

Zusammenfassung.

Der Verlauf der Cyclisation von Farnesyssäure und der Dihydrojonylidenessigsäuren sowie der entsprechenden Ester zu bicyclischen Isomeren hängt davon ab, ob die aliphatischen bzw. monocyclischen Ausgangssubstanzen an der zur Carboxylgruppe α, β -ständigen Doppelbindung cis- oder trans-Form besitzen. Trans-Verbindungen liefern α -Bicycloprodukte. Aus cis-reichem Ausgangsmaterial erhielt man daneben grosse Mengen bicyclischer Produkte mit anderem Kohlenstoffskelett, die wir als sog. „Allobicyclo-Verbindungen“ bezeichnen. Die α -Bicycloverbindungen sind immer von gewissen Mengen der β -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 LiAlH_4 erhaltenen Alkoholen wurden mehrere stereoisomere Formen isoliert.

Es wurden noch je ein cis-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. Mitteilung¹⁾.

Über zwei Cyclisationen in der Diterpenreihe

von A. Caliezi²⁾ und H. Schinz.

(13. VI. 52.)

Nachdem wir aliphatische und monocyclische Sesquiterpenverbindungen in bicyclische Isomere verwandeln konnten³⁾, 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.

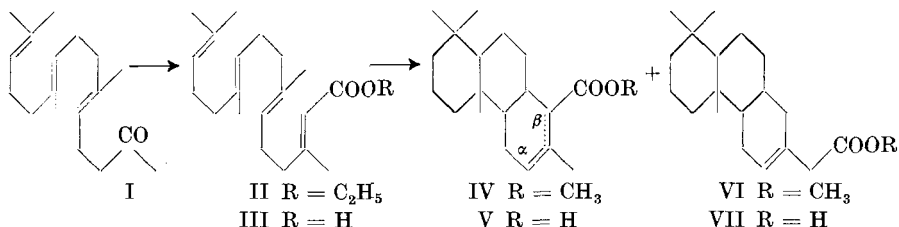
¹⁾ 62. Mitteilung: Helv. **35**, 817 (1952).

²⁾ Vgl. A. Caliezi, Diss. ETH., erscheint demnächst.

³⁾ 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).

A) Tricyclo-geranyl-geraniumsäure.

Farnesylaceton (I)¹⁾ wurde mit Bromessigester und Zink nach *Reformatsky* kondensiert und der erhaltene β -Oxyester ins Acetat übergeführt. Dieses unterwarf man der Pyrolyse bei 350°. Bei kontinuierlicher Ausführung dieser Operation erhielt man in fast quantitativer Ausbeute den ω -Geranyl-geraniumsäureester II²⁾. Die daraus beim Verseifen erhaltene Säure III cyclisierte man mit Ameisensäure und etwas Schwefelsäure. Die partielle Veresterung des Reaktionsproduktes mit methanolischer Schwefelsäure lieferte 60% Ester



und 40% saure Anteile. Beide Produkte nahmen bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinoxid 1 Mol Wasserstoff auf (beim sauren Teil an dem mit Diazomethan hergestellten Methylester bestimmt). Es handelt sich also um tricyclische Verbindungen. Auf Grund unserer Erfahrungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe nehmen wir für die schwer veresterbare Säure die Konstitution der Tricyclo- ω -geranyl-geraniumsäure (hauptsächlich α - neben etwas β -Form) (V) und für die leicht veresterbare Säure diejenige einer Allo-tricyclo- ω -geranyl-geraniumsäure (VII) an³⁾.

Weder durch Behandlung mit Lösungsmitteln noch durch Chromatographie der Ester an Al_2O_3 gelang es, eine kristallisierte Substanz zu isolieren. Die durch Reduktion der einzelnen Esterfraktionen mit LiAlH_4 erhaltenen, entsprechenden Alkohole ergaben amorphe Allophanate. Die Schwierigkeit, kristalline Derivate zu erhalten, muss wohl der grossen Zahl von Stereoisomeren zugeschrieben werden.

