

WOLFGANG RIEGL und HERBERT HÜBNER

Über Hopfenbitterstoffe, XII¹⁾

ZUR KENNTNIS DES 4-DESOXY-HUMULONS²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 30. September 1957)

Die Darstellung des bislang hypothet. 3,5-Diprenyl-phlorisovalerophenons („4-Desoxy-humulons“) gelingt durch Umsetzung von Phlorisovalerophenon mit Kaliumhydroxyd und Prenylbromid im Mol.-Verhältnis 1:1.5:1.5. Es werden Isolierung und Eigenschaften, auch des Acetyl-Analogons, beschrieben.

Zur Synthese des *d,l-Humulons* (I)³⁾ war seinerzeit die Dinatrium-Verbindung des *Phlorisovalerophenons* (II, R = Isovaleryl) mit γ,γ -Dimethyl-allylbromid („Prenylbromid“⁴⁾) in absol. Benzol bei 0° umgesetzt worden zum hypothet. 3,5-Diprenyl-phlorisovalerophenon (III). Dieses sog. „4-Desoxy-humulon“ lieferte dann bei der Oxydation mit Sauerstoff in methanolischer, bleiacetathaltiger Lösung erwartungsgemäß das Bleisalz des *d,l-Humulons* (I) (Ausb. 6 % d. Th.)³⁾.

Das Verfahren hat sich in der Zwischenzeit für die Identifizierung und Synthese auch der anderen natürlich vorkommenden Humulon-Analoga bewährt⁵⁾. Unbefriedigend^{3,6)} aber blieb das Fehlen näherer Kenntnis über das für die Synthese maßgebliche Zwischenprodukt „4-Desoxy-humulon“ (III). Im folgenden beschreiben wir ein Verfahren zur Darstellung 3,5-dialkylierter *Phloracylophenone* (4-Desoxyhumulon (III) und Analoga).

I. 3,5-DIMETHYL-PHLORACETOPHENON (Va)

Bei der Kernmethylierung des Phloracetophenons (II, R = COCH₃) entstehen nebeneinander die Mono- bis Tetra-C-methyl-Verbindungen IVa – VIIIa, sowie in geringer Menge der Methyläther IXa⁷⁾.

Die Isolierung des dem 4-Desoxy-humulon (III) entsprechenden Analogons Va ist bereits früher gelungen⁷⁾. Durch Arbeiten in 80-proz. wäßrigem Methanol und Variation der Mol.-Verhältnisse Phloracetophenon:Kaliumhydroxyd:Methyljodid nach 1:1.5:3 lässt sich die Ausbeute an Va nun auf maximal 12 % d. Th. steigern (neben 40 % II, R = COCH₃ und IVa, 1.6 % VIa, 6.7 % VIIa und einer Spur VIIIa). Hierbei stellt das Mol.-Verhältnis Phloracetophenon:Alkali = 1:1.5 einen Kompromiss dar zwischen der für Di-alkylierung notwendigen Alkali-Menge einerseits,

1) XI. Mitteil.: W. RIEGL und J. NICKL, Chem. Ber. **89**, 1863 [1956].

2) H. HÜBNER, Diplomarbeit Techn. Hochschule München 1957.

3) W. RIEGL, Chem. Ber. **85**, 692 [1952].

