

145. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

92. Mitteilung¹⁾.

Die Cyclisation der Dihydro- β - und der Dihydro- α -jonyliden-essigsäure zur α -Bicyclofarnesylsäure

von A. Caliezi und H. Schinz.

(3. V. 50.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ beschrieben wir die Cyclisation der Farnesylsäure (I). Sie lieferte in guter Ausbeute ein Gemisch einer flüssigen (b) und einer stereoisomeren, festen bicyclischen Säure (a), denen wir beiden die Konstitution II zuschrieben. Es gelang uns bisher nicht, ein kristallines Derivat der flüssigen Säure IIb darzustellen, hingegen konnten wir nun den entsprechenden flüssigen Alkohol IIIb durch sein Allophanat vom Smp. 191—192° charakterisieren, während der feste Alkohol IIIa (aus der festen Säure IIa) ein solches vom Smp. 181—182° gab. Die Mischprobe der beiden Allophanate zeigte eine Schmelzpunktserniedrigung von 20°.

Im Rahmen unserer Studien über die Cyclisation von Terpenverbindungen³⁾ schien es uns interessant, die Cyclisation der monocyclischen Farnesylsäure V (Dihydro- β -jonyliden-essigsäure) zu einem bicyclischen Isomeren zu untersuchen. Ausser dem Studium des Cyclisationsvorganges an sich hatte diese Untersuchung einen weiteren Zweck: Sollten bei dieser Reaktion die gleichen Produkte (oder eines davon) entstehen wie bei der Cyclisation der Farnesylsäure, so wäre damit die Richtigkeit der Formel II für die früher beschriebene feste und flüssige Bicyclofarnesylsäure (a und b) erwiesen⁴⁾.

Wir führten die Cyclisation auch mit Dihydro- α -jonyliden-essigsäure (VII) durch, um den Einfluss der Lage der Ringdoppelbindung bei dieser Cyclisation feststellen zu können.

Als Ausgangsmaterial dienten β - und α -Dihydro-jonon (IV bzw. VI), die man aus β - und α -Jonon durch Absättigen der Doppelbindung in der Seitenkette mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel

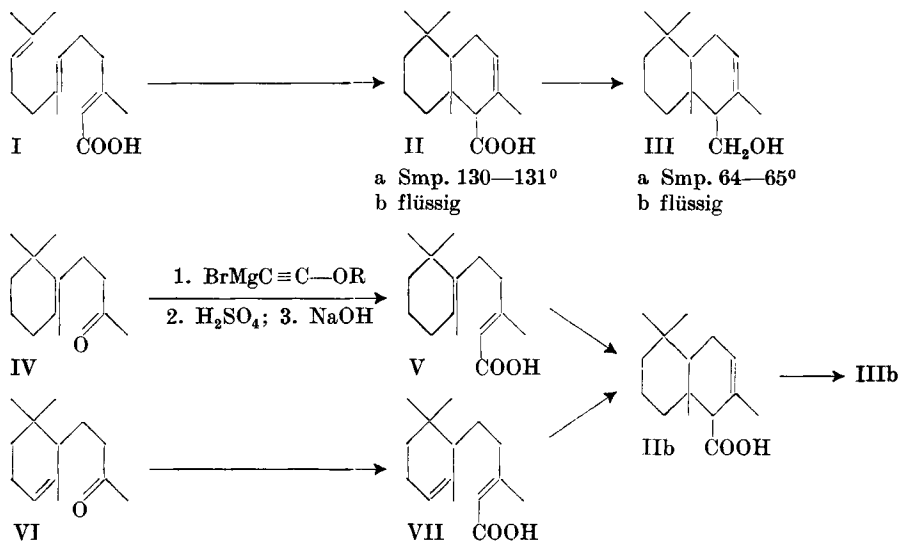
¹⁾ 91. Mitteilung, Helv. **33**, 171 (1950).

²⁾ A. Caliezi & H. Schinz, Helv. **32**, 2556 (1949).

³⁾ F. Zobrist & H. Schinz, Helv. **32**, 1192 (1949); A. Eschenmoser & H. Schinz, Helv. **33**, 171 (1950).

