

Über 1,1'-Dithebaol⁽¹⁾.

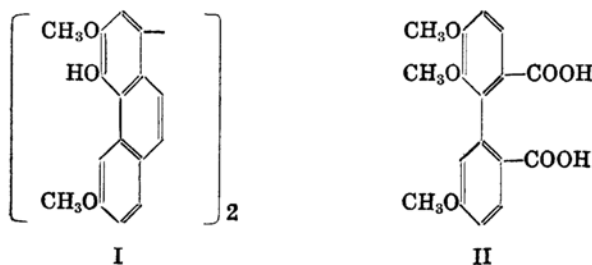
Von Kakuji GOTO und Tatsuo ARAI.

(Eingegangen am 10. Mai 1943)

In der früheren Mitteilung⁽²⁾, hat einer von uns berichtet, dass Sinomenin beim Kochen mit 66% Kalilauge ein Gemisch von Sinomenol und Disinomenol (Bis-1,1'-Sinomenol) gibt. Der Verknüpfungsort 1,1' wurde dadurch angenommen, dass Disinomenin, in welchem die Diazoreaktion, im Vergleich mit Sinomenin, sehr stark vermindert ist, bei Acetolyse Tetracetyl-disinomenol entstehen lässt. Darauf wurde nachgewiesen dass Disinomenol ein sekundäres Produkt aus Sinomenol ist, indem man reines Sinomenol mit 66 proc. Kalilauge gekocht und dabei eine reichliche Menge Disinomenol erhalten hat.

Nun ist Thebaol, ein Abbauprodukt von Thebain, nichts anders, als 7-demethoxyliertes Sinomenol. Also, wenn unsere Meinung über die Konstitution und Entstehung von Disinomenol richtig ist, so muss Thebaol auch beim Behandeln mit kaustischem Alkali zum Bis-thebaol verknüpft werden.

Dies ist tatsächlich so. Wenn man Acetyl-thebaol mit überschüssigem 10 proc. Alkali zwei Stunden gelinde kocht, so erhält man Bis-1,1'-thebaol in 10~20 proc. Ausbeute. Das verdoppelte Molekulargewicht wurde an seinem tiefer schmelzenden Dimethyl-äther nach Rast bestätigt. In Dithebaol ist die Diazoreaktion sehr schwach, während monomolekulares Thebaol eine rote Farbe mit Diazobenzolsulfonsäure selbst in 10⁶ facher Verdünnung zeigt.



Es scheint natürlich zu sein, dass diese Verknüpfung der Beobachtung der früheren Forscher entgangen war, wenn man bedenkt, dass die Verknüpfung durch verdünntes, aber nicht konzentriertes Alkali verursacht wird. Beim Erhitzen von Acetyl-thebaol mit 50 proc. Kalilauge eine Stunde bis auf 180°, erhielten wir hauptsächlich Thebaol und nur eine Spur von Bis-1,1'-thebaol.

(1) LVII. Mitteilung über Sinomenin.

(2) z.B. *Proc. Imp. Acad.*, 2(1926), 414. Das zugrund liegende Sinomenol wurde später als 3,7-Dimethoxy-4,6-dioxy-phenanthren erkannt.

Methyl-thebaol ist nicht kristallisierend.⁽³⁾ Aber sein Chinon, dargestellt durch Methylieren von Thebaolchinon, ist wohl kristallisierbar (Schmp. 197°). Dieses Chinon lässt sich sehr leicht durch Perhydrol in 5,6,5'-Trimethoxy-diphensäure (II) oxydieren. Ihr Dimethylester schmilzt bei 93°. Aber ihre Decarboxylierung durch Kochen mit metallischem Kupfer in Chinolinlösung ist bisher nicht geglückt⁽⁴⁾.

Schliesslich wurde aus Benzoyl-thebaol-chinon auch 5,5'-Dimethoxy-6-benzoyloxy-diphensäure dargestellt (Schmp. 256°). Ihr Dimethylester schmilzt bei 159°. Die Decarboxylierung wurde nicht vorgenommen.

