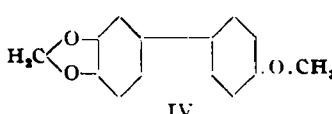
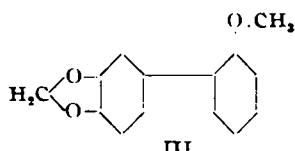
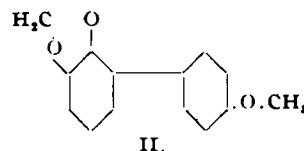
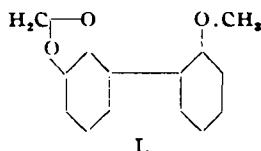


106. Shojiro Uyeo: Über die Synthese von Methoxy-methylendioxy-diphenylen und einen neuen Fluoren-Ringschluß.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Kyoto, Japan.]

(Eingegangen am 24. April 1940.)

Im Zusammenhang mit einer Arbeit auf dem Alkaloidgebiet war es sehr wünschenswert, die Eigenschaften von Methoxy-methylendioxy-diphenylen der Formeln I—IV kennenzulernen, die in der Literatur noch nicht beschrieben worden sind.



Für die Synthese asymmetrisch substituierter Diphenylderivate stehen bis jetzt mehrere Wege zur Verfügung, vor allem: a) die direkte Einführung von Substituenten in das Diphenyl und deren Umwandlung; b) das Arylieren von Benzolderivaten über Diazoniumverbindungen¹⁾ oder acyliertes Nitrosamin²⁾ unter verschiedenartigen Bedingungen; c) die Dehydrierung der nach Grignard³⁾ oder durch andere Reaktionen⁴⁾ erhältlichen Hydrodiphenylderivate.

Da diese Methoden, die zwar in gewissen Fällen sehr gut gebraucht werden konnten, für meinen Zweck wenig geeignet schienen, versuchte ich, durch das bekannte Verfahren von Ullmann⁵⁾ mit Hilfe von Halogenbenzol-Abkömmlingen und Naturkupfer C meinen Zweck zu erreichen.

Bei der Übertragung dieses ursprünglich für die Synthese symmetrischer Diphenylderivate ausgearbeiteten Verfahrens auf asymmetrische begegnet man nach der Literatur⁶⁾ oft der Schwierigkeit, aus dem Reaktionsgemisch,

¹⁾ Gomberg u. Bachmann, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2339 [1924]; Gomberg u. Pernert, ebenda **48**, 1372 [1926]; Grieve u. Hey, Journ. chem. Soc. London **1938**, 108; Heilbron, Hey u. Wilkinson, Journ. chem. Soc. London **1938**, 113; Butterworth, Heilbron, Hey u. Wilkinson, ebenda **1938**, 1386.

²⁾ Bamberger, B. **30**, 366 [1897]; Hey, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2636; Butterworth u. Hey, ebenda **1938**, 116.

³⁾ Hey u. Jackson, Journ. chem. Soc. London **1934**, 645; E. Ghigi, B. **71**, 684 [1938]; Sherwood, Short u. Stansfield, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1641, 1832.

⁴⁾ Kenner u. Shaw, Journ. chem. Soc. London **1931**, 769; Adler u. Rickert, B. **71**, 379 [1938].

⁵⁾ A. **382**, 38 [1904].

⁶⁾ Vergl. z. B. Mascarelli u. Longo, C. **1938** I, 1775; Späth u. Gibian, Monatsh. Chem. **55**, 342 [1930].

das aus zwei symmetrischen neben einem asymmetrischen Diphenylderivat bestehen soll, die einzelnen Verbindungen zu isolieren. Die Anwendbarkeit des Ullmannschen Verfahrens hängt daher im wesentlichen von der Trennmöglichkeit der Reaktionsprodukte ab, und, wie leicht verständlich, kann die Trennung um so leichter erzielt werden, je verschiedener die Natur der Substituenten an den beiden Komponenten ist.

Wenn man berücksichtigt, daß Methylendioxybenzol und Anisol sich chemisch und physikalisch sehr ähnlich verhalten, ist es wahrscheinlich, daß die in dem Reaktionsgemisch von Methylendioxyjodbenzol mit Jodanisol zu erwartenden Methoxy-methylenedioxy-diphenyle sich äußerst schwer trennen lassen. Um diese Schwierigkeit zu überwinden und definierte Produkte zu erhalten, wählte ich einen Umweg und ging vom 5-Brom- bzw. 6-Brom-piperonal aus, von denen das erstere, noch nicht beschriebene, nach einer unveröffentlichten Vorschrift von M. Tomita⁷⁾ jetzt leicht zugänglich geworden ist.

