

HEINZ DANNENBERG, DOROTHEE DANNENBERG-VON DRESLER
und JOSEF PALAND

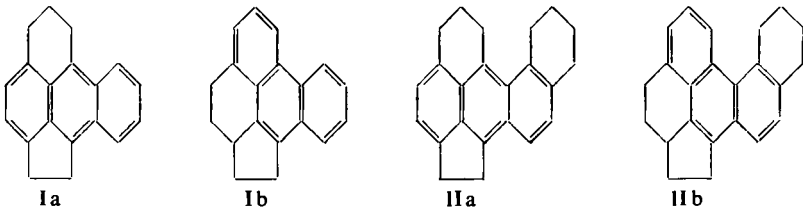
**Zur linear-angular-Isomerie kondensierter Perinaphthane:
lin.-Naphtho-[2'.3':1.2]-aceperinaphthan**

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Eingegangen am 27. Januar 1961)

Vom 3.4-Aceperinaphthan (V) ausgehend konnte nach (für die Darstellung analoger Naphtho-Verbindungen bei kondensierten Aromaten) üblichen Methoden *lin.*-Naphtho-[2'.3':1.2]-aceperinaphthan (XIa) in einer Gesamtausbeute von 25% dargestellt werden. Die Überführung in die *angulare* Verbindung XIb gelang nicht. Die bisher vertretene Auffassung, daß bei kondensierten Perinaphthanen stets die *angulare* Form die „beständigere“ ist, trifft demnach nicht zu.

In einseitig anellierten Perinaphthanen kann das aromatische System in Bezug auf die Perinaphthanstruktur linear oder angular angeordnet sein¹⁾ (linear-angular-Isomerie kondensierter Perinaphthane²⁾). Von derartigen Isomerenpaaren konnten bisher dargestellt werden die 1.2-Benzaceperinaphthane Ia, b^{2,3)} und die Tetrahydrosteranthrene IIa, b⁴⁾. Von dem Isomerenpaar Ia, b ist Ib die stabilere Form,



denn beim Erhitzen mit Platin/Kohle wandelt sich die lineare Form Ia in die *angulare* Ib um⁵⁾, und bei der Dehydrierung partiell hydrierter Vorstufen ist die Bildung des *angularen* Isomeren eindeutig bevorzugt²⁾ (IIa und IIb konnten in dieser Hinsicht nicht untersucht werden, da sie sofort weiter dehydriert werden). Noch ausgeprägter ist die Bevorzugung der *angularen* Form bei den Naphtho-aceperinaphthanen Steran-

¹⁾ H. DANNENBERG, Z. Naturforsch. **9b**, 16 [1954].

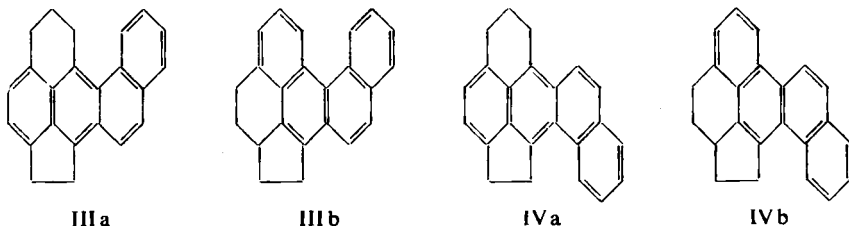
²⁾ H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-VON DRESLER, Liebigs Ann. Chem. **593**, 219 [1955].

³⁾ H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-VON DRESLER, Liebigs Ann. Chem. **585**, 23 [1954].

