



Doctoral Thesis

## Säurekatalysierte Cyclisation bei Farnesylsäure und verwandten Verbindungen

**Author(s):**

Caliezi, Armin

**Publication Date:**

1953

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089718> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 2068

Säurekatalysierte Cyclisation bei  
Farnesylsäure und verwandten  
Verbindungen

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
NATURWISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

ARMIN CALIEZI

VON RHÄZUNS

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Korreferent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Z U S A M M E N F A S S U N G .

A. Es werden verschiedene Synthesen der Farnesylsäure und der Dihydro- $\beta$ - und Dihydro- $\alpha$ -jonyliden-essigsäure beschrieben. Diese Säuren und deren Ester ergeben bei der Behandlung mit Ameisensäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure bicyclische Isomere, welche in leicht und schwer veresterbare Anteile getrennt wurden. Aus der schwer veresterbaren Säure konnte man 3  $\alpha$ -Bicyclo-farnesylysäuren und 2  $\beta$ -Bicyclo-farnesylysäuren isolieren. Für die leicht veresterbare Säure wird in Analogie zu Beobachtungen in der Monoterpenreihe die Konstitution einer "Allo"-bicyclo-farnesylysäure angenommen.

Bei der Cyclisation von Farnesylsäure, hergestellt durch Oxidation von Farnesal, entsteht, im Gegensatz zu den oben erwähnten Beispielen, nur die schwer veresterbare Bicyclo-farnesylysäure. Dieser verschiedene Verlauf der Ringschlussreaktion wird mit Hilfe der cis-trans-Isomerie an der zur Carboxylgruppe  $\alpha$ -ständigen Doppelbindung erklärt.

B.  $\omega$ -Geranyl-geraniumsäure geht bei der Cyclisation in tricyclische Isomere über.

C. Durch Kondensation von Farnesal mit Aceton bzw. Methyl-isopropylketon entstehen Farnesylyliden-aceton und Farnesylyliden-methyl-isopropyl-keton, welche bei der Cyclisation bicyclische Ketone bilden. Die Wasserabspaltung mit Hilfe von Jod führt zu tricyclischen Kohlenwasserstoffen mit einem aromatischen Ring.

D. Nonadien-2,6-säure-(1) lässt sich mit Schwefelsäure nicht zu einem cyclischen Produkt isomerisieren. Es tritt teilweise Wasseranlagerung an die basischere Doppelbindung ein.

E.  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -( $\alpha$ -cyclogeranyl)- $\beta$ -oxy-buttersäure und  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -dihydro-geraniumsäure geben beim Behandeln mit Phosphorsäure Oxydverbindungen.

Geranylaceton geht in Gegenwart von Schwefelsäure in einen cyclischen Enoläther über.

F. Es werden verschiedene Abkömmlinge des Farnesols beschrieben, die alle durch Reduktion von Estern mit  $\text{LiAlH}_4$  leicht zugänglich sind.

G. Durch Kondensation nach WURTZ-FITTIG von 2 Molen  $\alpha$ -Bicyclo-farnesylbromid wird ein Tetracyclo-squalen hergestellt und mit dem durch Cyclisation von natürlichem Squalen erhaltenen Tetracyclo-squalen verglichen.