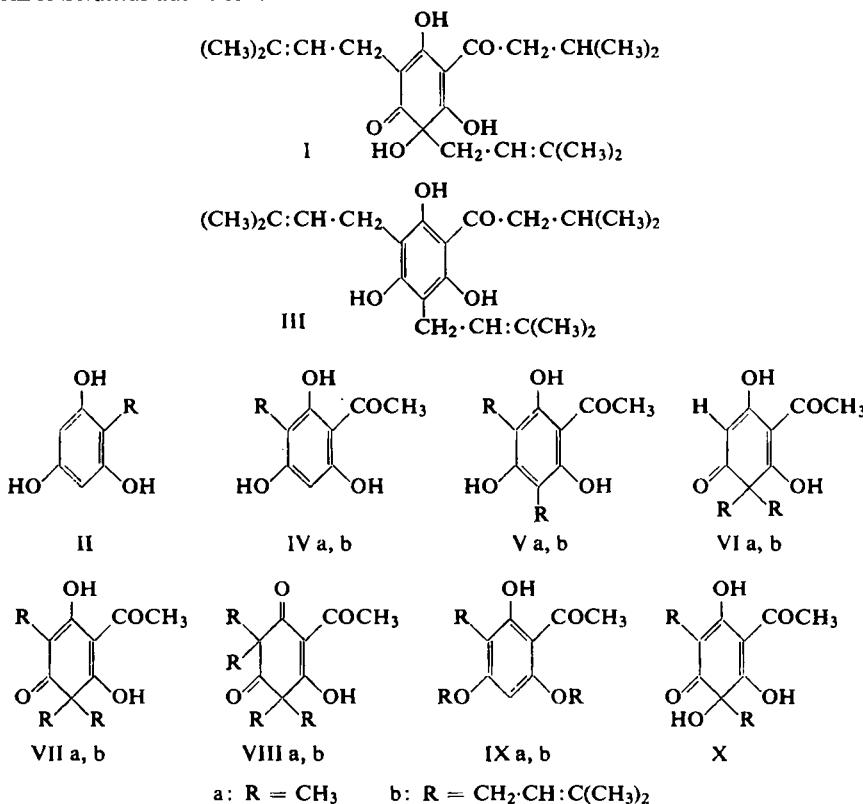
4) Nomenklaturvorschlag von E. SPÄTH und Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1623 [1942].

5) G. A. HOWARD und A. R. TATCHELL, Chem. and Ind. **32**, 514, 992 [1954].

6) S. DAVID und C.IMER, Bull. Soc. chim. France **20**, 183 [1953].

7) W. RIEGL und K. H. RISSE, Liebigs Ann. Chem. **585**, 209 [1954].

und dem Befund von G. SCHEIBE und H. KÖHLER⁸⁾ andererseits, wonach das Phloroglucin-Dianion bereits Cyclohexadienon-, das -Monoanion noch überwiegend Benzol-Struktur aufweist⁹⁾.



Das 3,5-Dimethyl-phloracetophenon (V a) vom Schmp. und Misch-Schmp. 219°¹⁰⁾ wird weiter charakterisiert durch die Darstellung des bisher unbekannten Tribenzoats (Schmp. 223°), ferner durch das UV-Spektrum⁹⁾ (s. Abbild.) und die Überführung in das bekannte¹⁰⁾ Humulon-Analogon X, R = CH₃.

2. 3,5-DIPRENYL-PHLORACETOPHENON (Vb)

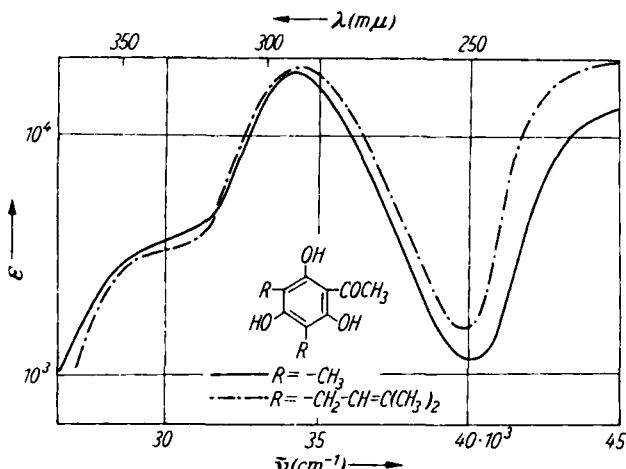
Die analoge Umsetzung von Phloracetophenon (II, R = COCH₃) mit Kaliumhydroxyd und Prenylbromid (Mol.-Verhältnis 1:1.5:1.5) in 80-proz. Methanol führt zum Acetyl-Analogon Vb des 4-Desoxy-humulons (III) (Ausb. 15.3 % d. Th., vgl. Tab.). Die Konstitution als 3,5-Bis-[γ,γ-dimethyl-allyl]-phloracetophenon (Vb) erweist sich wie folgt: Die Substanz C₁₈H₂₄O₄ vom Schmp. 78–79° liefert ein Tribenzoat (Schmp. 166°), stellt also keinen Prenyläther, kein Chroman und keine geminal-diprenyierte Verbindung (Typ VI) dar, sondern enthält drei freie Hydroxyl-

8) Z. anorg. allg. Chem. 285, 221 [1956].