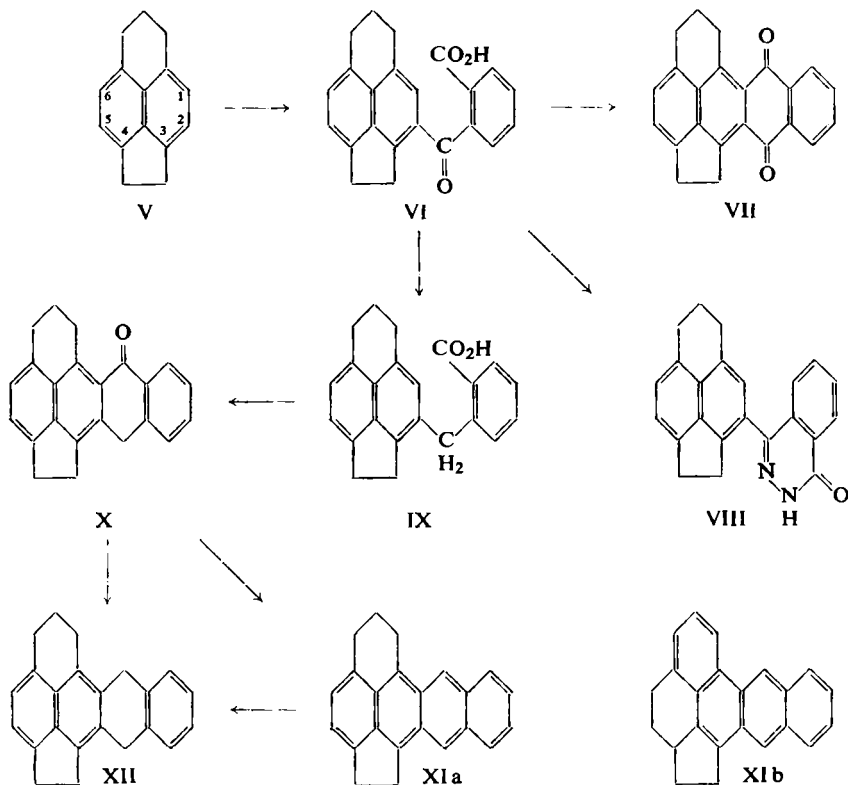
⁴⁾ H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-VON DRESLER, Liebigs Ann. Chem. **593**, 232 [1955].

⁵⁾ Die Umwandlung der linearen Form Ia in die *angulare* Verbindung Ib gelang weder durch Kochen mit Salzsäure in Alkohol, noch durch alkoholisches Alkali, noch durch Bestrahlung mit UV-Licht (365 m μ). Auch durch Erhitzen der linearen Form bis zum Schmelzen und etwas über den Schmp. hinaus erfolgte keine Umwandlung in Ib, erst beim Erhitzen mit Platin/Kohle erfolgte Wasserstoffwanderung und Bildung der *angularen* Form (unveröffentlichte eigene Versuche).

thren (III a, b) und Isosteranthren (IV a, b), von denen bisher nur die angularen Verbindungen III b bzw. IV b erhalten werden konnten, auch wenn wie im Falle von III bei vorsichtiger Dehydrierung partiell hydrierter Vorstufen die Bildung von III a zu erwarten gewesen wäre^{4,6}. (Auch bei den in der Literatur beschriebenen Synthesen von anellierten Perinaphthanen entstanden stets die angularen Verbindungen s. l. c.¹.)



In Fortführung der Untersuchungen an den Naphtho-aceperinaphthanen sollte nun versucht werden, den dritten noch möglichen Typ Naphtho-[2.'3':1.2]-aceperi-



⁶) E. CLAR und W. WILICKS (Liebigs Ann. Chem. 601, 193 [1956]) haben ein dem Steranthren (III a, b) entsprechendes Isomerenpaar 8.9-Trimethylen-3.4-benzphenanthren und 11.12-Trimethylen-tetraphen beschrieben, doch ist der Bildungsweg für die letztere Verbindung nicht eindeutig und die Autoren haben selbst Zweifel an der Struktur; Palladium/Kohle läßt beide Verbindungen unverändert.