Bei der Kondensation von Brompiperonal mit Jodanisol bildet sich Methoxy-methylenedioxy-diphenylaldehyd (V, VII, IX, XI) neben symmetrischem Dimethoxydiphenyl. Symmetrischer Diphenyldialdehyd wurde überhaupt nicht gefunden. Der Diphenylaldehyd wurde zuerst durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches von unverändertem Ausgangs-

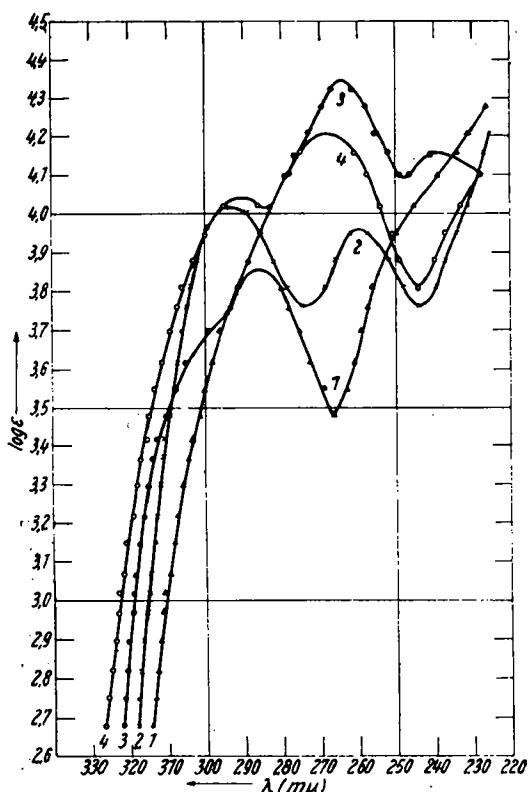


Abbildung. Absorptionsspektren im Ultravioletten.

- | | |
|---|--------------|
| 1. —▲—▲— 2-Methoxy-2',3'-methylendioxy-diphenyl | } in Alkohol |
| 2. —×—×— 2-Methoxy-3',4'-methylendioxy-diphenyl | |
| 3. —●—●— 4-Methoxy-2',3'-methylendioxy-diphenyl | |
| 4. —○—○— 4-Methoxy-3',4'-methylendioxy-diphenyl | |

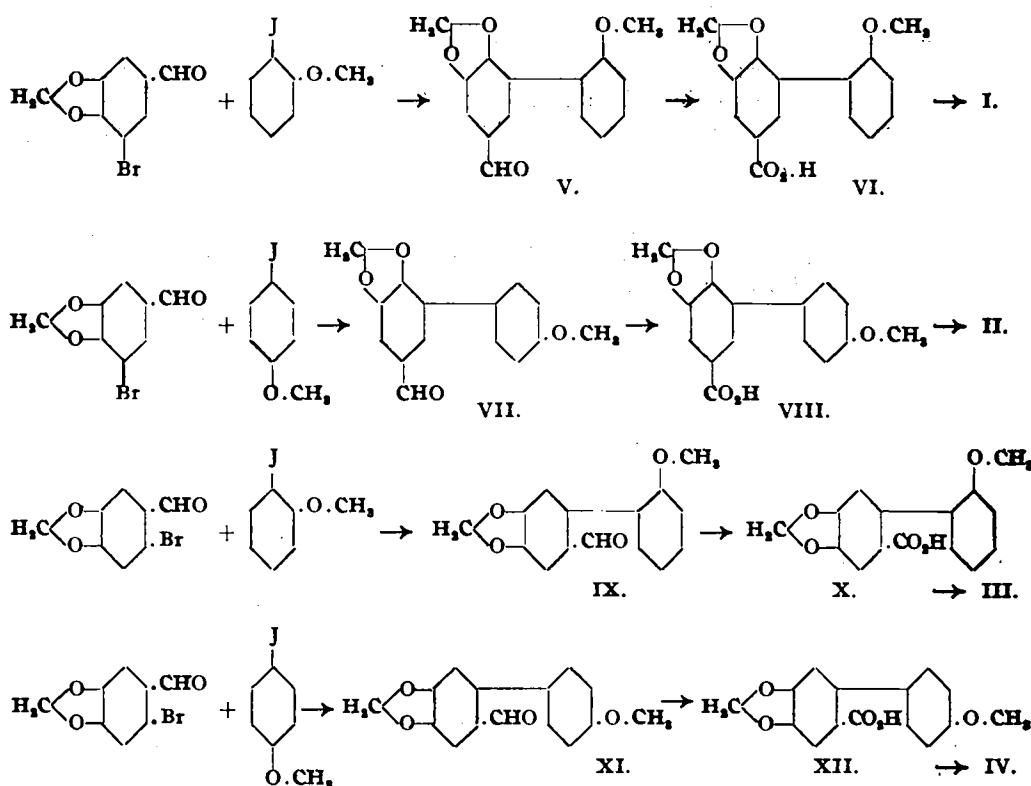
material befreit und dann durch Umlösen aus Methanol von dem viel schwerer löslichen symmetrischen Dimethoxydiphenyl fast vollständig getrennt. Zur weiteren Reinigung wurde in Benzol gelöst und chromatographiert, wobei zuerst noch beigemengtes symmetrisches Diphenyl und dann blaßgelber