⁴⁾ Die Entstehung der gleichen Bicycloprodukte aus Farnesylsäure und Monocyclofarnesylsäure setzt ähnlichen sterischen Verlauf der Reaktion voraus. Wenn aus der Monocyclosäure ein anderes Produkt entstünde, wäre damit die Formel II für das Cyclisationsprodukt aus Farnesylsäure noch nicht widerlegt, da eine Verbindung dieser Formel in 4 verschiedenen racemischen Formen auftreten kann.

herstellte¹⁾. Die Dihydroketone wurden über die Semicarbazone gereinigt, welche beide zwischen 163 und 165° schmolzen. Die Infrarotspektren zeigen deutlich das Vorliegen der 2 Doppelbindungsisomeren IV und VI: Dasjenige des Dihydro- α -jonons weist die für die Gruppierung  charakteristischen Absorptionen bei 810 cm⁻¹ (δ -CH-Schwingung) und 1670 cm⁻¹ (ν -CC-Schwingung) auf, welche beim Dihydro- β -jonon fehlen (Gruppierung .



Die Überführung der Ketone in die α,β -ungesättigten Dihydrojonyliden-essigsäuren V bzw. VII erfolgte mittels Äthoxyacetylen²⁾. Die Kondensation der Grignard'schen Verbindung des Acetylen-äthers mit den Dihydro-jononen verlief glatt; die entstandenen tertiären Carbinole liessen sich aber bei 0,01 mm nicht destillieren. Wir führten deshalb die nachfolgende Umlagerung mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure an den rohen Reaktionsprodukten aus. Dabei erhielten wir in guter Ausbeute die gut destillierbaren Ester der Dihydrojonyliden-essigsäuren V und VII. Die UV.-Absorptionskurven der beiden Substanzen zeigten bei ca. 220 m μ ein Maximum. Die Verseifung mit 20-proz. methanolischer KOH bei Zimmertemperatur lieferte die entsprechenden Säuren, die durch ihre Benzyl-thiuroniumsalze charakterisiert wurden. Diese schmolzen beide bei 158,5—159,5° und zeigten bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung.

¹⁾ Y. R. Naves & P. Bachmann, Helv. **26**, 2151 (1943); Y. R. Naves, Helv. **32**, 206 (1949).

²⁾ D. A. van Dorp & J. F. Arens, Nature **160**, 189 (1947); R. **68**, 604 (1949); W. Graham, D. A. van Dorp & J. F. Arens, R. **68**, 609 (1949); J. Heilbron, E. R. M. Jones, M. Julia & B. C. L. Weedon, Soc. **1949**, 1823; Th. L. Jacobs, R. Cramer & J. E. Hanson, Am. Soc. **64**, 223 (1942).

Die Cyclisation erfolgte wie bei derjenigen der Farnesylsäure (I) mit 98–100-proz. Ameisensäure unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure. Da aber dabei keine sichtbare Reaktion eintrat, wurde das Gemisch einige Stunden auf 60° erwärmt. Zur Abtrennung der cyclisierten von der uncyclisierten Säure veresterte man das Reaktionsprodukt mit methanolischer Schwefelsäure und trennte die schwer veresterbare bicyclische Säure mit Alkali aus dem Gemisch ab.

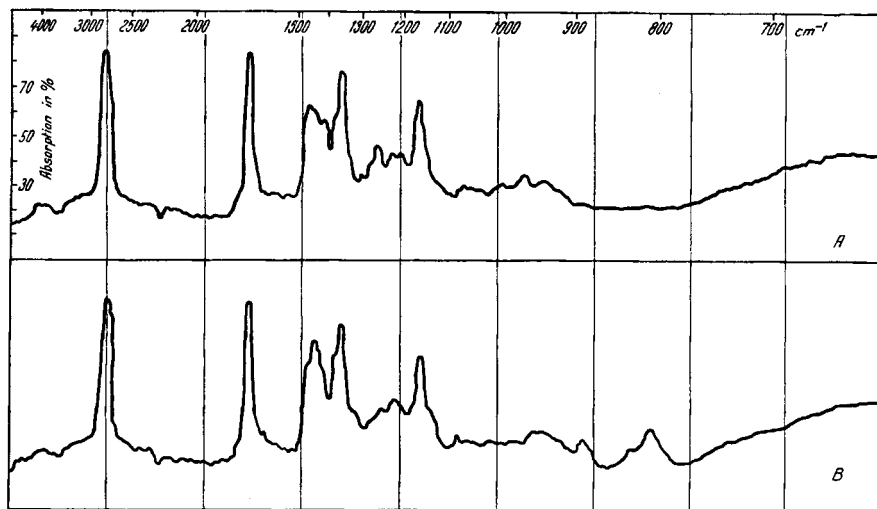


Fig. 1.