9) W. RIEDL, J. NICKL, K. H. RISSE und R. MITTELDORF, Chem. Ber. 89, 1849 [1956].

10) T. W. CAMPBELL und G. M. COPPINGER, J. Amer. chem. Soc. 73, 1849 [1951].

Gruppen; sie besitzt ferner erwartungsgemäß das dem 3,5-Dimethyl-phloracetophenon (Va) entsprechende UV-Spektrum (Abbild.), zeigt auch die gleiche Eisenchlorid-Reaktion (blauviolett) und liefert bei Oxydation der methanol. Lösung in Gegenwart von Bleiacetat ein schwer lösliches Bleisalz.



UV-Spektren in Äthanol von 3,5-Dimethyl-phloracetophenon (Va) (—) und 3,5-Diprenyl-phloracetophenon (Vb) (---)

Zur weiteren Identifizierung wurde Vb hydriert zu 3,5-Diisoamyl-phloracetophenon, und in bekannter¹¹⁾ Reaktionsfolge abgebaut zu 1-Acetyl-3-isoamyl-cyclopenten-(5)-diol-(4,5)-on-(2)¹¹⁾.

Schwierigkeiten bereitete anfänglich die Abtrennung von den Begleitern^{2,12)}. Bei einmal bekannten Eigenschaften gelang sie in der Folgezeit leicht nach der „Benzol/methanol. Alkali“-Methode¹²⁾: hierzu wird die benzolische Lösung der Reaktionsprodukte nacheinander mit gesättigter 50-proz. methanolisch-wäbr. Kaliumhydrogencarbonat- und Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Die stark sauren, geminal-dialkylierten Verbindungen (Typ VI–VIII) lösen sich in Hydrogencarbonat, ebenfalls das ziemlich hydrophile IVb; die Natriumcarbonatlösung enthält dann den Hauptteil an Vb in bereits weitgehend reiner Form.

Aus dem in Benzol verbleibenden Anteil („Neutralteil“) ließ sich noch ein Kryptophenol isolieren, das nach Analyse und Eigenschaften den IXa entsprechenden 3-[γ,γ-Dimethyl-allyl]-phloracetophenon-4,6-bis-[γ,γ-dimethyl-allyl]-äther (IXb) darstellen dürfte.

Di-prenylierung von Phloracetophenon

Medium	Reaktionsprodukte (Ausb. in % d. Th.)				Gesamtausb. (% d. Th.)
	Vb	IVb	VIIb	IXb	
absol. Methanol	7.5	25.8	10.2	0.4	43.9
80-proz. Methanol	15.3	18.1	4.3	0.5	38.2
Wasser	14.1	19.4	6.5	2.6	42.6

¹¹⁾ W. RIEGL und J. NICKL, Chem. Ber. 89, 1838 [1956].

¹²⁾ Vgl. die Ausführungen in I. c.⁹⁾, S. 1860.

Gemäß den Erfahrungen von H. STETTER und Mitarbb.¹³⁾ bei der C-Allylierung von Dihydro-resorcinen versuchten wir noch durch Arbeiten in wäßrigen Lösungen eine Steigerung der Ausbeuten zu erreichen. Wie obige Tab. zeigt, erfolgt bereits bei Zusatz von 20 % Wasser zum Reaktionsmedium in der Tat eine Verdoppelung der Ausbeute an 3,5-dialkyliertem Produkt Vb, auf Kosten der mono- (IVb) und trialkylierten (VIIb) Verbindungen; die Gesamtausbeute bleibt in unserem Fall unverändert.

3. 3,5-BIS-[γ , γ -DIMETHYL-ALLYL]-PHLORISOVALEROPHENON
("4-Desoxy-humulon" (III))

Bei der Umsetzung von *Phlorisovalerophenon* (II, R = CO·CH₂·CH(CH₃)₂) mit Kaliumhydroxyd und γ , γ -Dimethyl-allylbromid nach den voranstehenden Erfahrungen (Mol.-Verhältnis 1:1.5:1.5; Reaktionsmedium Wasser; Abtrennung nach der „Benzol/methanol. Alkali“-Methode) konnten wir schließlich als natriumcarbonatlösliche Fraktion eine Substanz vom Schmp. 81–83° (Ausb. 9.75 % d. Th.) erhalten. Sie erwies sich als das gesuchte 4-Desoxy-humulon (III), C₂₁H₃₀O₄. Es bildet ein Tribenzoat (Schmp. 139°), die Hydrierung führt zum bekannten 3,5-Diisoamyl-phlorisovalerophenon (Tribenzoat vom Schmp. 165–166°¹⁴⁾), und die Oxydation des letzteren ergibt *Tetrahydrohumulon* vom Schmp. 82–83°¹⁴⁾.