naphtan (XIa, b) darzustellen. Die Synthese der linearen Form XIa gelang, von 3.4-Aceperinaphthan (V) ausgehend, nach für die Darstellung analoger Naphtho-Verbindungen bei kondensierten Aromaten üblichen Methoden⁷⁾: Kondensation mit Phthalsäureanhydrid nach FRIEDEL-CRAFTS (VI, s. u.), Reduktion mit verkupfertem Zinkstaub und Natronlauge (IX), Ringschluß mit Eisessig/Acetanhydrid und wasserfreiem Zinkchlorid (X) und schließlich Reduktion des Anthron-Derivates X mit Lithiumaluminiumhydrid, wobei sich ausschließlich das tiefrote *lin.*-Naphtho-[2'.3':1.2]-aceperinaphthan (XIa) bildet (Gesamtausbeute bezogen auf V ca. 25%). Daß in diesem Kohlenwasserstoff die lineare Form XIa vorliegt, ergibt sich eindeutig aus seinem UV-Spektrum (s. Versuchsteil), welches die typische „Acen“-Struktur⁷⁾ hat und unter Berücksichtigung der Alkylsubstitution dem Spektrum des Tetracens entspricht.

Da bei der FRIEDEL-CRAFTS-Kondensation von 3.4-Aceperinaphthan (V) mit Bernsteinsäure-anhydrid unter den gleichen Reaktionsbedingungen der Acylrest bevorzugt in die 2-Stellung eintritt^{2,4)}, dürfte die Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid entsprechend verlaufen und das Reaktionsprodukt als 2-[2-Carboxy-benzoyl]-3.4-aceperinaphthan (VI) zu formulieren sein. Beim Zusammenschmelzen von VI mit wasserfreiem Aluminiumchlorid und Natriumchlorid entstand (in schlechter Ausbeute) das *p*-Chinon VII. Bei Versuchen, VI nach HUANG-MINLON⁸⁾ zur Säure IX zu reduzieren, wurde ausschließlich das Phthalazon-Derivat VIII (die Lactam-Form ergibt sich aus dem IR-Spektrum, s. Versuchsteil) erhalten.

Überraschenderweise gelang es nicht, das *lin.*-Naphtho-[2'.3':1.2]-aceperinaphthan (XIa) in die angulare Form XIb zu überführen. Nach kurzem Erhitzen von XIa mit Platin/Kohle auf 220–230° (Bedingungen, die vom *lin.*-1.2-Benzaceperinaphthan Ia zur angularen Form Ib führen, s. o.) konnte neben Ausgangsmaterial XIa lediglich seine Dihydroverbindung XII isoliert werden, die auch durch Reduktion des Anthron-Derivates X entstand. Durch Verfolgung der UV-Spektren (direkt oder nach entsprechender Aufarbeitung) konnte auch kein Hinweis für die Umwandlung von XIa in XIb (Umwandlung des „Tetracen“-Spektrums in ein „1.2-Benzanthracen“-Spektrum) bei folgenden Versuchen gewonnen werden: Erhitzen mit Platin/Kohle in Benzol oder α -Methyl-naphthalin, Sublimation mit Platin/Kohle im Hochvakuum, Belichten der benzolischen Lösung mit und ohne Zusatz von Jod, Erhitzen in äthanolischer Salzsäure, Lösen in konz. Schwefelsäure.

Die auf Grund der bisherigen Arbeiten^{2,4,9)} vertretene Auffassung, daß bei anellierten Perinaphthanen die angulare Form stets die bevorzugte und stabilere Form ist, trifft nach den am *lin.*-Naphtho-[2'.3':1.2]-aceperinaphthan (XIa) erhaltenen Ergebnissen nicht mehr zu, denn in diesem Falle zeigt die lineare Form keine Tendenz, in die angulare Verbindung XIb überzugehen. Beziehungen zur Resonanzenergie der aromatischen Systeme in den verschiedenen isomeren anellierten Aceperinaphthanen scheinen nicht zu bestehen, denn die Resonanzenergie ist beim Anthracen kleiner als beim Phenanthren und *lin.*-1.2-Benzaceperinaphthan Ia läßt sich in die angulare Form Ib umwandeln, und die Resonanzenergie ist auch beim Tetracen kleiner als

7) E. CLAR, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 2. Aufl. 1952.