Infrarotspektren der Dihydrojonone¹⁾²⁾.

A: Dihydro-β-jonon (IV); B: Dihydro-α-jonon (VI).

Sowohl β- wie α-Dihydro-jonyliden-essigsäure gaben auf diese Weise in ca. 40-proz. Ausbeute je eine flüssige bicyclische Säure, deren IR.- und UV.-Spektren praktisch identisch sind mit denjenigen der früher erhaltenen flüssigen Bicyclofarnesylsäure IIb.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Platin in Eisessig nahm die cyclisierte Säure 1 Mol Wasserstoff auf.

Die Reduktion mit LiAlH₄ führte zu je einem flüssigen, nach Cedernholz riechenden Alkohol. Die Allophanate schmolzen bei 191–192° und zeigten bei der Mischprobe sowohl miteinander, als auch mit dem Allophanat des flüssigen Alkohols IIIb keine Schmelzpunktserniedrigung. Damit erfährt Formel II (a und b) für das Cyclisationsprodukt aus Farnesylsäure ihre Bestätigung.

Die Cyclisation der monocyclischen Säuren V und VII verlief auffallend langsam und schlecht, im Gegensatz zu der fast quantitativen

¹⁾ Die IR.-Spektren wurden mit dem Baird-Ultrarotspektrophotometer in unverdünntem Zustand aufgenommen.

²⁾ Vgl. H. Günthard & L. Ruzicka, *Helv.* **31**, 645 (1948); **32**, 2126 (1949).

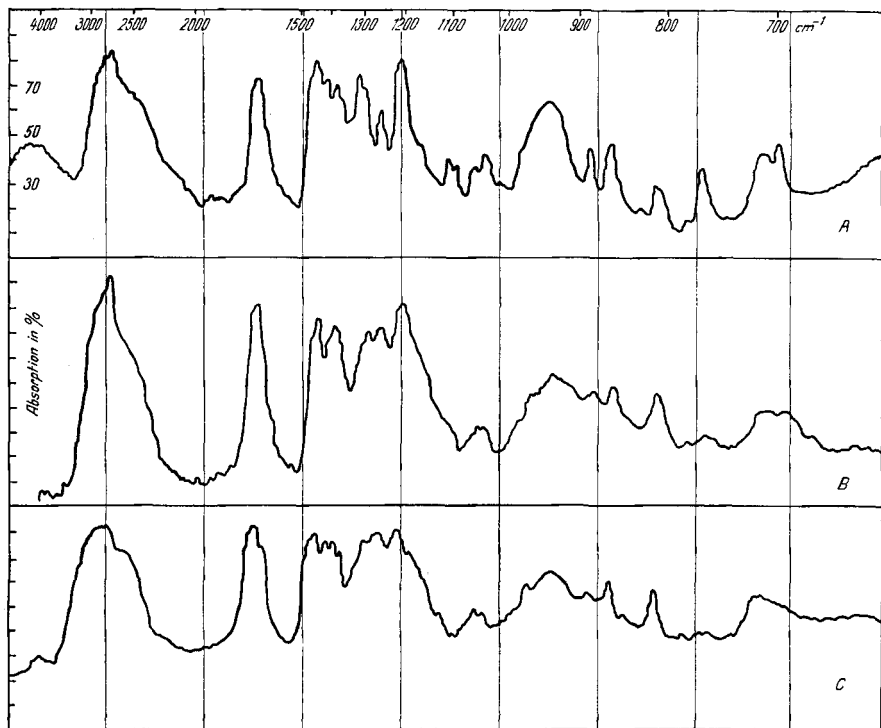


Fig. 2.

Infrarotspektren der Bicycloprenensäuren.

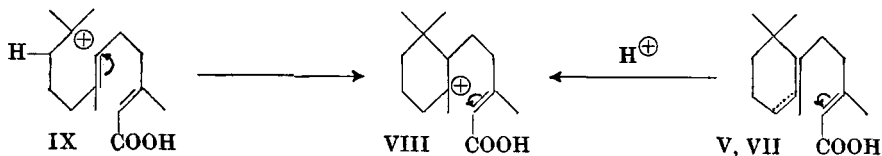
A: Feste Bicycloprenensäure IIa.

B: Flüssige Bicycloprenensäure IIb¹).

C: Bicyclische Säure aus Dihydro-β-jonyliden-essigsäure.

Bemerkung: Die Kurve des IR.-Spektrums der Bicyclosäure aus Dihydro-α-jonyliden-essigsäure wird hier nicht reproduziert, da sie mit derjenigen von C identisch ist.

und rapiden Cyclisation der aliphatischen Säure I. Wir nehmen daher an, dass die Cyclisation der aliphatischen Säure I zur Bicycloprenensäure II in einer einzigen Stufe stattfindet und nicht über die monocyclische Säure V oder VII geht. In beiden Fällen aber — von der monocyclischen wie von der aliphatischen Säure ausgehend — tritt als Zwischenstufe nach heutiger Auffassung des Cyclisationsmechanismus²⁾ das Carbeniumkation VIII auf.



¹⁾ Aus den Kurven A und B geht hervor, dass es sich bei den beiden Substanzen um stereoisomere Formen handelt.

²⁾ Ph. G. Stevens & S. C. Spalding, Am. Soc. **71**, 1787 (1949).

Die Ursache für die bedeutend geringere Cyclisationsfähigkeit der monocyclischen Säuren V und VII gegenüber der aliphatischen Säure I ist daher wohl in der verschiedenen Anlagerungsfähigkeit des Säureprotons an die aliphatische und cyclische Doppelbindung zu suchen. Hingegen verhalten sich die α - und β -Doppelbindung des Sechsrings bei dieser Ringschlussreaktion sehr ähnlich, da in beiden Fällen unter gleichen Bedingungen ca. 40% cyclisiert wurden. Der Versuch, die Cyclisation mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure durchzuführen, lieferte keine bessere Ausbeute an Bicyclofarnesyssäure.

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

Experimenteller Teil¹⁾.

Allophanate des Bicyclo-farnesols (IIIa, b)

(entsprechende Säure IIa, b durch Cyclisation von Farnesyssäure I erhalten).

Fester Alkohol IIIa. 180 mg des Alkohols vom Smp. 64–65^{0 2)} wurden ins Allophanat übergeführt. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Alkohol und 1mal aus Benzol schmolz es konstant bei 181–182⁰.

3,707 mg Subst. gaben 9,016 mg CO₂ und 3,030 mg H₂O
 C₁₇H₂₈O₃N₂ Ber. C 66,20 H 9,15% Gef. C 66,37 H 9,15%

Flüssiger Alkohol IIIb. 680 mg dieses Alkohols³⁾ ergaben ein Rohallophanat, von dem ca. $\frac{3}{4}$ nach 3maligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 191–192⁰ schmolzen.

3,698 mg Subst. gaben 8,967 mg CO₂ und 3,020 mg H₂O
 2,834 mg Subst. gaben 0,232 cm³ N₂ (22⁰, 723 mm)
 C₁₇H₂₈O₃N₂ Ber. C 66,20 H 9,15 N 9,08%
 Gef. „ 66,17 „ 9,14 „ 9,08%

Aus den tiefer siedenden Anteilen ($\frac{1}{4}$) wurde ein Präparat vom Smp. 162–164⁰ gewonnen, das aber vielleicht sterisch nicht einheitlich war.

3,738 mg Subst. gaben 9,059 mg CO₂ und 3,065 mg H₂O
 2,986 mg Subst. gaben 2,45 cm³ N₂ (19⁰, 722 mm)
 C₁₇H₂₈O₃N₂ Ber. C 66,20 H 9,15 N 9,08%
 Gef. „ 66,14 „ 9,18 „ 9,12%

Dihydro- β -jonyliden-essigsäure (V).

Dihydro- β -jonon (IV). 19,2 g β -Jonon³⁾ wurden in Gegenwart von Raney-Nickel (aus 6 g Legierung) in 50 cm³ Feinsprit bis zur Aufnahme von 1,1 Mol. Wasserstoff hydriert. Dauer 1 Stunde. Das so gewonnene Produkt lieferte 24 g Semicarbazon vom Smp. 163–165⁰ (2mal umkristallisiert)⁴⁾. Diese wurden mit 50 g Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom gespalten. Das so gereinigte Keton (15,8 g) ging neben etwas Vor- und Nach-

¹⁾ Bei den Schmelzpunktsangaben ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

²⁾ Helv. **32**, 2559/60 (1949).

³⁾ Hergestellt durch Cyclisation von Pseudo-jonon mit konz. Schwefelsäure bei –5 bis 0⁰.

