

trennung, sondern vermutlich in der irreversiblen Adsorption der Proteine in Stärke unter den elektrophoretischen Bedingungen. Die quantitative Rückgewinnung der Proteine aus Stärke beim Arbeiten ohne Anwendung von Strom lässt schliessen, dass während der Elektrophorese irreversible Denaturierungsprozesse zu Verlusten führen. Ausbeuten von 50 % müssen daher als gut bezeichnet werden. Verluste ähnlicher Art wurden kürzlich von *Harris & Mehl*<sup>9)</sup> bei der zonen-elektrophoretischen Untersuchung an Phosphatasen beobachtet.

Es ist fraglich, ob viel grössere Proteinmengen als die hier angewendeten mit der beschriebenen Methode aufgetrennt werden können. Vorläufige Versuche mit grösseren Mengen von Stärke und Antigenen ergaben nur starke Diffusionserscheinungen ohne scharfe Trennzonen.

Über die serologischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung der getrennten Antigene und über Abtrennung von anderen Tuberkuloantigenen soll später berichtet werden.

#### SUMMARY.

Preparative zone electrophoretic separations of tuberculo-proteins by a zone transfer technique from starch into glass are described.

Various paper electrophoretic and serological tests were used to ascertain the state of purity of the isolated fractions.

Tuberculosis Immunization Research Centre  
c/o Statens Seruminstitut,  
Kopenhagen, Dänemark.

### 188. Transpositions d'hydroxy-diquinones I.

#### Préparation de l'hydroxy-2-diméthyl-4,4'-diquinone-3,6,3',6'<sup>1)</sup> et du penta-hydroxy-2,3,6,3',6'-diméthoxy-4,4'-diphényle

par Th. Posternak, W. Alcalay et R. Huguenin.

(13 VI 56)

Les recherches exposées ci-après ont leur origine dans des travaux sur des pigments de champignons inférieurs. L'un de nous<sup>2)</sup> avait montré autrefois que la *phoenicine*, pigment de *Penicillium phoeniceum* et de *Penicillium rubrum*, représente la dihydroxy-2,2'-diméthyl-4,4'-diquinone-3,6,3',6' (dihydroxy-2,2'-ditoluquinone-4,4')

<sup>1)</sup> Nous avons effectué, il y a déjà plus de 12 ans, la préparation de cette substance (voir *W. Alcalay*, thèse, Lausanne 1944; cf. communication au XIVe Congrès International de Chimie de Zurich (26. 7. 1955), résumés des communications p. 28).

<sup>2)</sup> *Th. Posternak*, *Helv.* **21**, 1326 (1938); *Th. Posternak, H. Ruelius & J. Tcherniak*, *Helv.* **26**, 2034 (1943).

(I). Nous décrivons, dans la présente communication, la synthèse de la désoxy-phoenicine XIV (hydroxy-2-diméthyl-4,4'-diquinone-3,6,3',6'). Cette substance subit, sous l'action des acides, une transformation curieuse qui fait l'objet de la deuxième communication de cette série<sup>3)</sup>.

D'autre part, nous avons essayé, pour comparaison, d'obtenir l'hydroxy-2-diméthoxy-4,4'-diquinone-3,6,3',6' (XXVI); nous indiquons ici la préparation de son dérivé tétrahydrogéné XXVIII.

*Préparation de l'hydroxy-2-diméthyl-4,4'-diquinone-3,6,3',6' (XIV).* La ditoluquinone-4,4' (II) a été soumise à une réduction partielle qui s'effectue le plus commodément par traitement au moyen d'une solution aqueuse bouillante de benzoquinone; à côté de benzoquinone, il se forme une substance violette  $C_{14}H_{12}O_4$  qui, d'après ses réactions, répond probablement à la formule VIII («quinhydrone interne») ou encore à la formule tautomère XI<sup>4)</sup>.

La même substance peut encore s'obtenir d'une manière plus directe, mais à l'état moins pur. On sait que la p-benzoquinone additionne, en présence de chlorure d'aluminium, certains hydrocarbures aromatiques et certains phénols<sup>5)</sup>. Nous avons observé que, dans des conditions analogues, la toluquinone IV peut réagir avec elle-même, ce qui conduit au produit VIII (ou XI). Il se produit ainsi une dimérisation semblable à celle que la méthoxyquinone V subit, comme on sait, sous l'action simplement des acides<sup>6)</sup>. Nous avons constaté que des dimérisations similaires, en présence de chlorure d'aluminium, s'effectuent aux dépens d'autres quinones convenablement substituées. C'est ainsi que la phénylquinone VI fournit un produit X ou XIII, analogue à la substance VIII (ou XI), qui se laisse oxyder en diphenyl-4,4'-diquinone III. Dans les mêmes conditions expérimentales, nous n'avons par contre pas obtenu de produit défini à partir de la p-benzoquinone et de la naphthoquinone-1,4.

