

β -(2-Oxo-3-methyl-6-carboxymethyl-cyclohexyl)-propionsäure (XI). 2,2 g (0,005 Mol) IX a wurden mit 25 ml konz. HCl und 15 ml Eisessig 25 Std. unter Rückfluss gekocht und dann im Vakuum eingedampft. Das zurückbleibende braune Öl lieferte bei der Vakuumdestillation 0,7 g (58%) Dicarbonsäure XI als Harz, Sdp. 140–160°/0,01 Torr, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. IX a wurde durch Kurzwegdestillation bei 0,005 Torr und 180° Badtemperatur gereinigt.

$C_{12}H_{18}O_5$ (242,26) Ber. C 59,49 H 7,49% Gef. C 59,08 H 7,26%

β -[2-Oxo-3-methyl-3-carbäthoxy-6-(α -dicarbäthoxy-äthyl)cyclohexyl]-propionsäure-äthylester (IX b). In eine auf -15° abgekühlte Lösung von 125 mg Natrium in 4 ml abs. EtOH wurden im Laufe von 15 Min. 2,21 g IX a in 1,5 ml abs. Äthanol und 2 ml abs. Benzol zugetropft. Bei der gleichen Temperatur wurden 2,84 g (vierfacher Überschuss) reines Methyljodid zugetropft; dann wurde 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Das neutrale Reaktionsprodukt wurde zwischen Wasser und Äther verteilt und letzterer mit verd. $KHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Eindampfen hinterblieben 2,1 g Öl, welches destilliert wurde. Nach einem Vorlauf wurden 1,7 g zähflüssiges Öl, Sdp. 140–155°/0,01 Torr erhalten, das mit Petroläther 1,5 g (66%) kristallines IX b, Smp. 53–58°, lieferte. Aus Petroläther Smp. 59–60°.

$C_{23}H_{36}O_9$ (456,52) Ber. C 60,51 H 7,95% Gef. C 60,61 H 7,93%

Die Mikroanalysen wurden in unserem Mikrolabor (Herr E. Thommen) ausgeführt.

SUMMARY.

Ethyl β -(2-oxo-3-methyl-3-carbethoxy-6-cyclohexenyl)-propionate (I) was synthesized *via* diethyl α -methyl- β -oxo-pimelate (Va) and the *Michael*-addition of diethyl malonate studied.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

229. Untersuchungen über den sterischen Verlauf säurekatalysierter Cyclisationen bei terpenoiden Polyenverbindungen.

3. Mitteilung¹⁾.

Zur Stereochemie der Bicyclofarnesyssäuren

von P. A. Stadler, A. Eschenmoser, H. Schinz und G. Stork²⁾.

(11. X. 57.)

Bei ihren Untersuchungen über säurekatalysierte Cyclisationen in der Farnesyssäure-Reihe haben seinerzeit A. Caliezi & H. Schinz^{3a-c)} sowie G. Stork & A. W. Burgstahler⁴⁾ drei kristallisierte bicyclische Säuren $C_{15}H_{26}O_2$ isoliert, die dem Strukturtypus I bzw. II angehören (α - und β -Bicyclofarnesyssäuren). Die letztgenannten Autoren nah-

¹⁾ 2. Mitteilung dieser Reihe: E. Romann, A. J. Frey, P. A. Stadler & A. Eschenmoser, Helv. **40**, 1900 (1957).

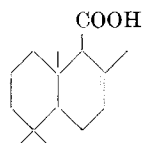
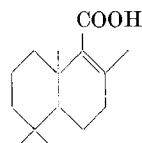
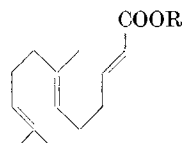
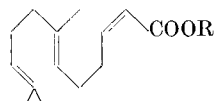
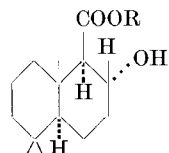
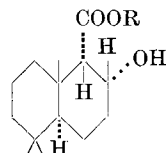
²⁾ Chandler Laboratory of Columbia University, New York (N.Y.).