⁷⁾ Für die freundliche Privatmitteilung danke ich Hrn. Prof. M. Tomita des hiesigen Instituts auch an dieser Stelle bestens.

Diphenylaldehyd ins Filtrat gingen. Die so gereinigten Diphenylaldehyde krystallisierten in den meisten Fällen gut, lieferten die erwarteten Analysenzahlen und konnten durch schonende Oxydation mit Kaliumpermanganat in die entsprechenden Diphenylcarbonsäuren (VI, VIII, X, XII) übergeführt werden. Zur Oxydation konnte auch ebensogut etwas unreiner Diphenylaldehyd verwendet werden, wobei nach Behandlung mit Sodalösung und öfteren Umkristallisationen genügend reine Carbonsäure erhalten wurde.

Durch Decarboxylieren der so gewonnenen reinen Carbonsäuren mittels Kupferchromoxyds als Katalysator in Chinolinlösung entstanden die Methoxy-methylendioxy-diphenyle (I, II, III, IV), die schön krystallisierten und richtige Analysenwerte ergaben.

Den eingeschlagenen Weg zeigt die folgende Formelreihe:



Die Absorptionsspektren⁶⁾ der Verbindungen I, II, III und IV sind in der Abbildung wiedergegeben. Wie aus ihr zu ersehen ist, verschiebt die Substitution am Diphenylkern durch den Methoxy- bzw. Methylendioxyrest die Lage des Maximums des Diphenyls ($\lambda_{\max} = 248 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4.27$) erheblich nach längeren Wellen. Auch der Ort der Substituenten übt inter-

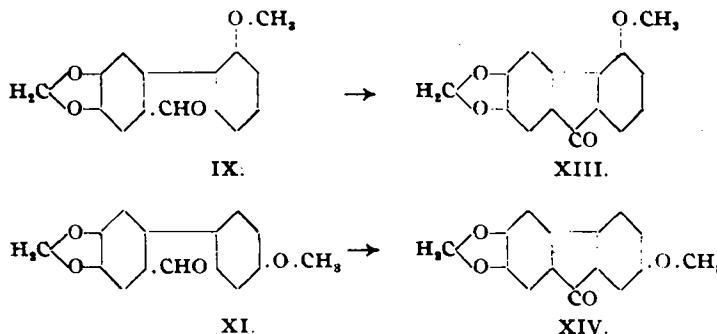
⁶⁾ Hrn. Prof. Dr. R. Tsuchida der Universität Osaka bin ich für seine Unterstützung bei der Spektrenaufnahme zu großem Dank verpflichtet.

essanterweise einen ziemlich starken Einfluß auf den Gang der Kurve aus, was später an anderer Stelle besprochen werden soll.

Die Absorptionsspektren der substituierten Diphenylreihe sind von Interesse im Hinblick darauf, daß die Alkaloide der Aporphingruppe im wesentlichen das gleiche Konjugationssystem wie das des Diphenyls aufweisen, und man darf daher wohl in Absorptionskurven der beiden Reihen eine weitgehende Ähnlichkeit erwarten.