ω -Geranyl-geraniumsäureester (II) wurde auch durch Kondensation von Farnesylaceton (I) mit Äthoxyacetylen und Umlagerung des Kondensationsproduktes mit methanolischer Schwefelsäure in guter Ausbeute gewonnen. Die Cyclisation der entsprechenden Säure

¹⁾ L. Ruzicka & G. Firmenich, *Helv.* **22**, 392 (1939); diese Autoren hatten Geranylgeraniol, den dem Ester II entsprechenden Alkohol, dargestellt. Wir haben das Verfahren zur Gewinnung von Farnesylaceton etwas verbessert. Bei der Spaltung des Farnesylacetessigesters isolierten wir als Nebenprodukt Farnesyl-essigsäure, welche wir zu einem bicyclischen Isomeren cyclisieren konnten.

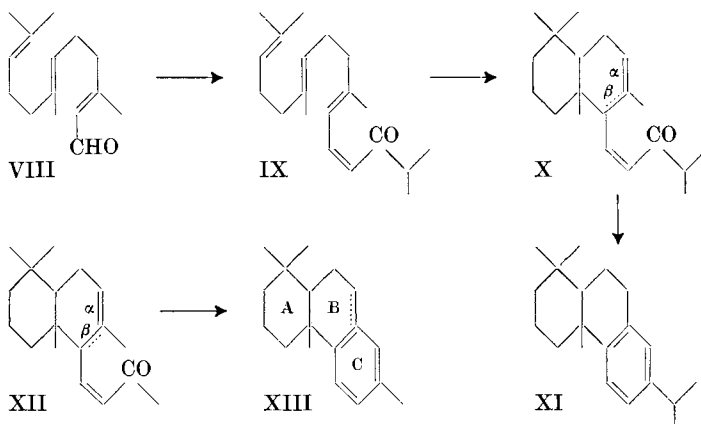
²⁾ Vgl. die analogen Operationen in der Sesquiterpenreihe, vorhergehende Abhandlung.

³⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

lieferte ebenfalls 40% α -Tricyclosäure (mit wenig β) und 60% Allo-tricyclosäure. Auch hier konnten weder bei den Säuren noch bei den Allophanaten der Alkohole kristallisierte Produkte gefasst werden.

B) Tricyclischer Kohlenwasserstoff aus Bicyclo-farnesyliden-methyl-isopropylketon.

Farnesal (VIII) wurde mit Methyl-isopropylketon in Gegenwart von Natriumäthylat zu Farnesyliden-methyl-isopropylketon (IX) kondensiert¹⁾. Bei der Cyclisation mit Phosphorsäure erhielt man – wie sich aus der katalytischen Hydrierung und der Molekularrefraktion ergab²⁾ – das bicyclische Isomere X. Beide Ketone (IX und X) gaben schmierige 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Am Bicycloketon wurde mittels Jod³⁾ eine intramolekulare Wasserabspaltung zum Kohlenwasserstoff XI durchgeführt. Die letztere Reaktion wurde zuerst am Bicyclo-farnesyliden-aceton (XII) ausprobiert.



Das IR.-Spektrum des aus XII erhaltenen Kohlenwasserstoffs XIII (siehe Figur)⁴⁾ zeigt Benzol-Banden bei 1510 und 1615 cm^{-1} und eine solche, die speziell für den 1,2,4-substituierten Benzolring typisch ist, bei 815 cm^{-1} . Ferner sind Schultern bei 1563 und 1587 cm^{-1} sichtbar, welche von einem Dien herrühren dürften, das statt der den Ringen B und C gemeinsamen Doppelbindung eine solche im Ring B in der durch die punktierte Linie bezeichneten Lage besitzt.

¹⁾ F. Zobrist & H. Schinz, l. c., hatten Farnesylidenaceton aus Farnesol dargestellt und zu Bicyclo-farnesylidenaceton cyclisiert. Y. R. Naves, *Helv.* **32**, 1802 (1949), hatte Farnesylidenaceton aus Farnesal und Aceton in Gegenwart von Bariumhydroxyd gewonnen und ebenfalls daraus das bicyclische Isomere hergestellt.

²⁾ Und in Analogie zur Cyclisation des Farnesyliden-acetons, vgl. F. Zobrist & H. Schinz, l. c.

³⁾ M. T. Bogert & V. G. Fourman, *Am. Soc.* **55**, 4670 (1933).

⁴⁾ Mit dem Baird-Spektrophotometer aufgenommen.

Der Ringschluss verlief bei beiden Ketonen mit schlechter Ausbeute. Dehydrierungsversuche an den Kohlenwasserstoffen mit Selen bei 330–340° lieferten Gemische von aromatischen Reaktionsprodukten, für deren Trennung die Substanzmenge nicht ausreichte.