³⁾ A. Caliezi & H. Schinz, a) Helv. **32**, 2556 (1949); b) Helv. **33**, 1129 (1950); c) Helv. **35**, 1637 (1952).

⁴⁾ G. Stork & A. W. Burgstahler, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5068 (1955).

men aus weiter unten erwähnten Gründen an, dass es sich bei diesen drei Säuren um Derivate des *cis*-Decalins handle. Demgegenüber wurde nun kürzlich gezeigt¹⁾⁵⁾, dass unter ähnlichen Reaktionsbedingungen, wie sie von *A. Caliezi & H. Schinz*³⁾ bei der Farnesyssäure verwendet worden waren, bei der Cyclisation der Verbindungen III und IV als Reaktionshauptprodukte die *trans*-Decalin-Derivate V bzw. VI entstehen. Für einen derart gegensätzlichen Verlauf der in Frage stehenden Cyclisationsreaktionen lassen sich kaum zureichende Gründe aufführen; wir haben deshalb die im Falle der erwähnten Bicyclofarnesyssäuren vorgenommene Konfigurationszuordnung überprüft. Im folgenden teilen wir experimentelle Ergebnisse mit, welche das Vorliegen der *trans*-Ringverknüpfung in diesen Verbindungen beweisen. In diesem Zusammenhang ist auch zu erwähnen, dass in der uns erst kürzlich zur Kenntnis gelangten Dissertation von *R.-E. Wolff*⁶⁾ bisher noch nicht publizierte Resultate enthalten sind, die ebenfalls im Widerspruch zur bisherigen Annahme einer *cis*-Ringverknüpfung stehen (vgl. unten).

Schema a

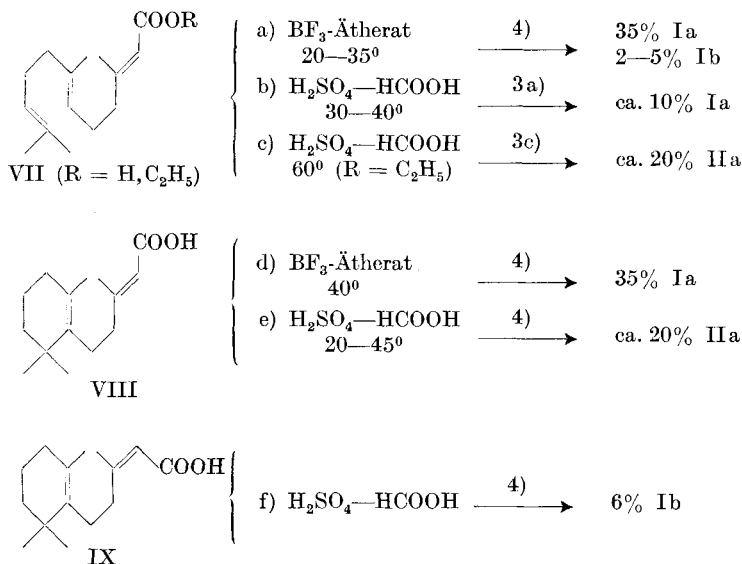
Ia Smp. 131⁰
Ib Smp. 138⁰IIa Smp. 154⁰III (R = H, CH₃)IV (R = CH₃)V (R = H, CH₃)VI (R = CH₃)

Die seinerzeit von *A. Caliezi & H. Schinz*³⁾, sowie von *G. Stork & A. W. Burgstahler*⁴⁾ angestellten Cyclisationsversuche, die zur Isolierung der drei erwähnten kristallisierten Bicyclofarnesyssäuren führten, sind im Schema b zusammengestellt. Dabei ist festzuhalten, dass die drei Säuren durchwegs in geringen bis mässigen Ausbeuten neben öligen, teilweise nicht näher definierten Cyclisationsprodukten erhalten worden sind. Andererseits entsprechen jeweils die angegebenen Ausbeutezahlen nicht ohne weiteres dem wirklichen Reaktionsverlauf. So wurden z. B. bei den unter b) aufgeführten Cyclisationsversuchen neben der kristallisierten Säure Ia grössere Mengen eines öligen Bicyclofarnesyssäure-Gemisches isoliert, welches die Säure Ib (Smp. 138⁰) enthalten haben musste. Die Reduktion des durch Umsetzung mit Diazomethan erhaltenen Produkts mit LiAlH₄ ergab nämlich ein Gemisch von Alkoholen, von denen einer in Form seines Allophanats vom Smp. 193⁰ gefasst wurde; dieses war identisch mit dem Allophanat des Alkohols aus der Säure Ib (Smp. 138⁰)⁴⁾.