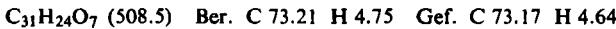
Mit der Kenntnis des 4-Desoxy-humulons ist die (*d,l*)-Humulon-Synthese vervollständigt. III dürfte den gemeinsamen Vorläufer darstellen bei der Synthese des *Humulons* und *Lupulons* in der Pflanze.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei für die Unterstützung der Arbeit vielmals gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3,5-Dimethyl-phloracetophenon (Va): 25.0 g *Phloracetophenon* (II, R = COCH₃), gelöst in 136 ccm Methanol, wurden mit 12.54 g Kaliumhydroxyd (1.5 × 149 mMol), gelöst in 34 ccm Wasser, und 63.45 g *Methyljodid* (3 × 149 mMol) nach dem Standard-Verfahren⁷⁾ miteinander umgesetzt und aufgearbeitet. Die in gesättigter wäßr. Kaliumhydrogencarbonatlösung lösliche Rohfraktion (3.07 g vom Schmp. 136–144°) ergab 0.48 g (1.6 % d. Th.) 3-Acetyl-silicinsäure (VIa) vom Schmp. 163–170°, 2.1 g (6.7 % d. Th.) 5-Acetyl-3-methyl-silicinsäure (VIIa) vom Schmp. 160°, sowie eine Spur 1-Acetyl-3,3,5,5-tetramethyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-dion-(4,6) (VIIIa). Die in 10-proz. wäßriger Natriumcarbonatlösung lösliche Rohfraktion (14.07 g vom Schmp. 185–195°) ließ sich durch Auskochen mit insgesamt 700 ccm Wasser austrennen⁷⁾ in 9.8 g (ca. 40 %) Gemisch aus 3-Methyl-phloracetophenon (IVa) und Phloracetophenon (II, R = COCH₃), sowie 3.5 g (12 % d. Th.) in Wasser ungelöst gebliebenes 3,5-Dimethyl-phloracetophenon (Va) vom Schmp. und Misch-Schmp. 219° (mit authent. Va¹⁰⁾).

Tribenzoat (Pyridin/Benzoylchlorid): farblose, derbe Prismen vom Schmp. 223–224° (aus Methanol).



Va lieferte ferner bei der Oxydation der methanolischen, bleiacetathaltigen Lösung mit Sauerstoff in bekannter Weise¹⁰⁾ 1-Acetyl-3,5-dimethyl-cyclohexadien-(1,5)-triole-(2,3,6)-

¹³⁾ Angew. Chem. 67, 773 [1955].

¹⁴⁾ W. WÖLLMER, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 672 [1925].

on-(4) (X, R = CH₃) vom Schmp. und Misch-Schmp. 154–155° (Lit.¹⁰): Schmp. 150.5 bis 151.5°.

Di-prenylierung von Phloracetophenon (vgl. Tab.): Die Umsetzung von *Phloracetophenon (II, R = COCH₃)* mit Kaliumhydroxyd und γ,γ -Dimethyl-allylbromid (Mol.-Verhältnis 1:1.5:1.5) in 80-proz. *Methanol* wurde, wie bei V a beschrieben, vorgenommen.

Der Ansatz in *absol. Methanol* (Mol.-Verhältnis Phloracetophenon:Natriummethylat: γ,γ -Dimethyl-allylbromid = 1:1.5:1.5) gleicht im übrigen dem für 1-Acetyl-3,3,5-trialyl-cyclohexadien-(1.5)-diol-(2.6)-on-(4) bereits beschriebenen¹¹.