La substance violette  $C_{14}H_{12}O_4$  soumise à l'action de l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique concentré (réactif de *Thiele*)<sup>7)</sup> fournit le dérivé penta-acétylé VII d'un pentahydroxy-ditolyle-4,4'. Après désacétylation au moyen du méthanol chlorhydrique suivie d'oxydation par le chlorure ferrique, on obtient une substance qui représente l'hydroxy-2-ditoluquinone-4,4' (XIV) ou désoxyphoenicine cherchée: en effet, par la suite de réactions décrites ci-après, on peut y introduire un deuxième groupe hydroxyle en 2' et la transformer ainsi en phoenicine I dont la constitution est bien établie.

<sup>3)</sup> *Th. Posternak, R. Huugenin & W. Alcalay, Helv.* **39**, 1564 (1956).

<sup>4)</sup> On pourrait aussi envisager la constitution d'une quinhydrone formée de diquinone II et du dérivé tétrahydrogéné correspondant, quoique cette structure nous paraisse moins probable.

<sup>5)</sup> *R. Pummerer, Ber. deutsch. chem. Ges.* **55**, 3105 (1922); **60**, 1442 (1927).

<sup>6)</sup> *H. Erdtman, Proc. Royal Soc. [A]* **143**, 191 (1934).

Par réaction de *Thiele*<sup>7)</sup>, l'hydroxy-diquinone XIV fournit un mélange consistant essentiellement en deux substances jaunes F. resp. 213–215° et 156° et en une substance incolore F. 165°.

La substance F. 156° résulte d'une réaction de *Thiele* aux dépens d'un seul des deux noyaux quinoniques. Elle représente la tétra-acétoxy-2,2',3',6'-ditolyle-4,4'-quinone-3,6 (XVII). Par acétylation réductrice, elle se convertit en effet en hexa-acétoxy-2,3,6,2',3',6'-ditolyle-4,4' (XX) (hexa-acétyl-leuco-phoenicine) dont la transformation en phoenicine a été décrite autrefois<sup>2)</sup>. La constitution de l'hydroxy-diquinone XIV est ainsi hors de doute.

La substance F. 165° répond à la formule  $C_{24}H_{22}O_{11}$  et représente un penta-acétoxy-diméthyl-2,7-dibenzofuranne XV ou XVI. Par dés-acétylation au moyen du méthanol chlorhydrique suivie d'oxydation au chlorure ferrique, on obtient une hydroxy-3-diméthyl-2,7-dibenzofuranne-diquinone XVIII ou XIX. Cette dernière fournit par réaction de *Thiele* un composé monoquinonique qui ne peut représenter que la tétra-acétoxy-3,5,6,8-diméthyl-2,7-dibenzofuranne-quinone-1,4 (XXI); en effet, l'acétylation réductrice la transforme en un composé connu, l'hexa-acétoxy-1,3,4,5,6,8-diméthyl-2,7-dibenzofuranne (XXII) (hexa-acétate d'anhydro-leuco-phoenicine) qui avait été obtenu autrefois aux dépens de la phoenicine dans les conditions de la réaction de *Thiele*<sup>2)</sup>.

La substance F. 213–215° représente enfin le dérivé acétylé du produit de transposition de l'hydroxy-2-ditoluquinone, qui est décrit dans la communication suivante de cette série<sup>3)</sup>.