⁵⁾ *P. A. Stadler, A. Nechvatal, A. J. Frey & A. Eschenmoser*, *Helv.* **40**, 1373 (1957).

⁶⁾ *R.-E. Wolff*, Thèses 1955, Université de Paris.

Schema b



Die β -Bicyclofarnesyssäure vom Smp. 154° wurde auch von *R.-E. Wolff & E. Lederer*⁷⁾ bei der Cyclisation eines Gemisches der stereoisomeren Dihydro- α -jonylidenessigsäuren mit Ameisensäure-Schwefelsäure erhalten (Ausbeute ca. 25%), wobei die Isolierung dieser Verbindung durch die Beobachtung erleichtert wurde, dass sie im Gegensatz zu den Säuren Ia und Ib gegenüber Lithiumaluminiumhydrid weitgehend inert ist. Schliesslich isolierten *A. Caliezi & H. Schänz*⁸⁾ sowie *R.-E. Wolff & E. Lederer*⁷⁾ noch eine vierte kristallisierte bicyclische Säure C₁₅H₂₆O₂ vom Smp. 98°, deren Zugehörigkeit zum Strukturtypus I/II jedoch unsicher ist.

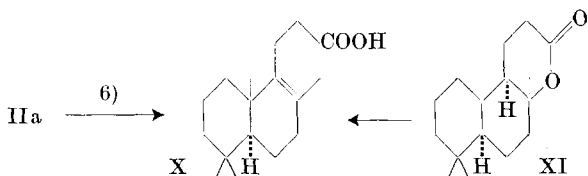
Bezüglich der *Stereochemie* der drei Bicyclofarnesyssäuren Ia, b und IIa stand bisher fest, dass in allen drei Verbindungen die sterisch gleiche Art der Ringverknüpfung vorliegt⁴⁾: das Säurechlorid der 131°-Säure (Ia) lieferte bei der Hydrolyse die 154°-Säure (IIa), und der aus Ia durch Umsetzung mit Diazomethan gewonnene Methylester ergab bei der energischen Verseifung mit alkoholischer Kalilauge die 138°-Säure (Ib). Bei dem seinerzeit durchgeführten Vergleich der in CS₂-Lösung aufgenommenen IR.-Spektren dieser drei Säuren mit jenen einer von *L. Ruzicka, H. Gutmann, O. Jeger & E. Lederer*⁹⁾ beschriebenen, beim Abbau des Ambreins gewonnenen, optisch aktiven und als I formulierten Säure C₁₅H₂₆O₂ (Smp. 93—95°) konnte in keinem Falle Identität der Spektren festgestellt werden⁹⁾. Es wurde deshalb gefolgert, dass die drei in Frage stehenden Bicyclofarnesyssäuren der *cis*-Decalinreihe angehören⁴⁾. Zum gegenteiligen Ergebnis sind indessen *R.-E. Wolff & E. Lederer*⁹⁾ gelangt: die 154°-Säure (IIa) wurde von diesen Autoren auf eindeutigem Wege zur racemischen Verbindung X (Smp. 136—140°) aufgebaut; das in CS₂-Lösung aufgenommene IR.-Spektrum eines solchen Präparates war

⁷⁾ *R.-E. Wolff & E. Lederer*, Bull. Soc. chim. France, **1955**, 1466.

⁸⁾ *L. Ruzicka, H. Gutmann, O. Jeger & E. Lederer*, Helv. **31**, 1746 (1948).