Die *Trennung* der Reaktionsprodukte erfolgt zweckmäßig nach der „Benzol/methanol-Alkali“-Methode¹²), die, am Beispiel der Umsetzung in *Wasser* als Reaktionsmedium, nachstehend erläutert wird:

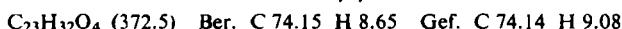
10.0 g Phloracetophenon (59 mMol) und 4.96 g Kaliumhydroxyd (1.5 × 59 mMol) werden in 75 ccm sauerstofffreiem Wasser gelöst und unter Kühlen auf 5–10° und Schütteln langsam mit 13.28 g (1.5 × 59 mMol) γ,γ -Dimethyl-allylbromid versetzt. Anschließend wird die rotbraun gefärbte Mischung bei Zimmertemperatur und vor Licht geschützt in einer Druckflasche geschüttelt. Dabei fallen im Verlauf von etwa 30 Stdn. unter Aufhellung allmählich die Reaktionsprodukte in Form eines gelblichen, harzigen Klumpens aus. Nach weiteren ca. 30 Stdn. Schüttelns zeigt die Lösung pH 6–7, und der ausgeschiedene Klumpen lässt sich pulvrig zerteilen. Das Reaktionsgemisch wird unter Kühlung mit halbkonz. *Salzsäure* vorsichtig angesäuert, durch Zugabe von 75 ccm Methanol (bei Ansätzen in Methanol (s. oben) durch entsprechende Zugabe von Wasser!) auf einen Gehalt von ca. 50 % Methanol gebracht und anschließend mit *Benzol* (4 × 100 ccm) extrahiert.

Aus der wäbr.-methanolischen Schicht kristallisierten nach Verdünnen mit 50 ccm Wasser und Kühlen 1.75 g (17.5 %) des eingesetzten Phloracetophenons vom Schmp. und Misch-Schmp. 214–216°.

Die vereinten, rötlich gefärbten *Benzolauszüge* werden nacheinander extrahiert mit

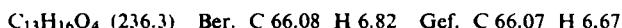
1. gesätt., 50-proz. wäbr.-methanolischer Kaliumhydrogencarbonatlösung (5 × 50 ccm),
2. gesätt., 50-proz. wäbr.-methanolischer Natriumcarbonatlösung (6 × 50 ccm),
3. 50-proz. wäbr.-methanolischer 2n NaOH (2 × 50 ccm).

Die hiernach verbleibende Benzollösung („Neutralteil“) wurde mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Es hinterblieb ein zähes, gelbliches, charakteristisch riechendes Öl (0.58 g = 2.6 % d. Th.), das sich bei 135–150°/0.2 Torr unzersetzt destillieren ließ. Es entspricht in Entstehungsweise und Eigenschaften („Neutralteil“, rotbraune Eisenchlorid-Reaktion) dem bei Methylierungen erhaltenen⁷⁾ 3-Methyl-phloracetophenon-4,6-dimethyläther (*IXa*), dürfte demnach den 3- γ,γ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon-4,6-bis-(γ,γ -dimethyl-allyl)-äther (*IXb*) darstellen.



Die obigen Fraktionen 1., 2. und 3. werden unverzüglich mit Benzol gewaschen, mit halbkonz. Salzsäure unter Kühlung angesäuert und durch Erwärmen i. Vak. auf 30–35° von Benzolresten befreit.

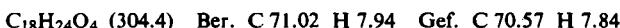
Frakt. 1: Nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser und Kühlen wurden 5.27 g bräunliche Kristalle erhalten, die mit 350 ccm *Hexan* (Sdp. 60–69°) ausgekocht wurden. Der ungelöst gebliebene Anteil (3.21 g) ergab nach weiterem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 2.71 g (19.4 % d. Th.) 3-[γ,γ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon (*IVb*)⁹ vom Schmp. und Misch-Schmp. 172° (Eisenchlorid-Reaktion: blauviolett).



Der Hexan-Extrakt ergab nach Einengen auf ca. 60 ccm 1.44 g (6.5 % d. Th.) *1-Acetyl-3,3,5-tris-[γ,γ -dimethyl-allyl]-cyclohexadien-(1,5)-on-(4) (VIIb)⁹* vom Schmp. und Misch-Schmp. 119–120°.

Frakt. 2: Der zunächst ölig ausgefallene Niederschlag (2.54 g = 14.1 % d. Th.) erstarrte beim Kühlen (Schmp. 68–70°) und erwies sich als bereits weitgehend reines *Vb*.

