

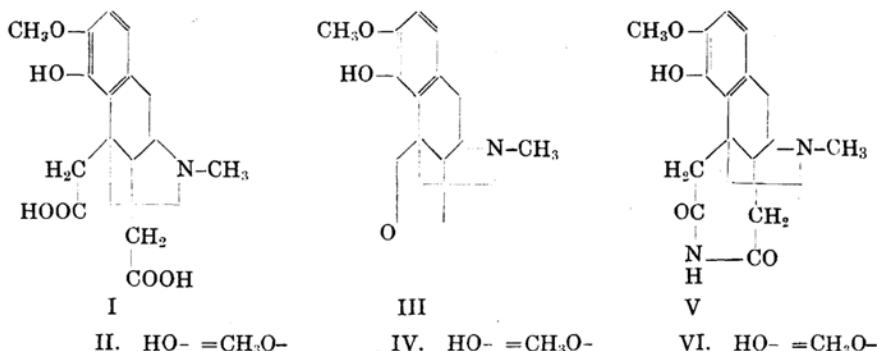
Darstellung von Methyl-dihydro-sinomenilon aus Methyl-sinomeninsäure⁽¹⁾.

Von Kakuji GOTO und Kimiyo MICHII.

(Eingegangen am 18. Juli 1944.)

In der Hoffnung Methylsinomeninsäure⁽²⁾ ins Imid überzuführen, haben wir diese Säure mit Essigsäureanhydrid gekocht, den vom Dehydrierungsmittel befreiten Rückstand mit Ammoniak erhitzt und dann unter verminderterem Druck zu sublimieren versucht. Aber in dieser Reaktion, haben wir, ganz unerwartet, Methyl-dihydrosinomenilon erhalten. Dass zu dieser Substanz wirklich die Konstitution (IV) zukommt, wurde durch die Darstellung von derselben aus Dihydro-sinomenilon⁽³⁾ mittelst Diazomethan bestätigt. Es ist sicher daher dass das gebildete Anhydrid, das Siebenring, die Blanksche Umwandlung erleidet haben musste.

Sinomeninsäure (I) verhält sich aber ganz verschieden. Selbst bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid, scheint sie nur in ihres Anhydrid zu übergehen, weil der Rückstand von Essigsäureanhydrid, beim Behandeln mit Wasser, nur Sinomeninsäure gibt.



Methylsinomeninsäure (II) wird durch Thionylchlorid, nicht in ihres Dichlorid oder Anhydrid, wohl aber ins Dichlorid oder Anhydrid von Sinomeninsäure umwandelt. Das Reaktionsprodukt lieferte, beim Behandeln mit Ammoniak, ein Säureimid, dessen Konstitution, nach Analyse, dem Imid von Sinomeninsäure entspricht. Das 4-ständige Methoxyl scheint also leichter als das 3-ständige abspaltbar zu sein. Diese Methyl-Abspaltung wird aber vermieden, wenn man Methylsinomeninsäure im Vor-

(1) LVIII. Mitteilung über Sinomenin.

(2) K. Goto, K. Takubo und S. Mitsui, *Ann.* **494** (1932), 1.

(3) K. Goto und K. Takubo, *Ann.* **499** (1932), 289.

handensein von Marmorpulver mit Thionylchlorid behandet, und man kann darüber das Methyl-sinomeninsäure-imid, in der oben erwähnten Weise, darstellen.

Sinomeninsäure-imid (V) wurde, indessen, bisher nicht direkt aus Sinomeninsäure dargestellt.

Elementäranalysen an C und H wurden im Institute for Physical and Chemical Research ausgeführt, dafür möchten wir unseren besten Dank aussprechen.

Versuche.

(Bearbeitet von K. Michi)

Methyl-dihydro-sinomenilon (IV). 2 g Methylsinomeninsäure (II) und 15 ccm Essigsäureanhydrid wurden bei 100–120° drei Viertelstunden gekocht. Das Essigsäureanhydrid wurde bei 100–110° i.V. abdestilliert und der Rückstand noch weitere $1\frac{1}{3}$ Stunden bei derselben Temperatur erhitzt. Er wurde in Chloroform aufgenommen und der Chloroform abgedampft, nach 3-maligem Waschen mit Wasser. Der Rückstand wurde als Chlorhydrat aus Aceton kristallisiert und aus Methanolaceton umgelöst. Schmp. 140–152°, Tafeln. Ausbeute 0.7 g. Freie Base kristallisiert aus Methanol. Schmp. 99–104°. Gefunden: C, 71.96; H, 7.54; N, 4.76; CH_2O –20.47. Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ (301): C, 71.80; H, 7.64; N, 4.65; CH_2O –20.60%. Spec. Drehung: Subst.=0.0518 g; CHCl_3 =10 ccm; 1 dm–Rohr; $\alpha=+1,087^\circ$; $[\alpha]_D^{26}=+209.84^\circ$.