⁹⁾ Die IR.-Spektren waren damals in CS₂-Lösung aufgenommen worden. Wie jedoch ein neulich durchgeführter Vergleich ergeben hat, sind die in CHCl₃-Lösung aufgenommenen Spektren der 131°-Säure und der aus Ambrein gewonnenen, optisch aktiven Säure praktisch identisch.

identisch mit jenem der entsprechenden optisch aktiven Verbindung, die durch Isomerisation von (+)-Ambreinolid (XI) zugänglich ist, und deren Konstitution¹⁰⁾ im Sinne der Formel X feststeht¹¹⁾.



Zur eindeutigen Abklärung der Stereochemie der hier zur Diskussion stehenden Bicyclofarnesylsäuren haben wir die im Schema c zusammengefasste Reaktionsfolge durchgeführt. Das Diol XII, dessen Darstellung aus der Hydroxysäure V bereits in einer vorangehenden Mitteilung beschrieben worden war, liess sich an der primären Hydroxylgruppe partiell acetylieren (sekundäre Hydroxylgruppe axial!). Durch Oxydation des Monoacetats XIII mit Chromtrioxyd in Eisessig und nachfolgende Umsetzung des Ketolacetats XIV mit Methylmagnesiumjodid entstand erwartungsgemäss in weitgehend einheitlich verlaufender Reaktion das C_{15} -Diol XV. Der tertiären Hydroxylgruppe in dieser Verbindung ist auf Grund der Entstehungsweise die axiale Lage zuzuordnen¹²⁾; dementsprechend liess sich das Diol sehr leicht, d. h. bereits durch Lösen in Ameisensäure bei Zimmertemperatur, dehydratisieren. Als Reaktionshauptprodukt entstand dabei ein einfach ungesättigter Alkohol $C_{15}H_{26}O$ (XVI), der sich nun nach Schmelzpunkt (63°), Mischprobe und IR.-Spektrum (vgl. Fig. 1 im exp. Teil; $\delta(\text{>C}=\text{CH}-)$ 815 cm^{-1}) mit dem nach *A. Caliezi & H. Schinz*^{3a)} aus authentischer α -Bicyclofarnesylsäure vom Smp. 131° gewonnenen α -Bicyclofarnesol (Smp. 63°) als identisch erwies. Ebenso stimmten die entsprechenden Allophanate (Smp. 180°)^{3b)} und p-Nitrobenzoate (99°) nach Schmelzpunkt und Mischprobe miteinander überein.

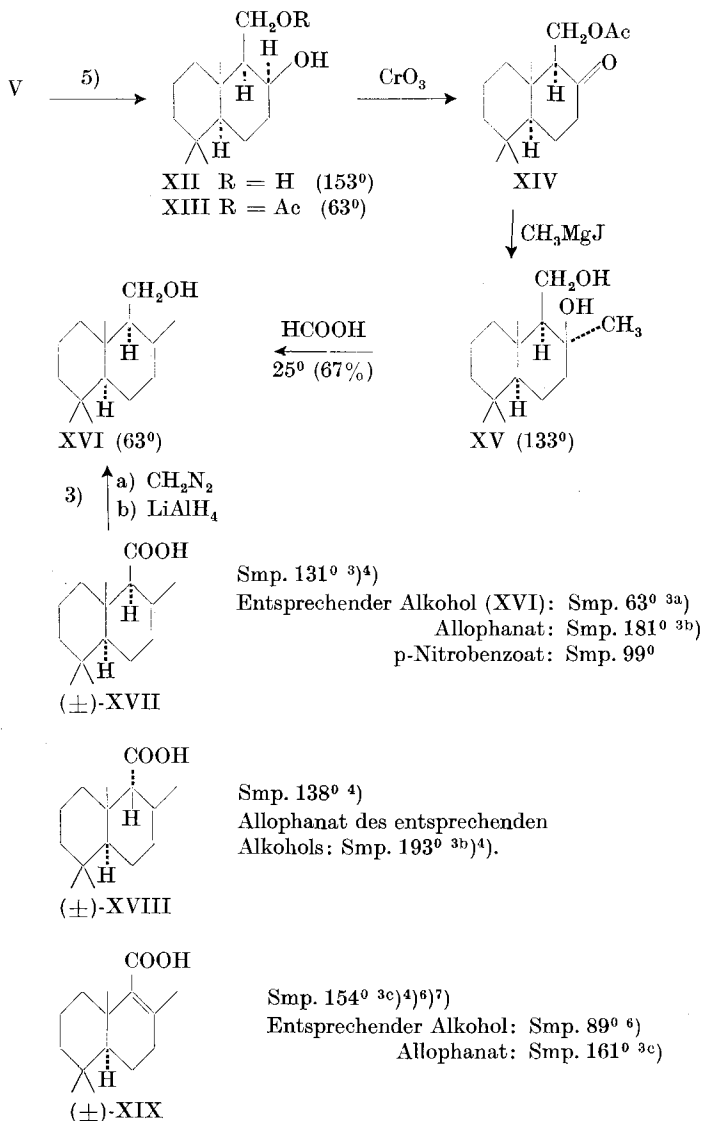
Da die Konstitution der in dieser Reaktionsfolge zur Anwendung gelangten Ausgangsprodukte V bzw. XII – im besonderen die *trans*-Verknüpfung der beiden Ringe – feststeht¹⁾⁵⁾, ist durch dieses Ergebnis bewiesen, dass die 131° -Säure und demzufolge alle drei Bicyclo-