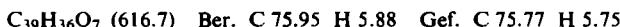
3,5-Bis-[γ,γ -dimethyl-allyl]-phloracetophenon (Vb): *Vb* ist sehr leicht löslich in den üblichen organ. Lösungsmitteln; aus Hexan (Löslichkeit ca. 1 g/10 ccm) oder Pentan (Sdp. 34–37°) kristallisiert *Vb* in gelblichen, zu Büscheln vereinten Prismen vom Schmp. 78 bis 79°. Bei 135–140°/1 Torr lässt es sich unzersetzt destillieren. Die alkohol. Lösung ergibt eine blauviolette Eisenchlorid-Reaktion, in methanolischer, bleiacetathaltiger Lösung wird bei Luftzutritt schnell ein gelb-grünes, schwer lösliches Bleisalz gebildet.



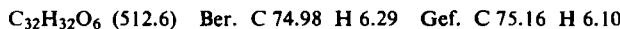
UV-Spektrum (in Äthanol, $c = 10^{-4}$ Mol/l) (vgl. Abbild. auf S. 2872):

$\lambda_{\min} 252.5 \text{ m}\mu, \epsilon_{\min} 1590; \lambda_{\max} 290.0 \text{ m}\mu, \epsilon_{\max} 18700$.

Tribenzoat (Benzoylchlorid/Pyridin): farblose, derbe Prismen vom Schmp. 165–166° (aus Methanol), die unlöslich in Alkali sind und keine Eisenchlorid-Reaktion zeigen.



Arbeitet man ohne Überschuß an Benzoylchlorid, so lässt sich aus den Mutterlaugen noch ein Dibenzoat von *Vb* isolieren: derbe Kristalle vom Schmp. 119–121°; die Verbindung ergibt in Alkohol eine rotbraune Eisenchlorid-Reaktion, enthält also eine zum Acetyl-Rest *o*-ständige Hydroxyl-Gruppe und stellt somit das *2,4-Dibenzoat von Vb* dar.



Abbau von Vb zu 1-Acetyl-3-isoamyl-cyclopenten-(5)-diol-(4,5)-on-(2): 1.0 g *Vb*, gelöst in 40 ccm Methanol nahmen nach Zusatz von 4.0 ccm 4-proz. wäbriger Palladiumchloridlösung bei 21° und 696 Torr 190.5 ccm Wasserstoff auf (ber. 196 ccm, für 2 C=C-Doppelbindungen + Katalysator). Das entstandene *3,5-Diisoamyl-phloracetophenon¹¹* wurde zum entsprechenden Tetrahydro-humulon-Analogon¹¹) (*1-Acetyl-3,5-diisoamyl-cyclohexadien-(1,5)-triol-(2,3,6)-on-(4)* vom Schmp. 70–71°) oxydiert (58 % d. Th.) und dieses mit Alkali abgebaut zum *1-Acetyl-3-isoamyl-cyclopenten-(5)-diol-(4,5)-on-(2)* vom Schmp. und Misch-Schmp. 88–89°¹¹).

3,5-Bis-[γ,γ -dimethyl-allyl]-phlorisovalerophenon („4-Desoxy-humulon“) (III): Die analoge Prenylierung von 20.0 g *Phlorisovalerophenon (II, R = CO·CH₂·CH(CH₃)₂)* in Wasser ergab 2.0 % Ausgangsmaterial aus der wäbr.-methanolischen Schicht, 0.72 g *3-[γ,γ -Dimethyl-allyl]-phlorisovalerophenon³* vom Schmp. 139–140° und 0.23 g (0.6 % d. Th.) *Lupulon³* aus der in gesättigter, 50-proz. wäbr.-methanolischer *Kaliumhydrogencarbonatlösung* löslichen Fraktion. Die entsprechende *Natriumcarbonatfraktion* schließlich lieferte 7.2 g schmutzig-gelbe, klebrige Kristalle vom Schmp. 70–77°. Durch Auskochen mit 250 ccm *Pentan* (Sdp. 34–37°) ließ sie sich trennen in 0.73 g *3-[γ,γ -Dimethyl-allyl]-phlorisovalerophenon¹⁵* (Gesamtausb. 5.5 % d. Th.) und 3.22 g (9.75 % d. Th.) *4-Desoxy-humulon (III)* vom Schmp. 81–83°. *III* ähnelt in allen Eigenschaften dem Acetyl-Analogon *Vb*: die Eisenchlorid-Reaktion in Alkohol ist blauviolett, die Oxydation mit Sauerstoff in bleiacetathaltiger, methanolischer Lösung ergibt ein schwerlösliches Bleisalz.