Versuche.

1,1'-Dithebaol (I). 1 g Acetyl-thebaol wurde in 10 ccm Äthanol gelöst und nach Zusatz von 20 ccm 16.5 proc. Natronlauge zwei Std. gelinde gekocht. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag gesammelt und gut mit Wasser gewaschen. Dann wurde es mit Methanol ausgekocht, um das darin lösliche Thebaol zu entfernen. Der Rückstand wurde schliesslich in Chloroform aufgenommen und zum etwas eingeeengten Chloroform viel Äther versetzt. Das 1,1'-Dithebaol kristallisiert dann in schönen, flachen Prismen. Schmp. 296°. Der nicht kristallisierende Teil und die Thebaol-fraktion wurden vereinigt, und wieder mit Alkali wie oben behandelt. Gesamtausbeute 340 mg. d.h. 45 Proc. der Theorie.

Diese Reaktion kann auch mit 10 proc. Natronlauge bei 90°~100°, oder an freiem Thebaol durchgeführt werden. Aber ein langsames Erhitzen (1 Std.) des Acetyl-thebaols mit 50 proc. Kalilauge in offenem Reagenzglas bis auf 180° gab fast ausschliesslich das monomolekulare Thebaol. Also bewirkt ein zu starkes Alkali diese Verknüpfung sehr schlecht.

Sichtbare Grenze der Diazoreaktion nur in 10⁴ Verdünnung. Dieselbe Farbenreaktion gegen konz. Schwefelsäure und darauffolgenden Wasserzusatz wie bei Disinomenol⁽⁵⁾. Gefunden: C, 75.90; H, 4.98. Berechnet für C₃₂H₂₆O₆ (506): C, 75.89; H, 5.14%.

Dimethyl-äther. Dargestellt mit Dimethylsulfat und Alkali in verdünntem Alkohol. Prismen aus Methanol. Schmp. 163°. Ausbeute gut. Gefunden: C, 76.44; H, 5.67; Mol.-Gew. (nach Rast) 549. Berechnet für C₃₄H₃₀O₆ (534): C, 76.40; H, 5.62%.

Diäthyl-äther. Darstellung wie oben, nur mit Diäthylsulfat. Prismen. Schmp. 138°. Gefunden: C, 76.91; H, 5.98. Berechnet für C₃₆H₃₄O₆ (562): C, 76.87; H, 6.05%.

Diacetyl-ester. Dargestellt durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von wenig Natriumacetat und Zinkpulver. Nach Verjagen des Anhydrides wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und aus Methanol umgelöst. Prismen, in Rosetten gesammelt. Schmp. 205°.

(3) Freund, *Ber.*, **38** (1905), 3234.

(4) Vergleiche, Goto und Shishido, dieses Bulletin, **16** (1941), 170.

(5) Dieses Bulletin, **18** (1943), 118.

Gefunden: C, 72.94; H, 5.17. Berechnet für $C_{36}H_{30}O_8$ (590): C, 73.22; H, 5.08%.

Dibenzoyl-ester. Gutes Resultat wird weder mit Benzoylchlorid in Pyridin, noch durch Erhitzen mit dem Anhydrid erzielt. In einer fast quantitativen Ausbeute wurde er erhalten, wenn man 1,1'-Dithebaol in wenig Alkohol verteilte und mit Benzoylchlorid und 33 proc. Natronlauge so lange behandelte bis die alkalische Lösung fast farblos geworden war. Flache Prismen aus Chloroform und Methanol. Schmp. 316°. Gefunden: C, 77.53; H, 4.93. Berechnet für $C_{46}H_{34}O_8$ (714): C, 77.31; H, 4.76%.