Ich möchte hier auf eine neue Beobachtung aufmerksam machen, daß nämlich bei der Kondensation nach Ullmann in Fällen, in denen 6-Brom-piperonal an der Reaktion beteiligt war, als Nebenprodukt tieffarbige Verbindungen gewonnen wurden, die sich chromatographisch von den Diphenylaldehyden trennen ließen. Wurde 6-Brom-piperonal mit 2-Jod-anisol vereinigt, so entstanden bei 175—177° schmelzende rote Nadeln, mit 4-Jod-anisol aber orangefarbene Nadeln vom Schmp. 188°. Beide Verbindungen waren nicht identisch, besaßen aber die gleiche Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_4$ und enthielten je eine Methoxylgruppe. Sie ließen sich mittels Hydroxylamins in die entsprechenden Monoxime vom Schmp. 264° bzw. 218—219° überführen. In konz. Schwefelsäure zeigten die Verbindungen deutliche Halochromie.

Durch diese Versuche war die Annahme gerechtfertigt, daß es sich um Fluorenonderivate, und zwar Methoxy-methylendioxy-fluoren (XIII und XIV) handelte, die zweifellos aus primär gebildeten Methoxy-methylendioxy-diphenyl-*o*-aldehyden durch dehydrierende Wirkung des Kupferpulvers unter Ringschluß entstanden sein müssen.



Daß die stellungsisiomeren Verbindungen V und VII nicht befähigt sind, ähnliche Farbstoffe zu bilden, weist darauf hin, daß die der Diphenylbindung *ortho*-ständige Aldehydgruppe hierbei eine Rolle spielt, was gut im Einklang mit den oben angegebenen Fluorenonformeln steht.

Diese Annahme konnte in der Tat dadurch bestätigt werden, daß ich die schon genannte Verbindung vom Schmp. 177° auch erhielt, als ich den reinen Diphenylaldehyd IX allein mit Kupferpulver unter sonst gleichen Bedingungen erhielt. Ob diese Reaktion allgemein gültig ist, muß noch weiter untersucht werden.

Hrn. Prof. H. Kondo des chemischen Laboratoriums „Itsuu“, Tokio, spreche ich herzlichsten Dank für seine freundliche Leitung aus.

Beschreibung der Versuche.

Synthese von 2-Methoxy-2'.3'-methylendioxy-diphenyl (I).

2-Methoxy-2'.3'-methylendioxy-diphenyl-5'-aldehyd (V): Ein Gemisch von 10 g 5-Brom-piperonal (Schmp. 125°, Sdp.₄ 152—153°, weiße Nadeln aus Methanol) und 20 g 2-Jod-anisol (Sdp.₂ 91—92°) wurde im Metallbade auf 220—230° erhitzt. Dazu wurden unter stetem Rühren 20 g Naturkupfer C portionsweise im Verlauf von 20 Min. gegeben, wobei der Kolbeninhalt immer dickflüssiger wurde. Nach weiterem 2-stdg. Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt mit Chloroform erschöpfend extrahiert, filtriert und die dunkelbraune Lösung bis zur Krystallabscheidung eingedampft. Die Krystalle schmolzen bei 155—156° und wurden durch den Mischschmelzpunkt als 2,2'-Dimethoxy-diphenyl identifiziert. Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft und fraktioniert. Nach einem Vorlauf von unverändertem Ausgangsmaterial ging die gewünschte Fraktion bei 0.06 mm und 220—240° (Bad-Temp.) über. Das hellgelbe Destillat (4.6 g) wurde, in Benzol gelöst, durch eine Säule von Aluminiumoxyd gesaugt. Sodann wurde mit demselben Lösungsmittel nachgespült. Die zuerst ablaufende Fraktion, die noch beigemengtes 2,2'-Dimethoxy-diphenyl enthielt, wurde verworfen. Die nächste Filtratfraktion lieferte beim Abdestillieren des Benzols einen ölichen Rückstand. Dieser wurde noch einmal destilliert und der bei 185—190° und 1.5 mm übergehende Hauptanteil gesondert aufgefangen. Die Menge des so gewonnenen Diphenylaldehyds (V) betrug 1.8 g. Da der Aldehyd nicht krystallisierte, wurde er ohne weiteres für die nächste Reaktion verwandt.

2-Methoxy-2'.3'-methylendioxy-diphenyl-carbonsäure-(5') (VI): 1.8 g roher Aldehyd (V) wurden in 100 ccm Aceton gelöst, mit 110 ccm 1-proz. Kaliumpermanganatlösung portionsweise versetzt und bei etwa 50° oxydiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, vom Manganschlamm abfiltriert, eingeengt, nochmals filtriert, mit Salzsäure angesäuert und die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Aus Aceton-Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 233°. Ausb. 0.6 g. Leicht löslich in heißem Aceton, schwerer in Äther und Methanol.

3.025 mg Sbst.: 7.310 mg CO₂, 1.255 mg H₂O. — 2.995 mg Sbst.: 6.65 ccm *n*₁₀₀-Na₂S₂O₃ (Vieböck).

C₁₅H₁₂O₄ (272). Ber. C 66.15, H 4.44, CH₂O 11.40.

Gef. „, 65.90, „, 4.64, „, 11.48.

2-Methoxy-2'.3'-methylendioxy-diphenyl (I): 0.5 g Carbonsäure VI wurden in 10 ccm Chinolin gelöst, mit 1.0 g Kupferchromoxyd nach Adkins⁹⁾ versetzt und 1 Stde. im Metallbade zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionslösung in Äther aufgenommen. Die klar filtrierte ätherische Lösung wurde nacheinander je einigemal mit verd. Salzsäure, Wasser, Sodalösung und Wasser ausgeschüttelt und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, das bald krystallinisch erstarrte. Das Rohprodukt wurde einmal in Benzollösung mit Hilfe von Aluminiumoxyd chromatographisch gereinigt. Aus dem Filtrat wurden farblose flache Prismen vom Schmp. 103.5—104° erhalten. Ausb. 0.3 g. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, schwer in Methanol.

3.110 mg Sbst.: 8.430 mg CO₂, 1.455 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₃ (228). Ber. C 73.65, H 5.30. Gef. C 73.92, H 5.23.

⁹⁾ Connor, Folkers u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1138 [1932].

Synthese von 4-Methoxy-2'.3'-methylendioxy-diphenyl (II).

4-Methoxy-2'.3'-methylendioxy-diphenyl-5'-aldehyd (VII): 10 g 5-Brom-piperonal und 21.6 g 4-Jod-anisol wurden mit 10 g Naturkupfer C innig gemischt und im Metallbade unter stetem Turbinieren auf 220° erhitzt. Nach 1/2 Stde. wurden noch 5 g Kupferpulver hinzugefügt, die Badtemperatur auf 240—250° gesteigert und 1 1/2 Stdn. weiter erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann erschöpfend mit Chloroform extrahiert, die Chloroformauszüge wurden eingedampft und der Rückstand mit Methanol übergossen, wobei die Hauptmenge (2.5 g) vom gebildeten 4.4'-Dimethoxy-diphenyl (Schmp. 176—177°) krystallinisch ausfiel. Die Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand fraktioniert, wobei die Hauptfraktion bei 0.03 mm und 230—240° (Badtemp.) überging. Ausb. 3.5 g. Zur Reinigung wurde der so gewonnene rohe Aldehyd in 20 ccm Benzol gelöst und durch eine Säule von Aluminiumoxyd gesaugt. Beim Nachspülen mit Benzol ging zunächst wenig 4.4'-Dimethoxy-diphenyl im Filtrat über, es folgte dann der reine Diphenylaldehyd, der beim Verdampfen des Lösungsmittels sofort rein in Nadeln auskristallisierte. Diese wurden mit wenig Methanol versetzt und abgesaugt. Ausb. 0.5 g. Schmp. 143°. Der Schmelzpunkt konnte durch weiteres 2-maliges Umlösen aus Methanol nicht erhöht werden. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Äther und Methanol. Die Verbindung färbte sich an der Luft hellgelb.

3.190 mg Sbst.: 8.140 mg CO₂, 1.240 mg H₂O. — 3.175 mg Sbst.: 7.44 ccm *n*₁₀₀-Na₂S₂O₃.

C₁₅H₁₂O₄ (256). Ber. C 70.29, H 4.72, CH₃O 12.11.
Gef. „ 69.59, „ 4.35, „ 12.12.

4 - Methoxy - 2'.3' - methylendioxy - diphenyl - carbonsäure - (5') (VIII): 0.4 g des Aldehyds VII wurden in 50 ccm Aceton gelöst und durch gelindes Erwärmen mit einer wäßrigen 1-proz. Lösung von 0.5 g Kaliumpermanganat oxydiert. Nach der Aufarbeitung in üblicher Weise wurde die Säure in mikroskopischen Krystallen erhalten, die beim Umlösen aus Aceton-Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 261—262° bildeten. Ausb. 0.3 g. In Aceton in der Wärme ziemlich leicht, in Methanol schwer löslich. Durch analoge Oxydation der Mutterlauge des reinen Aldehyds konnten noch 0.2 g Säure in reinem Zustand erhalten werden.