8) J. Amer. chem. Soc. **68**, 2487 [1946].

9) H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-VON DRESLER, Chem. Ber. **89**, 1316 [1956].

beim 1.2-Benzanthracen¹⁰⁾, aber *lin.*-Naphtho-[2'.3':1.2]-aceperinaphthan (XIa) läßt sich nicht in die angulare Verbindung XIb überführen. Eine Parallelität ergibt sich aber zu einer anderen energetischen Größe: der Elektronenanregung, welche in den UV-Spektren für die β -Bande⁷⁾ aromatischer Kohlenwasserstoffe verantwortlich ist. In der Tabelle sind die Maxima der β -Banden der Grundkohlenwasserstoffe und der Isomerenpaare der verschiedenen anellierten Aceperinaphthane zusammengestellt. Bei allen Isomerenpaaren I, III, IV und XI ist als beständiger erkannt oder bisher nur erhalten worden die Form mit der kürzerwelligen β -Bande, in diese Gesetzmäßigkeit fügt sich auch die „Tetracen“-Verbindung XIa ein.

Maxima der β -Banden aromatischer Kohlenwasserstoffe (nach E. CLAR⁷⁾) und der entsprechenden anellierten Aceperinaphthane (Lösungsmittel: Äthanol). Die „beständigeren“ Verbindungen sind bei den einzelnen linear-angular Isomeren jeweils durch Fettdruck gekennzeichnet.

Lineare Form a)	$m\mu$	Angulare Form a)	$m\mu$
Anthracen	251.5	Phenanthren	251
Ia	265	Ib	259
IIa b)	269	IIb)	260
Tetracen	274	1.2-Benzanthracen	290
XIa	286	XIb	ca. 300 ^{c)}
1.2-Benzanthracen	290	3.4-Benzphenanthren	281
IIIa	ca. 300 ^{c)}	IIIb	290
1.2-Benzanthracen	290	Chrysen	267
IVa	ca. 300 ^{c)}	IVb	274

a) Bezogen auf die Anordnung des aromatischen Systems im Perinaphthanteil.

b) Ob eine Umwandlung von IIa in IIb beim Erhitzen mit Platin/Kohle erfolgt, läßt sich nicht entscheiden, da sofort Dehydrierung zum *ang.*-Steranthren (IIIb) erfolgt.

c) Auf Grund des bathochromen Effektes der Alkylsubstitution bei den anderen tetracyclischen Grundkohlenwasserstoffen geschätzter Wert (+7 bis +12 $m\mu$).

Herrn Prof. Dr. A. BUTENANDT danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit. Fräulein G. SCHILD sei gedankt für die Aufnahme der UV-Spektren, Fräulein I. KÖHLER für die Aufnahme der IR-Spektren. Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE hat der eine von uns (H. D.) für eine Forschungsbeihilfe zu danken.

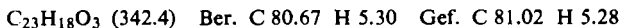
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Zeiss-Spektrophotometer PMQ 2 oder dem selbstregistrierenden Apparat Beckman, Modell DK 2, aufgenommen, die IR-Spektren mit dem selbstregistrierenden IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 21. Die Mikroanalysen wurden von Dr. A. SCHOELLER, Kronach, (Oberfranken) durchgeführt. Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

2-Phthaloyl-3.4-aceperinaphthan (VI): Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 2.57 g 3.4-Aceperinaphthan (V) und 2.5 g Phthalsäureanhydrid in 20 ccm frisch dest. Nitrobenzol wurde mit einer Lösung von 6 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 20 ccm Nitrobenzol versetzt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Nach Wasserdampfdestillation zur Abtrennung des Nitrobenzols wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen und dieses dann mit 2n NaOH ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wurde angesäuert und wiederum mit Benzol ausgezogen. Der Rückstand der gewaschenen und ge-

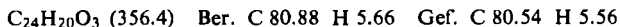
¹⁰⁾ A. MAGNUS, H. HARTMANN und F. BECKER, Z. physik. Chemie **197**, 75 [1951]; D. PETERS, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1023.

trockneten benzolischen Lösung ergab 4.3 g Rohprodukt, dieses nach Umlösen aus Benzol/Benzin 3.9 g (86% d. Th.) reines VI vom Schmp. 185–186°.



UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 222 (4.44), 263 (4.61), 298.5 (3.81) und 372 m μ (3.69).

Methylester: 500 mg VI wurden mit einer Lösung von 10 ccm Methanol und 0.5 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Rückstand der mit Alkali und Wasser gewaschenen und getrockneten äther. Lösung ergab nach mehrfachem Umlösen aus Benzol/Benzin den *Methylester von VI* vom Schmp. 129–130°.

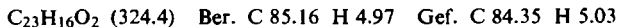


UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 222 (4.50), 264 (4.65), 298 (3.89) und 374 m μ (3.76).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 5.79 und 6.05 μ .

Verseifung: Die Verseifung des Methylesters mit 2n methanol. KOH ergab die Säure VI vom Schmp. 185–186° zurück.

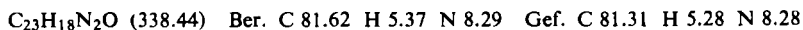
lin.-Naphtho-[2'.3':1.2]-3.4-aceperinaphtan-chinon-(1'.4') (VII): 100 mg VI wurden mit 1.0 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 200 mg Natriumchlorid zusammengeschmolzen und 5 Min. auf 140° erhitzt. Die dunkelgrüne Schmelze wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, wobei ein schwarzes Produkt ungelöst blieb. Dieses wurde nach dem Trocknen mehrmals mit Benzol ausgekocht. Nach Behandlung mit Tierkohle ergab die gelbe Lösung beim Einengen das gelbe *Chinon VII*, Schmp. nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol 228–229°.



UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 258 (4.93), 276 (4.24), 288.5 (4.27), 300 (4.30), (353) (3.40) und 435 m μ (3.98).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 6.01 μ , γ_{CH} 12.14, 12.56 und 13.86 μ .

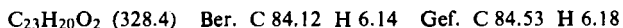
4-[3.4-Aceperinaphthyl-(2)]-phthalazon (VIII): 1.0 g VI wurden mit einer Mischung von 20 ccm Diäthylenglykol, 2.5 g Kalilauge und 2 ccm *Hydrazinhydrat* $\frac{1}{2}$ Stde. auf 150°, dann 1 Stde. auf 170–180° und schließlich nach Abdestillieren des gebildeten Wassers 3 Stdn. auf 220° erhitzt. Die Reaktionslösung wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, dann wurde angesäuert. Das abfiltrierte, gewaschene und getrocknete Rohprodukt (1.07 g) lieferte nach mehrfachem Umlösen aus Chloroform das reine *Phthalazon VIII* vom Schmp. 276–278°.



UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 233 (4.73), 290 (4.20) und 330 m μ (3.70).

IR-Spektrum (fest in KBr): ν_{NH} 2.94 und 3.17 μ , $\nu_{\text{C=O}}$ 5.99 μ .

[3.4-Aceperinaphthyl-(2)]-[2-carboxy-phenyl]-methan (IX): 1.0 g VI wurden mit einer Mischung von 50 ccm Wasser, 4 g Natriumhydroxyd und 5 g verkupfertem Zinkstaub 4 Tage auf 130° erhitzt; dabei wurden nach 1 Tag weitere 3 g verkupferter Zinkstaub und nach 3 Tagen 100 ccm Wasser hinzugefügt. Die heiß filtrierte Lösung wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Säure abfiltriert und diese in 2n Na_2CO_3 unter Erwärmen gelöst. Nach Filtration wurde die klare Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert. Die abfiltrierte und getrocknete Säure lieferte nach Umlösen aus Benzol 743 mg IX (78% d. Th.) vom Schmp. 204–205°. Die analysenreine Verbindung schmolz nach mehrfachem Umlösen aus Benzol bei 207–208° (feine Nadeln).



UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{\max} (log ϵ) 237 (4.88), 286 (3.89), 297 (3.89), 309 (3.73), 316 (3.66), 325 (3.33) und 331.5 m μ (3.68); in alkalischer Lösung keine wesentliche Änderung.

IR-Spektrum (fest in KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 5.90 μ .

1'-Oxo-1'.4'-dihydro-naphtho-[2'.3':1.2]-3.4-aceperinaphthan (X): 743 mg Säure IX wurden mit 10 ccm Eisessig, 5.5 ccm Acetanhydrid und 150 mg wasserfreiem Zinkchlorid 1 Stde. im Ölbad auf 140–150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Rückstand der mit 1 n NaOH und Wasser gewaschenen und getrockneten benzolischen Lösung wurde an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Elution mit Äther und Benzol/Äther lieferte 428 mg krist. Keton X (61% d. Th.); aus Benzol/Aceton hellgelbe Nadeln vom Schmp. 170–171°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$ (310.4) Ber. C 89.00 H 5.84 Gef. C 89.14 H 5.59

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{\max} (log ϵ) 229 (4.60), 274 (4.62), 310 (3.94), 323 (3.83) und 393 m μ (3.70).

IR-Spektrum (fest in KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 6.05 μ , γ_{CH} 12.00, 12.22, 12.46 und 13.61 μ .

Die anschließende Elution mit Aceton lieferte eine weitere, aus Chloroform oder Chloroform/Benzol in hellgelben Nadeln kristallisierende Verbindung unbekannter Konstitution vom Schmp. 265–267°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (342.4) Ber. C 80.68 H 5.30 Gef. C 80.73 H 5.17

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{\max} (log ϵ für MG 342.4): 229 (4.19), 275 (4.81), 424 (4.01) und 439 m μ (4.03).

lin.-Naphtho-[2'.3':1.2]-aceperinaphthan (XIa): Eine Lösung von 428 mg Keton X in 25 ccm Benzol ließ man einer Suspension von 150 mg Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm absol. Äther zutropfen und erhitze die Mischung noch 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden. Anschließend wurde mit Wasser zersetzt, mit 2 n HCl angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand der mit Wasser gewaschenen und gut getrockneten äther. Lösung lieferte nach Verreiben mit wenig Benzol 283 mg XIa (70% d. Th.) in tiefroten Nadeln vom Schmp. 184–188°. Chromatographie der Mutterlauge an Aluminiumoxyd und Elution mit Benzin/Benzol(1:1) und Benzol lieferte weitere Anteile. Die analysenreine Verbindung schmolz bei 196–197° (aus Benzol).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}$ (294.4) Ber. C 93.83 H 6.17 Gef. C 93.70 H 6.36

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{\max} (log ϵ) 215.5 (4.48), 231.5 (4.44), 259 (4.36), 286 (5.14), 303 (4.08), 341 (2.95), 380 (2.86), 390 (2.90), 401 (3.17), (415) (3.08), 441 (3.43), 468 (3.69) und 500 m μ (3.68).

IR-Spektrum (fest in KBr): γ_{CH} 11.49, 12.00/12.09, 12.26 und 13.58 μ .

1'.4'-Dihydro-naphtho-[2'.3':1.2]-aceperinaphthan (XII): a) 10 mg XIa wurden mit 5 mg Platin/Kohle 5 Min. auf 220–230° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Benzol ausgekocht. Der Rückstand der filtrierten Lösung wurde in wenig Benzol/Benzin an Aluminiumoxyd (stand. nach BROCKMANN) chromatographiert. Das Benzin/Benzol(3:1)-Eluat lieferte 3.0 mg der Dihydroverbindung XII. Die Eluate mit Benzin/Benzol(1:1) und Benzol (zusammen 4.4 mg) waren Gemische von XIa und XII.