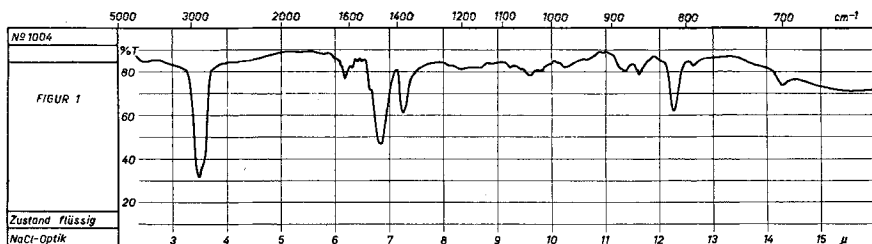


Fig. 1.

Ein Kohlenwasserstoff der Formel XI war von *O. Jeger, G. Büchi & O. Dürst* beim Abbau von Abietinsäure¹⁾, ein solcher der Formel XIII von *L. Ruzicka, R. Zwicky & O. Jeger*, aus Manool²⁾ erhalten worden.

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

Experimenteller Teil³⁾⁴⁾.

A) Tricyclo-geranyl-geraniumsäure.

Farnesylasseton (I). Das Verfahren von *L. Ruzicka & G. Firmenich*⁵⁾ wurde teilweise modifiziert. Das Farnesylbromid gewann man aus Nerolidol⁶⁾ und PBr_3 in ätherischer Lösung bei -18° . Die Kondensation mit Na-Acetessigestern wurde durch Anwendung von Diäthylcarbonat als Lösungsmittel⁷⁾ verbessert. Ketonspaltung des Farnesyl-acetessigesters durch wässrig-alkoholische $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung. Dabei bildete sich neben Farnesylasseton (I) 10% Farnesyl-essigsäure infolge Säurespaltung.

Keton I zeigte $\text{Sdp}_{0.05} 109\text{--}112^\circ$; $d_4^{20} = 0,8897$; $n_D^{20} = 1,4803$; M_D ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ $\left[\begin{array}{l} 3 \\ 83,92; \text{gef. } 83,91. \end{array} \right.$

3,809 mg Subst. gaben 11,513 mg CO_2 und 3,872 mg H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,49 H 11,37%

Die Farnesylessigsäure zeigte $\text{Sdp}_{0.01} 120^\circ$.

3,690 mg Subst. gaben 10,398 mg CO_2 und 3,480 mg H_2O

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$ Ber. C 77,22 H 10,68% Gef. C 76,90 H 10,55%

Die Cyclisation dieser Säure lieferte ein dickflüssiges bicyclisches Isomeres. $\text{Sdp}_{0.01} 120^\circ$; zur Analyse im Kugelrohr destilliert.

3,606 mg Subst. gaben 10,196 mg CO_2 und 3,419 mg H_2O

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$ Ber. C 77,22 H 10,68% Gef. C 77,16 H 10,61%

¹⁾ Helv. **30**, 1853 (1947).

²⁾ Helv. **31**, 2143 (1948).

³⁾ Bei den Smp.-Angaben ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

⁴⁾ Mitbearbeitet von *M. Dünneberger*, cand. rer. nat., Diplomarbeit 1950.

⁵⁾ Helv. **22**, 392 (1939).

⁶⁾ Statt aus Farnesol wie *R. & F.*, vgl. Anm. 5.

⁷⁾ *V. H. Wallingford, M. A. Thorpe & A. H. Homeyer*, Am. Soc. **64**, 580 (1942).

Versuche, Farnesylacetone direkt aus Nerolidol und Acetessigester in Gegenwart von etwas K_2CO_3 zu gewinnen¹⁾, ergaben bei kleinen Ansätzen kein günstiges Resultat.

Geranyl-geraniumsäure (III) nach *Reformatzky*. Ansatz 10 g Farnesylacetone (I), 7 g Bromessigester, 30 cm³ abs. Äther, 2,99 g aktiviertes Zn. Die Reaktion wurde durch etwas $HgCl_2$ in Gang gebracht. Erhalten 13,1 g roher Oxyester. Acetylierung und Pyrolyse des Acetoxyesters zum Geranyl-geraniumsäureester II nach dem bei der Darstellung der Farnesylsäure beschriebenen Verfahren²⁾. Durch Verseifen von II mit 15-proz. KOH— CH_3OH am Rückfluss erhielt man die entsprechende Säure III. Eine Probe davon wurde mit CH_2N_2 verestert. Der Methylester zeigte: Sdp._{0.1} 135°; $d_4^{20} = 0,9253$; $n_D^{20} = 1,4907$; M_D ber. für $C_{21}H_{34}O_2$ $\bar{1}_4$ 98,96; gef. 99,63; $EM_D = +0,67$.