¹⁰⁾ Im besonderen ist die Tetrasubstitution der Doppelbindung nachgewiesen⁴⁾⁶⁾ (siehe *P. Dietrich, E. Lederer & D. Mercier*, *Helv.* **37**, 705 (1954)).

¹¹⁾ Im Gegensatz zu diesem Ergebnis konnte die bereits vor Erscheinen der unter ⁴⁾ zitierten Arbeit bekannt gewordene Synthese des racemischen Ambreinolids (XI) von *R.-E. Wolff & E. Lederer*⁷⁾ (vgl. *R.-E. Wolff*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **238**, 1041 (1954)) aus „ α -Bicyclofarnesylsäure“ nicht als Beweis für die *trans*-Verknüpfung der Ringe in Ia, b und IIa betrachtet werden, da diese Reaktionsfolge ausgehend von einem flüssigen Bicyclofarnesylsäuregemisch durchgeführt wurde und dabei die Ausbeute an (\pm)-Ambreinolid ca. 3% betrug.

¹²⁾ Über den sterischen Verlauf dieser *Grignard*-Reaktion in einem analogen System vgl. ¹⁾.

Schema c



farnesylsäuren (Ia = XVII; Ib = XVIII; IIa = XIX; vgl. Schema c) der *trans*-Decalinreihe angehören¹³⁾. Des weiteren lässt sich der Carboxylgruppe in der 131°-Säure im Sinne der Formel XVII die *cis*-Lage

¹³⁾ Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, dass sich auch die von G. Lucius (Angew. Chem. **68**, 247 (1956)) durch Cyclisation einer „Homo-monocyclofarnesylsäure“ erhaltenen carbobicyclischen Lactone als Derivate des *trans*-Decalins erwiesen haben (siehe E. J. Corey & R. R. Sauers, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3925 (1957)).

bezüglich der angulären Methylgruppe zuordnen¹⁴); denn es besteht nach den bisher in diesem System gemachten Erfahrungen¹⁾⁴⁾⁵⁾ kein Grund für die Annahme, dass im Verlauf der Reaktionsfolge XII → XVI die Konfiguration am Kohlenstoffatom C-1 sich hätte ändern können. Diese Zuordnung steht überdies in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen⁴): während sich die 131⁰-Säure (XVII) sehr leicht zu einer einheitlichen Dihydrosäure (Smp. 164⁰) katalytisch hydrieren liess, verlief die Reduktion der epimeren 138⁰-Säure (XVIII) unter gleichen Bedingungen langsamer und ergab ein Gemisch von Dihydrosäuren¹⁵). Schliesslich entspricht die in Formel XVII angenommene sterische Lage der Carboxylgruppe in der 131⁰-Säure auch den Erwartungen betreffend der Ringschlusskonstellation: die Übergänge VII und VIII → XVII stellen bezüglich der Bildung des zweiten Ringes Cyclisationen über eine *Sesselfaltung* dar.