3.015 mg Sbst.: 7.355 mg CO₂, 1.200 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₆ (272). Ber. C 66.15, H 4.44. Gef. C 66.53, H 4.45.

4-Methoxy-2'.3'-methylendioxy-diphenyl (II): 0.27 g reine Säure VIII wurden in 10 ccm Chinolin gelöst und in Gegenwart von 0.5 g Kupferchromoxyd 1 Stde. bis zum gelindenden Sieden erhitzt. Nach der Aufarbeitung in ähnlicher Weise wie oben wurden 0.18 g reines 4-Methoxy-2'.3'-methylendioxy-diphenyl erhalten. Schmp. 128—129°. Farblose flache Prismen aus Aceton-Methanol. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Methanol und Äther.

3.155 mg Sbst.: 8.460 mg CO₂, 1.445 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₃ (228). Ber. C 73.65, H 5.30. Gef. C 73.13, H 5.12.

Synthese von 2-Methoxy-3'.4'-methylendioxy-diphenyl (III).

2-Methoxy-3'.4'-methylendioxy-diphenyl-6'-aldehyd (IX): 10 g 6-Brom-piperonal und 20 g 2-Jod-anisol wurden in einem Kolben mit 30 g Naturkupfer C innig gemischt und unter öfterem Schütteln 2 Stdn. auf

230—250° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Chloroform erschöpft, vom Lösungsmittel befreit und fraktioniert. Nach einem Vorlauf von unverändertem Ausgangsmaterial ging bei 2 mm und 190° (Badtemp.) 2,2'-Dimethoxy-diphenyl (3.0 g) und bei 0.2 mm und 190—210° ein rotes Öl (5.2 g) über. Dieses Öl wurde in Benzol gelöst und mit Hilfe von Aluminiumoxyd chromatographisch gereinigt. Beim Entwickeln mit Benzol ging zuerst wenig 2,2'-Dimethoxy-diphenyl ins Filtrat über, es folgte dann der gewünschte Aldehyd, der beim Abdampfen des Lösungsmittels und Versetzen mit Methanol leicht auskristallisierte. Der Aldehyd (IX) bildete farblose Prismen vom Schmp. 142°, die sich an der Luft schwach hellgelb färbten. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Methanol. Ausb. 2.6 g.

3.130 mg Sbst.: 8.015 mg CO₂, 1.330 mg H₂O. — 2.570 mg Sbst.: 6.30 ccm *n*₁₆₀-Na₂S₂O₃.

C₁₈H₁₂O₄ (256). Ber. C 70.29, H 4.72, CH₃O 12.11.

Gef. „, 69.84, „, 4.75, „, 12.67.

4-Methoxy-6,7-methylendioxy-fluorenon (XIII): Die an der Säule stärker adsorbierte rote Substanz wurde mit methylalkohol. Aceton eluiert. Beim Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierten bald rote Nadeln aus, die nach Umlösen aus Aceton-Methanol bei 175—177° schmolzen. Ausb. 1.0 g. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Methanol. Diese Verbindung zeigte mit konz. Schwefelsäure grünlich-braune Halochromie.

3.090 mg Sbst.: 7.955 mg CO₂, 1.095 mg H₂O. — 5.525 mg Sbst.: 12.22 ccm *n*₁₀₀-Na₂S₂O₃.

C₁₈H₁₀O₄ (254). Ber. C 70.84, H 3.97, CH₃O 12.21.

Gef. „, 69.75, „, 3.86, „, 11.44.

Oxim: Gelbe Nadelbüschel aus Alkohol. Schmp. 264° unter Zersetzung. Schwer löslich in Methanol und Alkohol.

3.065 mg Sbst.: 7.515 mg CO₂, 1.115 mg H₂O. — 3.360 mg Sbst.: 0.181 ccm N (29°, 758 mm).

C₁₆H₁₁O₄N (269). Ber. C 66.89, H 4.12, N 5.21. Gef. C 66.87, H 4.07, N 4.82.