Aus einem entsprechenden Ansatz von 60 mg Kohlenwasserstoff XIa wurden im Benzin/Benzol(3:1)-Eluat 16.5 mg zuerst farbloser Dihydroverbindung XII gewonnen, die nach mehrfachem Umlösen aus Benzin rosa wurde. Schmp. 156–158°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}$ (296.3) Ber. C 93.20 H 6.80 Gef. C 92.96 H 6.86

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{\max} (log ϵ) 239.5 (4.94), 264 (3.45), 271 (3.55), 288.5 (3.82), 300 (3.89), 315 (3.71) und 330 m μ (3.50).

IR-Spektrum (fest in KBr): γ_{CH} 12.02, 12.29 und 13.57 μ .

b) 100 mg *X* wurden in einer Mischung von 10 ccm Diäthylenglykol und 3 ccm Äthanol (in Diäthylenglykol allein war die Substanz unlöslich) mit 1 ccm *Hydrazinhydrat* und 1 g KOH 1 Stde. auf dem Wasserbad, dann 1 Stde. auf 170–180° (wobei Äthanol und Wasser abdestilliert wurden) und schließlich 3 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern wurde mit Benzol ausgeschüttelt. Der Rückstand der benzolischen Lösung (66 mg braunschwarzes Öl) wurde an Aluminiumoxyd in Benzol/Benzin-Lösung chromatographiert. Das Benzin/Benzol(1:1)-Eluat ergab 8.0 mg *XII*, das an der Luft rötlich wurde. UV- und IR-Spektrum waren mit dem vorstehend beschriebenen Produkt identisch.

HANS PLIENINGER und GÜNTER EGE

mitbearbeitet von FRIEDRICH JUNG und WOLFGANG MAIER-BORST

1.4-Dihydro-benzoesäure, Darstellung und Eigenschaften

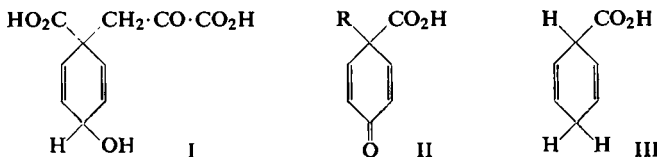
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 23. Januar 1961)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 75. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet

1.4-Dihydro-benzoesäure entsteht durch BIRCH-Reduktion der Benzoesäure. Sie ist autoxydabel und lagert sich mit Kalilauge in 3.4-Dihydro-benzoesäure um. Die Verhältnisse bei der Bromierung werden beschrieben.

Die zentrale Bedeutung, die der Prephensäure (I) bei der Biosynthese aromatischer Verbindungen zukommt¹⁾, veranlaßte uns, Wege zu suchen, die zu ihrer Synthese führen könnten. Da zunächst nicht abzusehen war, ob man hierbei am besten von Cyclohexanderivaten ausgeht (s. Synthese der Tetrahydroprephensäuren aus Chinit^{2,3)}) oder ob eine Ringsynthese zum Ziel führt, wurden verschiedene Wege untersucht. Diese Arbeiten bilden den Inhalt der vorliegenden und der nachfolgenden Mitteilungen.



Zuerst wurde untersucht, ob man, ausgehend von aromatischen Verbindungen, zum Cyclohexadienol-System der Prephensäure (I) gelangen kann.

In Vorversuchen ist es nicht gelungen, 4-Hydroxy-benzoesäure oder ihren Ester an C-1 zu Verbindungen vom Typ II zu alkylieren. Umsetzungen mit Benzylchlorid oder Chloressig-

¹⁾ U. WEISS, C. GILVARG, E. S. MIGNIOLI und B. D. DAVIS, Science [Washington] **119**, 774 [1954].

²⁾ H. PLIENINGER und H. J. GRASSHOFF, Chem. Ber. **90**, 1973 [1957].

³⁾ H. PLIENINGER und G. KEILICH, Chem. Ber. **92**, 2897 [1959].