Die in einer früheren Arbeit⁴) bezüglich der relativen thermodynamischen Stabilität der epimeren Säuren XVII und XVIII sowie deren Dihydroderivate gemachten Hinweise behalten mit der neuen Konfigurationszuordnung ihre Gültigkeit bei. Nach den Ergebnissen der energischen alkalischen Hydrolyse der Methylester der beiden β, γ -ungesättigten Säuren scheint in ihnen die *quasi-axiale* Lage der Carboxylgruppe die stabilere zu sein, während bei den entsprechenden Dihydroverbindungen das Umgekehrte der Fall ist.

Für die Durchführung der vorliegenden Arbeit standen Mittel aus dem *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* zur Verfügung.

Experimenteller Teil¹⁶).

A. α -Bicyclofarnesol (XVI; Smp. 63⁰) aus authentischer α -Bicyclofarnesyssäure (Ia; Smp. 131⁰). Authentische α -Bicyclofarnesyssäure (Smp. 131⁰) aus der seinerzeitigen Arbeit von *A. Caliezi & H. Schinz*³) führte man nach der in 3a) publizierten Vorschrift durch Veresterung mit Diazomethan und anschliessende Reduktion in den entsprechenden Alkohol über: Smp. 63—64⁰ (nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton-Wasser und anschliessender Sublimation bei 60⁰/0,01 Torr). IR.-Spektrum: vgl. Fig. 1.

p-Nitrobenzoat von XVI: Smp. 99—100⁰ (5 mal umkristallisiert aus Aceton-Wasser).

Allophanat von XVI: Authentisches Analysenpräparat von *A. Caliezi & H. Schinz*^{3b}): Smp. 179,5—181⁰.

¹⁴) Was die Lage der Doppelbindungen in den drei Bicyclofarnesyssäuren anbelangt, so darf die im Sinne der Formeln Ia (131⁰), Ib (138⁰) und IIa (154⁰) vorgenommene Zuordnung als sicher betrachtet werden (vgl. *A. Caliezi & H. Schinz*³); *G. Stork & A. W. Burgstahler*⁴); *R.-E. Wolff*⁶). Im IR.-Spektrum der 154⁰-Säure liegt die $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ -Bande der Carboxylgruppe bei 1684 cm^{-1} , in jenem der 131⁰-Säure bei 1705 cm^{-1} ; die entsprechende Bande liegt im Falle der β - und α -Cyclogeraniumsäure bei 1687, bzw. 1702 cm^{-1} (in CHCl_3 -Lösung).

¹⁵) Ein ähnlicher Unterschied in der Leichtigkeit der katalytischen Hydrierung ist bei den aus V (R = CH_3) und VI (R = CH_3) durch Oxydation mit Chromtrioxyd zugänglichen epimeren β -Keto-estern beobachtet worden⁵).

¹⁶) Die Smp. sind korrigiert und in offenen Röhren bestimmt. Die IR.-Spektren wurden auf einem *Perkin-Elmer*-A-21-Apparat mit NaCl-Prisma im Laboratorium von Prof. *Hs. H. Günthard* aufgenommen und die Analysen in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

B. α -Bicyclofarnesol (Smp. 63°) aus der Hydroxysäure V. Die Überführung der Hydroxysäure V in das Diol XII ist in der 1. Mitt. dieser Reihe⁵) beschrieben worden.

Monoacetat XIII des Diols XII. Eine Lösung von 1,455 g des Diols XII in 65 ml abs. Pyridin versetzte man bei 25° mit 660 mg Acetanhydrid und liess das Gemisch 15 Std. bei 25° stehen. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Äther verdünnt, mit eiskalter verdünnter Phosphorsäure und anschliessend dreimal mit Eiswasser ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 1,630 g eines teilweise kristallisierten Rohprodukts. Um das nicht acetylierte, gut kristallisierende Ausgangsmaterial vom zunächst öligen Acetylierungsprodukt abzutrennen, versetzte man mit Hexan und filtrierte. Zurück blieben 215 mg (14,8%) verunreinigtes Ausgangsmaterial (Smp. 145–146°; keine Depression des Schmelzpunktes bei der Mischprobe mit Ausgangsmaterial).