3,585 mg Subst. gaben 10,410 mg CO_2 und 3,477 mg H_2O

$C_{21}H_{34}O_2$ Ber. C 79,19 H 10,76% Gef. C 79,24 H 10,85%

Cyclisation. 6 g Säure III wurden zu 15 cm³ 100-proz. Ameisensäure und 1 cm³ konz. H_2SO_4 unter Rühren zugetropft (Temperatur nicht über 38°), hernach erwärmte man den Ansatz 2 Std. auf 60°. Das bei der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde zur partiellen Veresterung mit einem Gemisch aus 50 cm³ CH_3OH und 1 cm³ konz. H_2SO_4 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Erhalten 2,51 g dickflüssige Säure und 3,25 g Neutralteile (Ester). Das Na-Salz der Cyclo-säure sowie auch dasjenige der aliphatischen Ausgangssäure wird durch überschüssiges Alkali leicht ausgesalzen und bleibt dann als dicke Mittelschicht im Scheidetrichter, die als solche abgetrennt oder, nach Ablassen der Alkalilösung, mit viel Wasser in Lösung gebracht werden kann.

a) Saurer Teil: Mit CH_2N_2 verestert und Ester destilliert bei 0,03 mm (Bad 170 bis 190°); $d_4^{23} = 0,9915$; $n_D^{23} = 1,5005$; M_D ber. für $C_{21}H_{34}O_2$ $\bar{1}_1$ 93,76; gef. 94,76; $EM_D = +1,00^3$).

3,624 mg Subst. gaben 10,503 mg CO_2 und 3,484 mg H_2O

$C_{21}H_{34}O_2$ Ber. C 79,19 H 10,76% Gef. C 79,09 H 10,76%

UV.-Spektrum: λ 280 μ : $\log \epsilon = 2,5$; 260:2,8; 240:3,4; 220:3,8 (in Alkohol).

10,172 mg Subst. nahmen bei der Hydrierung (Pt/Eisessig) 0,802 cm³ H_2 (0°, 760 mm) auf. DZ gef. 1,12.

b) Neutraler Teil: Bei 0,01 mm destilliert (Bad 170—190°); $n_D^{18} = 1,4976$.

3,498 mg Subst. gaben 10,158 mg CO_2 und 3,364 mg H_2O

$C_{21}H_{34}O_2$ Ber. C 79,19 H 10,76% Gef. C 79,25 H 10,76%

UV.-Spektrum: λ 280 μ : $\log \epsilon = 2,3$; 260:2,7; 240:3,3; 220:3,7 (in Alkohol).

9,663 mg Subst. nahmen bei der Hydrierung (Pt/Eisessig) 0,682 cm³ H_2 auf (0°, 760 mm). DZ gef. 1,0. Probe mit $C(NO_2)_4$ negativ.

Geranyl-geraniumsäure (III) nach der Acetylenäthermethode. Eine *Grignard*'sche Lösung aus 7,35 g C_2H_5Br und 1,63 g Mg in 50 cm³ abs. Äther versetzt man tropfenweise mit 5,55 g Äthoxyacetylen in 50 cm³ Äther. Darauf erhitzte man das Gemisch 1 Std. am Rückfluss und liess dann bei Zimmertemperatur eine Lösung von 10,4 g Farnesylacetone (I) in 50 cm³ Äther zutropfen. Die Reaktion wurde durch 2stündiges Erhitzen zu Ende geführt. Aufarbeitung mit eiskalter gesättigter NH_4Cl -Lösung. Der Rückstand der Ätherlösung (13,1 g) wurde in einem Scheidetrichter in 50 cm³ CH_3OH gelöst und mit 30 Tropfen 10-proz. H_2SO_4 versetzt. Nach halbstündigem Stehenlassen wurde der entstandene Ester II mit Petroläther ausgezogen. Erhalten 13,05 g; Sdp._{0.07}

¹⁾ Dieses Verfahren wurde von *M. F. Carroll* am Linalool ausgearbeitet, Soc. 1940, 704. Es wurde später von *L. Ruzicka & L. Castro* auf Nerolidol übertragen, Helv. 28, 590 (1945).