⁴⁾ Nach Y. R. Naves & P. Ardizio, Helv. **32**, 206 (1949) schmilzt das Semicarbazon des Dihydro- β -jonons bei 161–162⁰; L. Ruzicka & W. Fischer, Helv. **17**, 638 (1934), geben 152–153⁰ an, J. Kandel, Ann. Chim. [11] **11**, 87 (1939), 169,5⁰.

lauf konstant bei 122—122,5° (12 mm) über. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 126—127°¹⁾. IR.-Spektrum siehe theoretischer Teil, Fig. 1.

Kondensation mit Äthoxy-acetylen. Zu einer aus 11,7 g Äthylbromid und 2,2 g Magnesium in 50 cm³ absolutem Äther hergestellten *Grignard*'schen Lösung tropfte man bei Zimmertemperatur unter Rühren 6,85 g frisch bereitetes und mit etwas Na₂SO₄ getrocknetes Äthoxy-acetylen²⁾ in 60 cm³ absolutem Äther. Dauer ca. 1 Stunde. Das Gemisch wurde dann ½ Stunde am Rückfluss gekocht. Nun liess man — wiederum bei Zimmertemperatur und unter Rühren — 10 g Dihydro-β-jonon in 80 cm³ absolutem Äther zutropfen und kochte das Gemisch 2 Stunden am Rückfluss. Den Kolbeninhalt goss man dann bei 0° in eine gesättigte Lösung (150 cm³) von NH₄Cl. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser neutral gewaschen und mit Na₂SO₄ und einer Messerspitze Aktivkohle kurz durchgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers verblieben 14,7 g Rohcarbinol. Beim Versuch, 2,4 g dieser Substanz bei 0,01 mm zu destillieren, trat teilweise Zersetzung ein.

Dihydro-β-jonyliden-essigsäureester. 11,3 g des rohen Äthynyl-carbinols wurden in einem Scheidetrichter in 50 cm³ Methanol gelöst. Dazu fügte man 30 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure und liess unter zeitweisem Schütteln ½ Stunde stehen. Die Lösung wurde hierauf mit Wasser versetzt und das ausgefallene Öl mit Petroläther ausgeschüttelt. Man gewann 9,6 g Ester vom Sdp._{0,04} 100—104° (*Vigreux*-Kolben). Ausbeute 85%, bezogen auf Dihydrojonon. $d_4^{21} = 0,9492$; $n_D^{21} = 1,4910$; M_D ber. für C₁₇H₂₈O₂ $\bar{z}$ 79,22; gef. 80,67; $EM_D = +1,45$.

3,997 mg Subst. gaben 11,309 mg CO₂ und 3,912 mg H₂O
C₁₇H₂₈O₂ Ber. C 77,22 H 10,68% Gef. C 77,21 H 10,95%

UV.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{\max} = 215 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,1$

Verseifung. 8,4 g Ester wurden mit 50 cm³ 20-proz. methanolischer Kalilauge eine Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt, die Neutralteile mit Petroläther ausgezogen, die wässrige Schicht mit 50-proz. Schwefelsäure angesäuert und die in Freiheit gesetzte Dihydro-β-jonyliden-essigsäure (V) mit Petroläther und hernach mit Äther ausgezogen. Zur Analyse wurde 1 g im *Vigreux*-Kolben (Sdp._{0,05} 130—132°) und 1 mal im Kugelrohr destilliert.

3,600 mg Subst. gaben 10,067 mg CO₂ und 3,282 mg H₂O
C₁₅H₂₄O₂ Ber. C 76,22 H 10,24% Gef. C 76,31 H 10,14%

Das Benzyl-thiuroniumsalz schmolz nach 4maligem Umkristallisieren aus Aceton und aus Methanol konstant bei 158,5—159,5°.

3,694 mg Subst. gaben 9,267 mg CO₂ und 2,865 mg H₂O
3,597 mg Subst. gaben 0,225 cm³ N₂ (20°, 726 mm)
C₂₃H₃₄O₂N₂S Ber. C 68,61 H 8,51 N 6,96%
Gef. „ 68,46 „ 8,68 „ 6,96%

Bicyclo-farnesylsäure IIb aus Dihydro-β-jonyliden-essigsäure.