Das Filtrat liess man 5 Std. bei –70° stehen, filtrierte dann rasch ab und erhielt 1,310 g Monoacetat (76%) vom Smp. 59–61°.

Zur Analyse wurde eine Probe davon noch dreimal bei 20° in Hexan gelöst, filtriert, bei –80° kristallisiert und anschliessend bei 60°/0,01 Torr sublimiert: Smp. 63–64°. IR.-Spektrum: U. a. Banden bei 3520 (m), 1720 (s) und 1210–1260 (s), 994 (w) und 1028 (m) cm^{-1} (in CHCl_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$ Ber. C 71,60 H 10,52% Gef. C 71,56 H 10,69%

Acetoxy-keton XIV. 330 mg Diolmonoacetat XIII in 5 ml Eisessig versetzte man bei Zimmertemperatur mit 4 cm^3 einer 1-n. Chromtrioxydlösung in 80-proz. Essigsäure und erhitzte 1 Std. auf 80°. Hierauf wurde das Lösungsmittel im Vakuum zum grossen Teil entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und einmal mit Kaliumhydrogencarbonatlösung, dann dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum blieben 320 mg eines zähen, farblosen Öls zurück. IR.-Spektrum: U. a. Banden bei 1710–1730 (s; breit); 1210–1260 (s; breit) und 1040 cm^{-1} . Keine Banden in den Bereichen 3100–4000, 980–1010 und 800–900 cm^{-1} (in CHCl_3).

Das auf diese Weise erhaltene Acetoxyketon wurde nicht weiter gereinigt, da in Vorversuchen festgestellt worden war, dass bei der Destillation im Hochvakuum teilweise Zersetzung (Abspaltung von Essigsäure) stattfindet.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Acetoxyketons XIV: Smp. 187–189°; gelbe Plättchen; dreimal umkristallisiert aus Chloroform-Methanol.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_4$ Ber. C 59,18 H 6,77% Gef. C 59,18 H 6,67%

Diol XV. Eine Lösung von 310 mg des rohen Acetoxyketons XIV in 30 ml abs. Äther tropfte man bei Zimmertemperatur innert 20 Min. zu einem Überschuss von CH_3MgJ in absolutem Äther. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch eine Std. unter Rückfluss gekocht. Die Zersetzung der mit Eis gekühlten Reaktionsmasse erfolgte mit eiskalter *Seignette*-Salzlösung. Nach üblicher Aufarbeitung mit Äther erhielt man 270 mg Kristalle vom Smp. 109–114°; aus Benzol-Hexan umkristallisiert: 188 mg (67%) vom Smp. 131–132°. In einem andern Ansatz wurde zur Analyse noch dreimal aus Benzol-Hexan umkristallisiert und anschliessend bei 100°/0,03 Torr sublimiert: Smp. 133–134°. IR.-Spektrum: U. a. Banden bei 3620 (w), 3500 (m, breit) und 1022 (m) cm^{-1} ; keine Banden in den Bereichen 1500–1800 und 700–890 cm^{-1} (in CHCl_3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$ Ber. C 74,95% H 11,74% Gef. C 74,81 H 11,78%

α -Bicyclofarnesol (XVI). 438 mg des Diols XV löste man bei Zimmertemperatur in 20 ml 98-proz. Ameisensäure und liess eine Std. bei 25° stehen. Die anfänglich klare Lösung trübte sich nach etwa 10 Min. infolge Ausscheidung des Reaktionsproduktes. Dann entfernte man die Ameisensäure im Vakuum und versetzte zur Hydrolyse eventuell entstandener Formiate mit einer Lösung von 1 g KOH in 10 ml Wasser und 90 ml Methanol. Dieses Gemisch liess man 15 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Darauf wurde der grösste Teil des Methanols im Vakuum entfernt, Äther zugesetzt und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 378 mg eines farblosen Öls, welches an 20 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. Die Lösungsmittelgemische Petroläther/Benzol 5:1 bis 2:1 eluierten insgesamt 300 mg kristallisiertes Reaktionsprodukt, welches aus Aceton-Wasser bei –20° umkristallisiert einen Smp. von 61,5–63° zeigte (270 mg entspr. 67%).