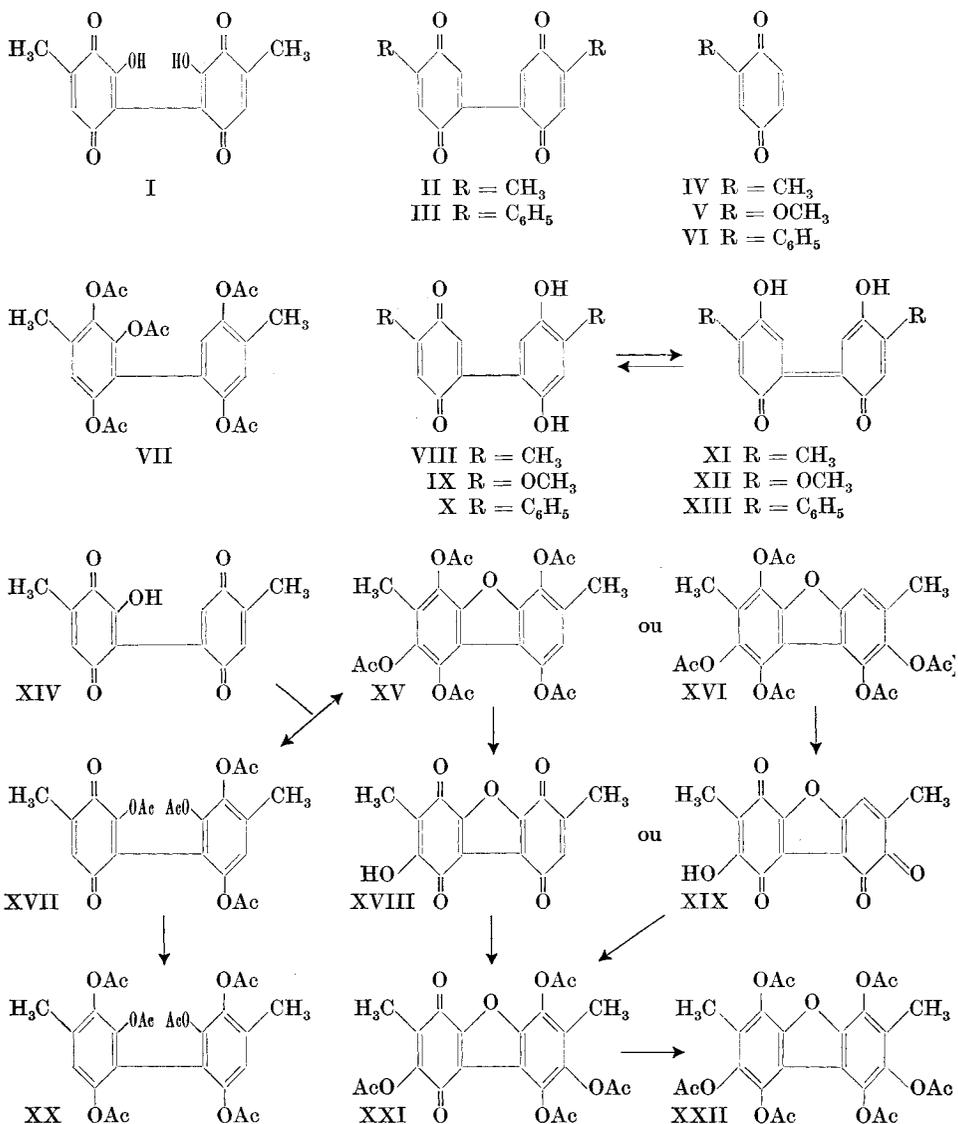
L'hydroxy-2-ditoluquinone-4,4' (XIV) est jaune et se dissout en pourpre dans le carbonate de sodium dilué; elle met 4 at. d'iode en liberté d'une solution acide d'iodure de potassium. Ajoutons qu'elle a été caractérisée par son dérivé acétylé XXIII, par son dérivé méthylé XXIV et par son produit d'addition de 2 mol. de cyclopentadiène. Ce dernier dérivé contient un groupement énolique et répond sans doute à la forme XXV; d'autres emplacements d'addition du cyclopentadiène paraissent exclus, soit pour des raisons d'empêchement stérique, soit à cause de la présence du groupe énolique mentionné dans le produit formé.

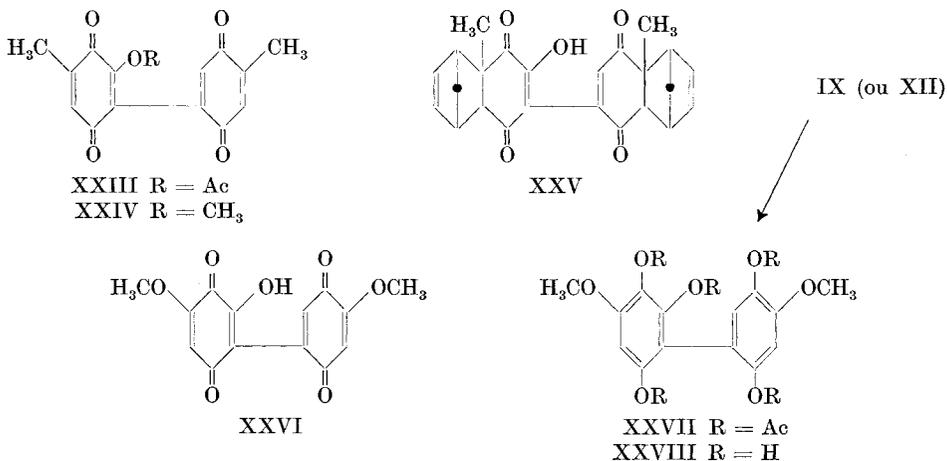
*Pentahydroxy-2,3,6,3',6'-diméthoxy-4,4'-diphényle (XXVIII)*. La préparation de l'hydroxy-2-diméthoxy-4,4'-diquinone-3,6,3',6' (XXVI) a été essayée d'après les méthodes employées pour la synthèse de l'hydroxy-ditoluquinone XIV. Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, la méthoxyquinone V se dimérise avec la plus grande facilité sous l'action des acides en une substance IX ou XII de structure correspondant à celle de la substance VIII (ou XI) indiquée précédemment<sup>8)</sup>.

<sup>7)</sup> *J. Thiele*, Liebig's Ann. Chem. **311**, 349 (1900).

<sup>8)</sup> Ici encore, on pourrait envisager, quoiqu'elle soit moins probable, la structure d'une combinaison quinhydronique entre la diquinone et son dérivé tétrahydrogéné. *I. M. Dean, A. M. Osman & A. Robertson*, J. chem. Soc. **1955**, 11, ont proposé récemment une théorie pour expliquer le couplage de la méthoxyquinone sous l'action des acides.

D'après *Erdtman*<sup>6)</sup>, le composé IX (ou XII) traité par l'anhydride acétique donne naissance, par une réaction de dismutation, à un mélange de diméthoxy-4,4'-diquinone et de diméthoxy-4,4'-tétraacétoxy-3,6,3',6'-diphényle. