro-Photometer von *Baird*).

### Zusammenfassung.

Der Verlauf der Cyclisation von Farnesylsäure und der Dihydrojonylidenessigsäuren sowie der entsprechenden Ester zu bicyclischen Isomeren hängt davon ab, ob die aliphatischen bzw. monocyclischen Ausgangssubstanzen an der zur Carboxylgruppe  $\alpha$ ,  $\beta$ -ständigen Doppelbindung cis- oder trans-Form besitzen. Trans-Verbindungen liefern  $\alpha$ -Bicycloprodukte. Aus cis-reichem Ausgangsmaterial erhielt man daneben grosse Mengen bicyclischer Produkte mit anderem Kohlenstoffsskelett, die wir als sog. „Allobicyclo-Verbindungen“ bezeichnen. Die  $\alpha$ -Bicycloverbindungen sind immer von gewissen Mengen der  $\beta$ -Isomeren begleitet, welche durch selektive Umesterung mit Ameisensäure abgetrennt werden können. Von allen 3 isomeren bicyclischen Säuren sowie von den entsprechenden, durch Reduktion der Ester mit  $\text{LiAlH}_4$  erhaltenen Alkoholen wurden mehrere stereoisomere Formen isoliert.

Es wurden noch je ein eis-reiches Farnesol und ein Monocyclofarnesol, ferner ein „Dehydro-monocyclo-isofarnesol“ hergestellt.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

### 209. Zur Kenntnis der Diterpene.

63. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Über zwei Cyclisationen in der Diterpenreihe

von A. Caliezi<sup>2)</sup> und H. Schinz.

(13. VI. 52.)

Nachdem wir aliphatische und monocyclische Sesquiterpенverbindungen in bicyclische Isomere verwandeln konnten<sup>3)</sup>, führten wir zwei Cyclisationen in der Diterpenreihe zu tricyclischen Verbindungen aus. Im Beispiel A) erfolgte die Bildung der 3 Ringe in einer Operation, bei B) wurde der dritte Ring in einer besondern Stufe mittels Wasserabspaltung geschlossen.

<sup>1)</sup> 62. Mitteilung: *Helv.* **35**, 817 (1952).

<sup>2)</sup> Vgl. A. Caliezi, Diss. ETH., erscheint demnächst.

<sup>3)</sup> F. Zobrist & H. Schinz, *Helv.* **32**, 1192 (1949); A. Caliezi & H. Schinz, *Helv.* **32**, 2556 (1949); **33**, 1129 (1950); **35**, 1637 (1952); A. Caliezi, E. Lederer & H. Schinz, *Helv.* **34**, 879 (1951); L. Colombi & H. Schinz, *Helv.* **35**, 1066 (1952).