Eine Probe davon wurde zur Analyse weitere zweimal aus Aceton-Wasser bei -20° umkristallisiert; dabei änderte sich der Smp. nicht. Anschliessend wurde bei $60^{\circ}/0,01$ Torr sublimiert: Smp. $63-64,5^{\circ}$.

$C_{15}H_{26}O$ Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 81,04 H 11,90%

Die Mischprobe mit dem oben beschriebenen, „authentischen“ α -Bicyclofarnesol (Smp. 63°) schmolz ohne Depression. — Die in Nujol aufgenommenen IR.-Spektrn dieser beiden Präparate sind identisch (vgl. Fig. 1; u. a. Banden bei 3320, 1670, 1033, 1004 und 816 cm^{-1}).

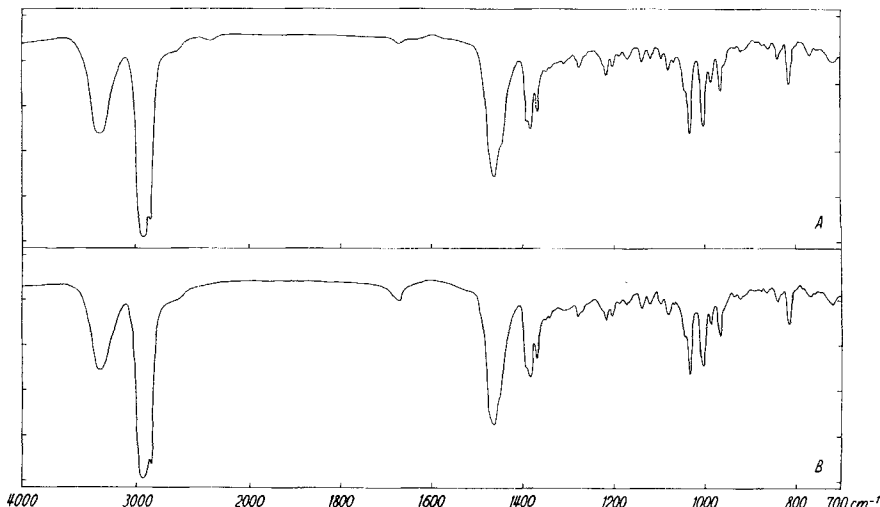


Fig. 1.

IR.-Spektrum von α -Bicyclofarnesol (XVI; Smp. 63° ; in Nujol)

A. XVI hergestellt aus V.

B. XVI aus authentischer α -Bicyclofarnesyssäure (XVII; Smp. 131°).

p-Nitrobenzoat von XVI: Smp. $99,5-100,5^{\circ}$ (fünfmal umkristallisiert aus Aceton-Wasser); Misch-Smp. mit dem oben beschriebenen *p*-Nitrobenzoat von „authentischem“ α -Bicyclofarnesol ohne Depression.

$C_{22}H_{29}O_4N$ Ber. C 71,13 H 7,87 N 3,77% Gef. C 71,07 H 7,83 N 3,69%

Allophanat von XVI: Smp. $180-181^{\circ}$ (7 mal umkristallisiert aus Benzol-Hexan); Misch-Smp. mit „authentischem“ Allophanat von α -Bicyclofarnesol (Smp. $179,5-181^{\circ}$) von A. Caliezi & H. Schinz^{3b}) ohne Depression.

$C_{17}H_{25}O_3N_2$ Ber. C 66,20 H 9,15 N 9,08% Gef. C 66,25 H 8,97 N 9,31%

Zusammenfassung.

Die Stereochemie der seinerzeit von A. Caliezi & H. Schinz sowie G. Stork & A. W. Burgstahler beschriebenen Bicyclofarnesyssäuren (Smp. bzw. 131° , 138° und 154°) wurde festgelegt. Es handelt sich in diesen Verbindungen um Derivate des *trans*-Decalins.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eig. Technischen Hochschule, Zürich;
Chandler Laboratory of Columbia University, New York.