2-Methoxy-3'-4'-methylendioxy-diphenyl-carbonsäure-(6')(X): 1.5 g Aldehyd IX wurden in 110 ccm Aceton gelöst und mit einer Lösung von 3 g KMnO₄ in 60 ccm Wasser portionsweise unter gelindem Erwärmen versetzt. Nach 3-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die Reaktionsflüssigkeit zur Entfernung von überschüssigem Permanganat mit Alkohol entfärbt, das entstandene Mangandioxyd abfiltriert und eingeengt. Die eingengte Lösung wurde nochmals filtriert und mit Salzsäure angesäuert, wobei sofort Krystalle ausfielen, die abgesaugt und aus Aceton-Methanol umgelöst wurden. Ausb. 1.4 g. Derbe Platten oder Prismen. Dieser Stoff zeigte einen Doppelschmelzpunkt, und zwar schmolz das aus Aceton-Methanol schnell ausgeschiedene und im Vakuum getrocknete Präparat (es enthielt nach der Analyse kein Krystallwasser) zunächst bei 201—202°, erstarrte rasch und wurde dann bei 206—207° wieder flüssig. Die einmal geschmolzene Masse zeigte aber keinen niedrigeren Schmelz- bzw. Erweichungspunkt mehr. Es handelte sich hierbei vielleicht um eine Polymorphieerscheinung.

3.025 mg Sbst.: 7.335 mg CO₂, 1.275 mg H₂O.

C₁₆H₁₀O₆ (272). Ber. C 66.15, H 4.44. Gef. C 66.13, H 4.71.

2-Methoxy-3'-4'-methylendioxy-diphenyl (III): 0.65 g der Säure X wurden in 10 ccm Chinolin gelöst und mittels 1.0 g Kupferchromoxyds als Katalysator decarboxyliert. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde ein Öl (0.53 g)

erhalten, das einmal bei 160—170° Badtemp. und 1.5 mm destilliert und dann aus Methanol umgelöst wurde. Farblose Prismen vom Schmp. 56—57°. Ausb. 0.3 g. Sehr leicht löslich in Äther und Aceton, ziemlich in Methanol.

3.045 mg Sbst.: 8.190 mg CO₂, 1.410 mg H₂O.
 $C_{14}H_{12}O_3$ (228). Ber. C 73.65, H 5.30. Gef. C 73.35, H 5.18.

Synthese von 4-Methoxy-3'.4'-methylendioxy-diphenyl (IV).

4-Methoxy-3'.4'-methylendioxy-diphenyl-6'-aldehyd (XI): Ein inniges Gemisch von 10 g 6-Brom-piperonal, 20 g 4-Jod-anisol und 30 g Naturkupfer C wurde unter häufigem Umschütteln 2 Stdn. auf 230—250° erhitzt und nach dem Erkalten wie oben mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der erhaltene Rückstand fraktioniert und die bei 0.5 mm und 200—250° (Badtemp.) übergehende Fraktion in Aceton aufgenommen. Reim Einengen des Acetons schieden sich 1.5 g 4.4'-Dimethoxy-diphenyl ab, die abgesaugt wurden. Das Filtrat wurde getrocknet, in Benzol gelöst und auf Aluminiumoxyd chromatographiert. Beim Nachspülen mit demselben Lösungsmittel lief zunächst symmetrisches Diphenyl durch, sodann ging Diphenylaldehyd ins Filtrat. Die letztgenannte Fraktion wurde gesondert aufgefangen und eingeengt. Beim Zutropfen von Äther und Methanol krystallisierte bald 4-Methoxy-3'.4'-methylendioxy-diphenyl-6'-aldehyd in Nadeln aus, die abgesaugt und aus Methanol umgelöst wurden. Ausb. 2.3 g. Schmp. 105—106°. Leicht löslich in Aceton und Äther, schwer in Methanol. Färbte sich an der Luft schwach grünlich-gelb.

3.075 mg Sbst.: 7.860 mg CO₂, 1.215 mg H₂O.
 $C_{16}H_{14}O_4$ (256). Ber. C 70.29, H 4.72. Gef. C 69.71, H 4.42.

2-Methoxy-6.7-methylendioxy-fluorenon (XIV): Der farbige Stoff, der bei der chromatographischen Reinigung des Aldehyds XI an der Aluminiumoxydsäule adsorbiert blieb, wurde mit Aceton eluiert. Er krystallisierte aus Aceton-Methanol in orangeroten Nadeln vom Schmp. 188° und gab mit konz. Schwefelsäure eine tief dunkelgrüne Färbung.

3.130, 3.150 mg Sbst.: 8.005, 8.085 mg CO₂, 1.080, 1.165 mg H₂O. — 3.780 mg Sbst.: 8.54 ccm $n/100$ -Na₂S₂O₈.

