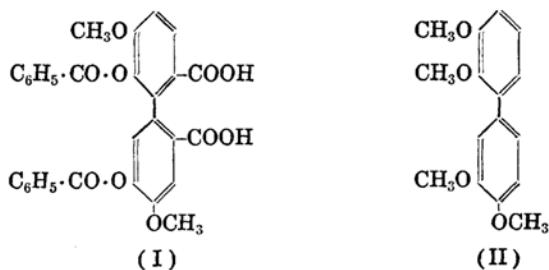


Abbau von Dibenzoyl-sinomenol-chinon zu 2,3,3',4'-Tetramethoxy-diphenyl⁽¹⁾.

Von Kakuji GOTO und Hideo SHISHIDO.

(Eingegangen am 5. Mai, 1941.)

Dibenzoyl-sinomenol-chinon⁽²⁾ wurde in Eisessig mit Perhydrol (30%) zu 5,4'-Dimethoxy-6, 5'-dibenzoyloxy-diphenensäure (I) oxydiert. Diese Säure wurde debenzoyliert und mit Diazomethan zu 5, 6, 4', 5'-Tetramethoxy-diphenensäure methyliert. Beim Decarboxylieren,⁽³⁾ hat die letztere Säure 2, 3, 3', 4'-Tetramethoxy-diphenyl (II) gegeben.



Die Versuche, die oben genannten Tetramethoxy-diphenensäure in die aktiven Komponenten über Strychinin-, Brucin- oder Cinchonin-Salze abzuspalten, wurde gescheitert.

Wir danken herzlichst Herrn Hiroshi Hara für seine wertvolle Hilfe in Bereitung der Ausgangsmaterialien.

(1) 48. Mitteilung über Sinomenin.

(2) Dies Bull. 4 (1929), 169.

(3) Vergleiche, Shepard u. a., *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930), 2083.

Versuche.

(1) 5,4'-Dimethoxy-6,5'dibenzoyloxy-diphensäure. Dibenzoyl-sinomenol-chinon wurde in Eisessig mit etwas mehr als der berechneten Menge von Perhydrol langsam erhitzt. Wenn die rote Farbe vom Chinon verschwunden ist, wurde die Essigsäure i.V. abdestilliert und der Rückstand in Soda aufgenommen. Die mit Essigsäure gefällte Diphensäure wurde in Äthanol gelöst und der Äthanol unter wiederholtem Zusatz von Benzol abgedampft. Beim Stehenlassen, krystallisierte die Diphensäure in Rosetten, die mit Benzol+wenig Äthanol gut gewaschen wurde. Schmp. 233~235° (Aufblasen).

Anal.: Subst.=4.513; $\text{CO}_2=10.815$; $\text{H}_2\text{O}=1.87$ mg
 Subst.=2.105; $\text{AgJ}=1.705$ mg
 Gef.: C=65.36; H=4.60; $\text{CH}_3\text{O}-=10.70\%$
 Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_{10}+\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (551) : C=65.34;
 H=4.17; $\text{CH}_3\text{O}-=11.25\%$

Dimethyl-ester. Bereitet mit Diazomethan auf die freie Säure. Umgelöst aus Methanol. Schmp. 170~173°.

Anal.: Subst.=4.926; $\text{CO}_2=11.670$; $\text{H}_2\text{O}=2.42$ mg
 Subst.=1.469; $\text{AgJ}=3.300$ mg
 Gef.: C=64.61; H=5.42; $\text{CH}_3\text{O}-=29.67\%$
 Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_{10}+2\text{CH}_3\text{OH}$ (634) : C=64.35;
 H=5.36; $\text{CH}_3\text{O}-=29.34\%$

(2) 5,6,4',5'-Tetramethoxy-diphensäure. 0.5 g von 5,4'-Dimethoxy-6,5'-dibenzoyloxy-diphensäure wurde in 15 ccm Methanol gelöst und unter Wasserstoff-leitung mit 10 ccm 10 proc. Kalilauge bei 100° 3 Stunden lang hydrolysiert. Dann wurde das Gemisch mit 10 ccm Dimethylsulfat und 10 proc. Kalilauge dreimal behandelt. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther viermal geschüttelt. Beim Abdampfen des Äthers krystallisierte die Tetramethoxy-diphensäure in Prismen. Ausbeute 0.15 g. Umlösbar aus Wasser. Schmp. 206~208°.

Anal.: Subst.=3.301; $\text{CO}_2=7.250$; $\text{H}_2\text{O}=1.51$ mg
 Subst.=1.537; $\text{AgJ}=3.980$ mg
 Gef.: C=59.90; H=5.08; $\text{CH}_3\text{O}-=34.18\%$
 Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (362) : C=59.66; H=4.97; $\text{CH}_3\text{O}-=34.25\%$

Titration: 0.0452 g Subst., gelöst in 20 ccm Äthanol, Phenolphthalein als Indikator, verbrauchte 2.49 ccm N/10 NaOH.

Gef.: $-\text{COOH}$ 24.78% Ber. 24.86%.

Dimethyl-ester. Bereitet mit Diazomethan. Umgelöst aus Methanol. Schmp. 132° (Sintern an 124°).

Anal.: Subst.=5.670; $\text{CO}_2=12.965$; $\text{H}_2\text{O}=2.96$ mg
 Gef.: C=61.39; H=5.71%
 Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (390) : C=61.54; H=5.64%.

(3) 2,3,3'4'-Tetramethoxy-diphenyl.

0.2 g 5,6,4',5'-Tetramethoxy-diphensäure wurde in 10 g Chinolin gelöst und mit 0.55 g Naturkupfer C unter Luftkühler zuerst zehn Minuten bei 190~200°, dann eine halbe Stunde bei 240~250° gekocht. Nach Abkühlen, wurde es mit viel Äther versetzt und durch 10 maliges Waschen mit 10 proc. Salzsäure von Chinolin befreit. Der Äther wurde noch zweimal mit Alkali, zweimal mit Wasser gewaschen und dann abdestilliert. Aus dem Äther-rückstand krystallisierte 2,3,3',4'-Tetramethoxy-diphenyl beim Stehenlassen mit wenig Methanol. Tafeln. Schmp. 96~100°.

Anal.: Subst.=4.582; CO₂=11.680; H₂O=2.69 mg.

Gef.: C=69.52; H=6.52%

Ber. für C₁₆H₁₈O₄ (274) : C=69.34; H=6.57%.

Kitasato Institut, Tokio.