²⁾ *A. Caliezi & H. Schinz*, Helv. 35, 1637 (1952).

³⁾ Nach der EM_D zu schliessen, enthält der tricyclische Ester mehr β -Form als die entsprechenden bicyclischen Präparate der C_{15} -Reihe; vgl. vorhergehende Abhandlung.

130—132°; $d_4^{20} = 0,9166$; $n_D^{20} = 1,4882$; M_D ber. für $C_{22}H_{36}O_2$ $\bar{4}$ 103,58; gef. 104,65; $EM_D = +1,07$.

3,948 mg Subst. gaben 11,480 mg CO_2 und 3,853 mg H_2O

$C_{22}H_{36}O_2$ Ber. C 79,46 H 10,91% Gef. C 79,35 H 10,92%

11,1 g Ester wurden mit 60 cm³ 15-proz. KOH— CH_3OH bei Zimmertemperatur verseift. Erhalten 8,9 g Säure III; $Sdp_{0,05}$ 160—164°; $d_4^{20} = 0,9331$; $n_D^{20} = 1,4955$; M_D ber. für $C_{20}H_{32}O_2$ $\bar{4}$ 94,22; gef. 95,32; $EM_D = +1,10$.

3,520 mg Subst. gaben 10,129 mg CO_2 und 3,334 mg H_2O

$C_{20}H_{32}O_2$ Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,52 H 10,60%

Cyclisation. Angewandt 3,22 g Säure III. Ausführung wie oben. Erhalten 1,21 g schwer und 2,02 g leicht veresterbares Produkt.

a) Schwer veresterbare Säure V im Hochvakuum im Kugelrohr destilliert (Bad 150°).

3,712 mg Subst. gaben 10,705 mg CO_2 und 3,522 mg H_2O

$C_{20}H_{32}O_2$ Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,70 H 10,62%

UV.-Spektrum: λ 280 m μ : $\log \epsilon = 2,5$; 260:2,9; 240:3,4; 202:3,8 (in Alkohol).

180 mg wurden in Eisessig in Gegenwart von 30 mg PtO_2 (vorhydriert) mit Wasserstoff geschüttelt. Aufnahme 1 Mol. Probe mit $C(NO_2)_4$ negativ.

b) Leicht veresterbarer Teil = Methyl ester der Allo-cyclosäure VII im Hickman-Kolben destilliert. $Sdp_{0,05}$ 121—125°; $n_D^{20} = 1,4950$.

3,881 mg Subst. gaben 11,231 mg CO_2 und 3,669 mg H_2O

$C_{21}H_{34}O_2$ Ber. C 79,19 H 10,76% Gef. C 78,97 H 10,59%

8,070 mg Substanz nahmen bei der Hydrierung (Pt/Eisessig) 0,635 cm³ H_2 auf (24°, 725 mm). DZ gef. 0,98. Hydroprodukt gesättigt gegen $C(NO_2)_4$.

B) Tricyclischer Kohlenwasserstoff aus Bicyclo-farnesyliden-methylisopropylketon.

Vorversuch ausgehend von Farnesylidenaceton.

Cyclisation von Farnesylidenaceton mit H_3PO_4 nach *F. Zobrist & H. Schinz*¹⁾. Die Bicycloverbindung XII bestand aus ca. 60% α - und 40% β -Form (UV.-Spektrum: starke Inflexion bei $\lambda = 295$ m μ , $\log \epsilon = 3,6$).

Cyclisation mit H_2SO_4 . Zu 14 g Farnesylidenaceton wurden unter Rühren und Kühlen mit Eis-NaCl 50 cm³ konz. H_2SO_4 in der Weise zugetropft, dass die Temperatur nicht über 5° stieg. Die Aufarbeitung ergab 8,1 g destilliertes Rohprodukt. Durch Reinigung mit *Girard*-Reagens erhielt man 3,9 g β -Bicyclo-farnesylidenaceton; $Sdp_{0,05}$ 122 bis 124°; $d_4^{20} = 0,9727$; $n_D^{20} = 1,5248$; M_D ber. für $C_{18}H_{28}O$ $\bar{2}$ 80,00; gef. 82,22; $EM_D = +2,22$.