Cyclisation. 3 g Dihydro-β-jonyliden-essigsäure wurden unter energischem Rühren zu einem Gemisch von 6 cm³ Ameisensäure (98—100-proz.) und 12 Tropfen konz. Schwefelsäure getropft. Es trat keine merkliche Erwärmung und nur schwache Verfärbung ein. Nachdem alles eingetragen war, wurde das Gemisch noch 6 Stunden auf 60° erwärmt. Dabei färbte es sich dunkelviolet. Dann nahm man das ganze in Äther auf, wusch die so erhaltene Lösung mehrmals mit Wasser aus und destillierte das Lösungsmittel ab. Es blieben 3 g dickflüssiges Öl zurück.

¹⁾ Nach *Y. R. Naves & P. Ardizio*, *Helv.* **32**, 206 (1949) schmilzt das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Dihydro-β-jonons bei 126,5—127°, dasjenige des Dihydro-α-jonons bei 101—102°.

²⁾ Darstellung nach *J. Heilbron* und Mitarb., l. c.

Isolierung der bicyclischen Säure IIb. Die 3 g Rohprodukt von der Cyclisation kochte man 3 Stunden am Rückfluss mit einem Gemisch von 10 cm³ Methanol und 0,6 cm³ konz. Schwefelsäure. Nach Verdünnen mit Wasser trennte man das Produkt in saure und neutrale Anteile. Die Säure (1,24 g = 40%) wurde zur Analyse im *Claisen*-Kolben und darauf noch 1mal im Kugelrohr destilliert.

4,292 mg Subst. gaben 11,984 mg CO₂ und 3,953 mg H₂O
 C₁₅H₂₄O₂ Ber. C 76,22 H 10,24 Gef. C 76,20 H 10,30%

IR.-Spektrum siehe theoretischer Teil, Fig. 2.

Hydrierung. 103 mg gereinigte Bicyclosäure wurden in 2 cm³ Eisessig mit 30 mg vorhydriertem PtO₂ hydriert. Nach 4 Stunden war 1 Mol. H₂ aufgenommen. Das erhaltene Produkt war farblos gegen C(NO₂)₄.

Bicyclo-farnesol IIIb, entsprechend Bicyclofarnesyssäure IIb aus Dihydro- β -jonyliden-essigsäure.

0,65 g Bicyclosäure führte man mit Diazomethan in den Methylester über. Dieser wurde in 10 cm³ absolutem Äther unter Rühren zu einer Lösung von 500 mg LiAlH₄ in 15 cm³ absolutem Äther getropft und das Gemisch eine Nacht stehengelassen. Dann wurde das überschüssige LiAlH₄ durch Zugabe von 6 cm³ Wasser unter Eiskühlung zerstört und der Niederschlag mit ca. 30 cm³ 10-proz. H₂SO₄ gelöst. Die Ätherlösung wurde mit Wasser und NaHCO₃ gewaschen und lieferte 0,65 g rohes Bicyclofarnesol. Dieses wurde im *Vigreux*-Kolben destilliert. Sdp._{0,05} 110°.

3,881 mg Subst. gaben 11,600 mg CO₂ und 4,179 mg H₂O
 C₁₅H₂₆O Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 81,57 H 12,04%

Das Allophanat schmolz nach 3maligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 191—192°.

3,819 mg Subst. gaben 9,264 mg CO₂ und 3,104 mg H₂O
 3,352 mg Subst. gaben 0,272 cm³ N₂ (18°, 716 mm)
 C₁₇H₂₈O₃N₂ Ber. C 66,20 H 9,15 N 9,08%
 Gef. „ 66,19 „ 9,10 „ 8,97%

Die Mischprobe mit dem Allophanat des früher erhaltenen, flüssigen Bicyclofarnesols IIIb vom Smp. 191—192° zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Dihydro- α -jonyliden-essigsäure (VII).

Dihydro- α -jonon (VI). Die partielle Hydrierung des α -Jonons erfolgte analog derjenigen des β -Jonons. Das Dihydroketon wurde über das Semicarbazon vom Smp. 163,5—164,5¹⁾ gereinigt. Sdp._{0,13} 76°. IR.-Spektrum siehe theoretischer Teil, Fig. 1.