¹⁵) *3-[γ,γ -Dimethyl-allyl]-phlorisovalerophenon* ist hydrophober als sein Acetyl-Analogon *IVb* und erscheint so z. Tl. in der *Natriumcarbonatfraktion*.

Tribenzoat: farblose, glänzende Blättchen (aus Methanol) vom Schmp. 138–139°.

$C_{42}H_{42}O_7$ (658.8) Ber. C 76.57 H 6.42 Gef. C 77.00 H 6.47

Überführung von III in Tetrahydro-humulon: Die zu der bei Vb beschriebenen analoge Hydrierung von III lieferte 3.5-Diisoamyl-phlorisovalerophenon.

Tribenzoat: farblose, lange Prismen vom Schmp. und Misch-Schmp. 165–166¹⁴⁾ (aus Methanol).

$C_{42}H_{46}O_7$ (662.8) Ber. C 76.11 H 6.99 Gef. C 76.25 H 6.94

0.70 g (2 mMol) 3.5-Diisoamyl-phlorisovalerophenon wurden, gelöst in 10 ccm Methanol, mit 0.53 g (0.7 × 2 mMol) Bleiacetat (+3 H₂O) versetzt und unter Sauerstoff geschüttelt. Nach 30 Stdn. wurde vom Bleisalz (690 mg = 63 % d. Th.) abfiltriert und letzteres mit methanol. Schwefelsäure zersetzt. Das in Freiheit gesetzte Tetrahydro-humulon¹⁴⁾ (kleine Würfel aus Eisessig/Wasser) erwies sich nach Analyse, Schmp. und Misch-Schmp. 82–83° als identisch mit einer authent. Probe (aus Lupulon¹⁴⁾).

$C_{21}H_{34}O_5$ (366.5) Ber. C 68.81 H 9.35 Gef. C 68.66 H 9.12

HEINZ CASSEBAUM *)

DIE DARSTELLUNG EINIGER DEHYDRASEMODELLE AUF CHINON- UND ISATIN-BASIS

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle
(Eingegangen am 18. September 1957)

Die Darstellung einiger Aryl-naphthochinone-(1.2) und Isatine wird beschrieben und der Anwendungsbereich der Chinonsynthese von TEUBER zur Gewinnung von Naphthochinonen-(1.2) überprüft. Gut reproduzierbare Synthesen von Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(4) und 4-[Carbäthoxymethyl-amino]-naphthochinon-(1.2) werden angegeben.

Kürzlich wurde von mir nach Beziehungen zwischen Redoxpotential und α -Aminosäure-Dehydrasewirkung von Chinonen und Isatinen gesucht¹⁾. Hier soll nun die Synthese der dazu verwendeten Dehydrasemodelle beschrieben werden.

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde eine Synthese des 4-Phenyl-naphthochinons-(1.2) und des 4-[α -Naphthyl]-naphthochinons-(1.2) (I) angegeben. Die hier dargelegte Synthese ist einfacher, ergiebiger und lässt sich leicht zwecks Darstellung anderer Aryl-naphthochinone abwandeln. Eine aus 4-Brom-1-methoxy-naphthalin³⁾ bereitete Grignard-Lösung wird mit Cyclohexanon³⁾ bzw. α -Tetralon²⁾ (II) umgesetzt. Die entstehenden tertiären Alkohole spalten wie üblich leicht Wasser ab, wobei partiell hydrierte Arylnaphthaline (z. B. III) entstehen. Sie lassen sich mit Schwefel

*) Gegenwärtige Adresse: VEB Fahlberg-List, Magdeburg-Südost.

¹⁾ H. CASSEBAUM, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

²⁾ H. CASSEBAUM und W. LANGENBECK, Chem. Ber. **90**, 339 [1957].

³⁾ J. SMUSZKOVICZ und E. J. MODEST, J. Amer. chem. Soc. **72**, 566 [1950].

⁴⁾ F. BERGMANN, J. SMUSZKOVICZ und G. FAWAZ, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1773 [1947].