3,689 mg Subst. gaben 11,214 mg CO_2 und 3,530 mg H_2O

$C_{18}H_{28}O$ Ber. C 83,02 H 10,84 % Gef. C 82,96 H 10,71%

Wasserabspaltung. 3,62 g Bicycloketon XII (Gemisch von α - und β -Form, durch Cyclisation mit H_3PO_4 erhalten) wurden mit 20 mg Jod langsam auf 170° erhitzt. Bei 150° begann sich Wasser abzuspalten. Nach Istündigem Erhitzen auf 170° wurde das Produkt im Hochvakuum destilliert. Destillat roh 2,6 g. Nach zweimaligem Destillieren über Na gewann man ca. 1 g farblosen Kohlenwasserstoff XIII. $Sdp_{0,05}$ 95—97°; $n_D^{20} = 1,5365$.

3,572 mg Subst. gaben 11,628 mg CO_2 und 3,407 mg H_2O

$C_{18}H_{28}$ Ber. C 89,19 H 10,81% Gef. C 88,84 H 10,67%

¹⁾ Helv. **32**, 1192 (1949).

Versuch ausgehend von Farnesyliden-methyl-isopropylketon.

Farnesyliden-methyl-isopropylketon (IX). Zu einem Gemisch von 4 g Farnesal und 10 g Methyl-isopropylketon wurde unter Rühren und Kühlen mit Eis-NaCl eine NaOC_2H_5 -Lösung aus 0,25 g Na in 5 cm³ Äthanol so langsam zugetropft, dass die Temperatur nicht über -10° stieg. Nach beendigter Zugabe erhitze man das Gemisch $\frac{1}{2}$ Std. am Wasserbad, neutralisierte darauf mit Weinsäure, nahm in Äther auf und wusch mit NaHCO_3 und Wasser. Erhalten 3,18 g Keton vom Sdp._{0,1} 126–130°; $d_4^{20} = 0,8976$; $n_D^{20} = 1,5211$; M_D ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ $\sqrt[4]{92,70}$; gef. 97,93; $EM_D = +5,23$.

3,919 mg Subst. gaben 11,926 mg CO_2 und 3,845 mg H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ Ber. C 83,27 H 11,18% Gef. C 83,05 H 10,98%

Cyclisation von IX zu X. 4,45 g Keton IX wurden mit H_3PO_4 nach der Methode von *Zobrist & Schinz*¹⁾ cyclisiert. Erhalten 3,25 g Bicycloketon X. Sdp._{0,15} 113–118°; $d_4^{20} = 0,9534$; $n_D^{20} = 1,5142$; M_D ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ $\sqrt[2]{89,23}$; gef. 90,60; $EM_D = +1,37$.

3,350 mg Subst. gaben 10,205 mg CO_2 und 3,334 mg H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ Ber. C 83,27 H 11,18% Gef. C 83,13 H 11,14%

116 mg nahmen beim Hydrieren in Gegenwart von Pt in Eisessiglösung 3 Mol H_2 auf. Probe mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ negativ.

Wasserabspaltung, 2,53 g Bicycloketon X wurden mit 30 mg Jod, wie bei XII beschrieben, behandelt. Erhalten Rohprodukt: 1,9 g. Nach Abtrennung von unverändertem Keton mit *Girard*-Reagens und Destillation der nicht reagierenden Teile über Natrium wurde der Kohlenwasserstoff durch zweimalige Destillation über Na gereinigt. Sdp._{0,1} 107–114°; $n_D^{20} = 1,5270$.

3,202 mg Subst. gaben 10,375 mg CO_2 und 3,125 mg H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}$ Ber. C 88,82 H 11,18% Gef. C 88,42 H 10,93%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr *W. Manser*) ausgeführt. Aufnahme und Interpretation des IR.-Spektrums verdanken wir Herrn Dr. *Hs. H. Günthard*.

Zusammenfassung.

A) ω -Geranyl-geraniumsäure wurde aus Farnesylaceton auf zwei Arten hergestellt und hernach zu einem Isomeren mit 3 Ringen, der Tricyclo-geranyl-geraniumsäure, cyclisiert.

B) Farnesyliden-methyl-isopropylketon wurde zum bicyclischen Isomeren cyclisiert. Dieses lieferte bei der Wasserabspaltung einen tricyclischen Diterpen-Kohlenwasserstoff.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

¹⁾ L. c.