Kondensation mit Äthoxy-acetylen und Umlagerung des Äthinyln-carbinols. Ausführung wie beim Dihydro- β -jonon. Aus einem Ansatz von 6,15 g C₂H₅Br, 1,38 g Mg, 4 g Äthoxy-acetylen und 10 g Dihydro- α -jonon erhielt man 12,2 g rohe Äthinyln-verbinding. Die Umlagerung mit CH₃OH—H₂SO₄ lieferte 5,55 g Dihydro- α -jonyliden-essigester vom Sdp._{0,04} 98—101°; d₄¹⁹ = 0,9509; n_D¹⁹ = 1,4906; M_D ber. für C₁₇H₂₈O₂ $\sqrt{2}$ 79,22; gef. 80,47; EM_D = + 1,25.

3,288 mg Subst. gaben 9,273 mg CO₂ und 3,128 mg H₂O
 C₁₇H₂₈O₂ Ber. C 77,22 H 10,68% Gef. C 76,96 H 10,65%

Verseifung. Der Ester lieferte bei der Verseifung mit KOH—CH₃OH in der Kälte (siehe bei Dihydro- β -jonyliden-essigsäureester) die freie Säure VII, deren Benzyl-thiuroniumsalz nach 4maligem Umkristallisieren aus Alkohol und 2mal aus Aceton bei 158,5—

¹⁾ Schmelzpunkt des Semicarbazons von Dihydro- α -jonon nach *L. Ruzicka, G. Büchi & O. Jeger*, *Helv.* **31**, 293 (1948), 165,5—167°, nach *Y. R. Naves*, *Helv.* **26**, 2162 (1943), 167—167,5°, nach *J. Kandel*, *Diss. Paris* 1938, 171—172°.

159,5° schmolz. Bei der Mischprobe mit dem Salz der Dihydrojonyliden-essigsäure beobachtete man keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3,835 mg Subst. gaben 9,633 mg CO₂ und 2,919 mg H₂O

4,015 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N₂ (21°, 730 mm)

C₂₃H₃₄O₂N₂S Ber. C 68,61 H 8,51 N 6,96%

Gef. „ 68,55 „ 8,52 „ 6,97%

Bicyclo-farnesylsäure IIb aus Dihydro- α -jonyliden-essigsäure.

1,4 g Dihydro- α -jonyliden-essigsäure (VII) wurden mit 3,2 cm³ Ameisensäure (98—100-proz.) und 6 Tropfen konz. H₂SO₄, wie für Dihydro- β -jonylidenessigsäure beschrieben, cyclisiert und im Hochvakuum destilliert. Man erhielt 1 g uneinheitliche Säure.

Zur Isolierung der bicyclischen Säure II kochte man das Gemisch mit 5 cm³ CH₃OH und 0,4 cm³ konz. H₂SO₄ 2 Stunden am Wasserbad und trennte in neutrale (0,72 g) und saure Teile (0,42 g). Letztere bestehen aus der bicyclischen Säure.

Bicyclo-farnesol IIIb, entsprechend Bicyclo-farnesylsäure IIb aus Dihydro- α -jonyliden-essigsäure.

Die oben beschriebene Bicyclosäure wurde mit Diazomethan in den Methylester verwandelt und mit 300 mg LiAlH₄ zum Alkohol reduziert. Das daraus bereitete Allophanat schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 191—192° und zeigte mit den gleichschmelzenden Allophanaten der oben erwähnten Bicycloalkohole (entsprechend der flüssigen bicyclischen Säure aus Farnesylsäure und der bicyclischen Säure aus Dihydro- β -jonyliden-essigsäure) keine Erniedrigungen der Schmelzpunkte.

3,749 mg Subst. gaben 9,052 mg CO₂ und 2,968 mg H₂O

C₁₇H₂₈O₃N₂ Ber. C 66,20 H 9,15% Gef. C 65,89 H 8,86%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren W. Manser und P. Graf ausgeführt. Die UV.-Spektren verdanken wir Herrn Dr. O. Häflicher, die IR.-Spektren Herrn Dr. Hs. H. Günthard.

Zusammenfassung.

Das in einer frühern Abhandlung beschriebene feste Bicyclo-farnesol wird durch das Allophanat vom Smp. 181—182°, das flüssige Stereoisomere durch das Allophanat vom Smp. 191—192° charakterisiert.

Die Ringschlussreaktion der beiden Dihydro-jonyliden-essigsäuren (α - und β -Form) zur Bicyclofarnesylsäure verläuft weniger gut als diejenige der aliphatischen Farnesylsäure. Man erhält dabei das flüssige bicyclische Isomere. Der durch Reduktion mit LiAlH₄ daraus hergestellte Alkohol ergibt das oben erwähnte Allophanat vom Smp. 191—192°.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.