$C_{16}H_{16}O_4$ (254). Ber. C 70.84, H 3.97, CH₃O 12.21.
 Gef. „, 69.75, 70.00, „, 3.86, 4.17, „, 11.69.

Oxim: Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 218—219° unter Zersetzung.

3.070 mg Sbst.: 7.430 mg CO₂, 1.175 mg H₂O. — 3.550 mg Sbst.: 0.191 ccm N (30.5°, 760 mm).

$C_{15}H_{11}O_4N$ (269). Ber. C 66.89, H 4.12, N 5.21. Gef. C 66.00, H 4.28, N 6.06.

4-Methoxy-3'.4'-methylendioxy-diphenyl-carbonsäure-(6') (XII): 2.1 g etwas unreiner Aldehyd XI wurden in 100 ccm Aceton gelöst und mit 3 g KMnO₄ in verd. Acetonlösung bei gelindem Erwärmen oxydiert. Nach der Aufarbeitung wurden 1.45 g Säure erhalten, die beim Umkristallisieren aus Aceton-Methanol flache Prismen vom Schmp. 225—226° bildeten. Ausb. 1.1 g.

3.155 mg Sbst.: 7.595 mg CO₂, 1.285 mg H₂O.
 $C_{15}H_{12}O_4$ (272). Ber. C 66.15, H 4.44. Gef. C 65.65, H 4.55.

4-Methoxy-3',4'-methylendioxy-diphenyl (IV): Die Decarboxylierung der Säure geschah auf demselben Wege wie oben. Aus 0.92 g Säure XII wurden 0.6 g gereinigtes 4-Methoxy-3',4'-methylendioxy-diphenyl gewonnen. Farblose Schuppen aus Methanol. Schmp. 97—98°. In Aceton und Benzol leicht, in Äther in der Wärme leicht, in Methanol schwer löslich.

3.140 mg Sbst.: 8.495 mg CO₂, 1.460 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₃ (228). Ber. C 73.65, H 5.30. Gef. C 73.78, H 5.20.

Überführung von 2-Methoxy-3',4'-methylendioxy-diphenyl-6'-aldehyd (IX) in 4-Methoxy-6,7-methylendioxy-fluorenon (XIII).

Eine kleine Probe des Diphenylaldehyds IX wurde mit der gleichen Menge Naturkupfer C gemischt und in einem Reagensglas 1½ Stdn. auf 230—240° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Aceton extrahiert, vom Kupferpulver abfiltriert und eingedampft. Der getrocknete Rückstand wurde in Benzol gelöst, durch eine Säule von Aluminiumoxyd gesaugt und mit Benzol nachgespült. Hierbei ging zuerst der unveränderte Diphenylaldehyd und dann reines Fluorenon in das Filtrat über. Das letztgenannte wurde aus Methanol umgelöst und in roten seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 177° erhalten. Die Mischprobe mit der Verbindung XIII, die bei der Ullmannschen Kondensation als Nebenprodukt erhalten wurde, gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

107. Kurt Hess und Erwin Steurer: Vergleich von Endgruppenbestimmung und Viscosität bei Cellulose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 8. Mai 1940.)

1. Einleitung.

W. N. Haworth und H. Machemer¹⁾ fanden mit der von ihnen angegebenen Methode zur Bestimmung der nichtreduzierenden Endgruppe in der Cellulose bei dem herangezogenen Präparat von Methylcellulose einen Gehalt von 0.5 bis 1% Tetramethylglucose, der sich bei stark abgebauten Präparaten wesentlich erhöhte, nämlich auf 4 bis 10%. Die Autoren schätzten dementsprechend für „schonend behandelte“ Methylcellulose einen Polymerisationsgrad von 150 bis 200 C₆. Dieser Polymerisationsgrad (P) schien mit dem damals von H. Staudinger und H. Freudenberger²⁾ an anderen Präparaten aus viscosimetrischen Bestimmungen gefolgerten Molekülgroßen in guter Übereinstimmung zu stehen, was nicht unwesentlich zur Stützung der geläufigen Vorstellungen über den Kettenbau der Cellulose beigetragen hat.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **1932**, 2270, 2372; W. N. Haworth, B. **65** (A), 60 [1932].

²⁾ B. **63**, 2331 [1930]; H. Staudinger u. H. Scholz, B. **67**, 84 [1934].