Methyl-thebaolchinon. 2.5 g Acetyl-thebaolchinon wurden durch Erwärmen mit 50 ccm 5 proc. Natronlauge auf dem Wasserbad grossenteils hydrolysiert. Dann wurde diese blaue Lösung mit 30 ccm Dimethylsulfat und 30 ccm 33 proc. Natronlauge, wechselseitig zugegeben, methyliert bei 90°–100°. Am Ende verblasste die blaue Farbe stark, und der Kolben wurde mit gelben Kristallen erfüllt. Die letzteren wurden in Chloroform aufgenommen und die Chloroformschicht mit 5 proc. Natronlauge so lange gewaschen bis das Waschwasser ganz farblos geworden war. Beim Abdampfen des Chloroforms bleibt das Methyl-thebaolchinon in gelben Prismen zurück. Aus Eisessig oder Methanol kristallisiert es in langen, gelben Prismen und schmilzt bei 194°. Ausbeute 2.1 g (90% der Theorie). Gefunden: C, 68.22; H, 4.72. Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$ (298): C, 68.46; H, 4.70%.

Phenazin. Bereitet wie gewöhnlich. Gelbe Prismen aus Eisessig. Schmp. 165°. Tiefblau mit konz. Schwefelsäure und rosa mit konz. Salzsäure. Gefunden: N, 7.87. Berechnet für $C_{23}H_{18}N_2O_3$ (370): N, 7.57%.

5,6,5'-Trimethoxy-diphensäure (II). 1 g Methyl-thebaolchinon wurde in 10 ccm Eisessig heiss gelöst, mit 0.25 g. 28 proc. Perhydrol versetzt und eine Viertel Std. gelinde gekocht. Diese Behandlung wurde noch dreimal wiederholt. Der Eisessig wurde dann mit Wasser verdünnt und in viel Sodalösung eingegossen. Die Lösung wurde vom Unlöslichen⁽⁶⁾ abfiltriert, angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Die Diphensäure kristallisiert schon beim Abdestillieren des Chloroforms. Umkristallisiert aus Methanol, bildet sie flache Prismen, die bei 214° schmelzen. Ausbeute 0.4 g. Gefunden: C, 61.75; H, 4.82. Berechnet für $C_{17}H_{16}O_7$ (332): C, 61.45; H, 4.82%.

Dimethylester. Dargestellt mit Diazomethan. Rhombische Tafeln aus Methanol. Schmp. 93°. Gefunden: C, 63.03; H, 5.56. Berechnet für $C_{19}H_{20}O_7$ (360): C, 63.33; H, 5.56%.

5,5'-Dimethoxy-6-benzoyloxy-diphensäure. Das hierzu nötige Benzoylthebaol wurde durch Benzoylieren von Thebaol in der Weise dargestellt, wie beim Dibenzoyl-1,1'-dithebaol angegeben wurde. Es schmilzt

(6) Dieser soda-unlösliche Teil ist völlig verschieden vom unveränderten Chinon und ist auch beim Oxydieren von Benzoyl-sinomenol-chinon und Benzoyl-thebaolchinon beobachtet worden. Wir hoffen demnächst darüber berichten zu können.

bei 160° und dessen Chinon bei 216°, wie in der Literatur⁽⁷⁾. Das Oxydieren und Isolieren geschah ganz analog wie bei der Trimethoxy-diphen-säure. Rhombische Tafeln aus Methanol. Schmp. 236°. Ausbeute 210 mg aus 500 mg Chinon. Gefunden: C, 65.22; H, 4.39. Berechnet für $C_{23}H_{18}O_8$ (422): C, 65.40; H, 4.27.

Dimethyl-ester. Bereitet mit Diazomethan. Rhombische, kurze Prismen aus Methanol. Schmp. 159°. Gefunden: C, 66.93; H, 4.90. Berechnet für $C_{25}H_{22}O_8$ (450): C, 66.67; H, 4.89%.

Kitasato Institut, Tokio.

(7) Pschorr und Haas, *Ber.*, **39**(1906), 16.