Jodmethylat. Tafeln. Schmp. 240–242° aus Methanol. Gefunden: $J=28.68$. Berechnet für $\text{B}\cdot\text{JCH}_3$ (443): 28.67%.

Oximchlorhydrat. Dargestellt wie üblich. Schmp. 283–286°. Gefunden: N, 7.65. Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2\cdot\text{HCl}$: N, 7.94%.

Dasselbe Methyl-dihydrosinomenilon wurde durch Methylierung von Dihydrosinomenilon mit Diazomethan in ätherischer Lösung dargestellt. Schmp. von Chlorhydrat 140–147° (auch die Mischprobe). Das Jodmethylat schmilzt bei 238–240° (auch die Mischprobe).

Methyl-sinomeninsäure-imid (VI). 2 g Methylsinomeninsäure wurden in 10 ccm Chloroform fein verteilt und unter Zusatz von 2 g Marmorpulver und Wasserkühlung mit 2.8 g Thionylchlorid behandelt. Nach eintägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur, wurden der Chloroform und überschüssiges Thionylchlorid i.v. abdestilliert, der Rückstand wieder in Chloroform aufgenommen und in 40 ccm Ammoniak ($d=0.8$; +1,5 g NaOH) gegossen. Nach einem Tage, wurden der Chloroform und Ammoniak i.v. abdestilliert, der Rückstand neutralisiert mit Essigsäure und wieder zum Trocknen abgedampft. Das Imid wurde dann aus dem Rückstand mit Alkohol extrahiert, und einmal mit Aceton, noch zweimal mit Äthanol umgelöst. Nadeln. Schmp. 239–241°. Ausbeute 0.3 g. L. l. in CCl_3H Schwerl. in Aceton und Benzol. Keine Diazoreaktion. Gefunden: C, 65.76; H, 6.83; N, 8.16; CH_2O –, 18.02. Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ (344): C, 66.28; H, 6.97; N, 8.17; CH_2O –, 18.02%. Spec. Drehung: Subst.=0.0498 g; CH_3OH =10 ccm; 1 dm-Rohr; $\alpha=-0.272^\circ$; $[\alpha]_D^{31}=-54.62^\circ$.

Sinomeninsäure-imid (V).⁽⁴⁾ 3.3 g Methylsinomeninsäure wurden mit 4.5 g Thionylchlorid übergegossen und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nachherige Behandlung wie bei Methyl-sinomeninsäure-imid. Tafeln aus Methanol. Ausbeute ca. 1.6 g. Schmp. 130–142° (Zers.). Schwl. in Wasser und Äthanol. Diazoreaktion bis 2,000,000 facher Verdünnung. FeCl_3 -Reaktion negativ. Gefunden: C, 64.92; H, 6.57; N, 8.83; $\text{CH}_3\text{O}-$, 9.32. Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ (330): C, 65.45; H, 6.6; N, 8.5; $\text{CH}_3\text{O}-$ 9.39%. Spec. Drehung: Subst.=0.0490 g; $\text{CH}_3\text{OH}=10 \text{ ccm}$; 1 dm-Rohr; $\alpha=+0.437^\circ$; $[\alpha]_{D}^{26}=+89.18^\circ$.

Sinomeninsäure (I). 2 g Methylsinomeninsäure⁽⁵⁾ wurden wie oben mit Thionylchlorid behandelt. Da das Reaktionsprodukt nicht kristallisiert war, wurde es ohne weiteres hydrolysiert und die entstandene Säure (ca. 1 g) wurde in Ammoniakalischem Methanol gelöst und mit Essigsäure gefällt. Viereckige Tafeln. Schmp. 286–292° (Zers.) (Auch die Mischprobe mit Sinomeninsäure). Gefunden: $\text{CH}_3\text{O}-$, 9.22. Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ (331): 9.36%.

Kitasato Institut, Tokyo.

(4) Dieser Substanz mag eine isomerische Konstitution, ein Lakton-amid, $\begin{array}{c} \text{---O---CO} \\ | \\ \text{R} \left\{ \begin{array}{c} \text{---CH}_2 \\ | \\ \text{---CH}_2\text{---CO---NH}_2 \end{array} \right. \end{array}$ zukommen, besonders in Angesicht der Tatsache dass sie nach rechts dreht. Aber wir können z.Z. nicht darüber entscheiden. Methyl-sinomeninsäure-imid dreht nach links (s.o.).

(5) Methoxyl-gehalt kontrolliert. Gefunden: 16.73. Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}$: 17.08%.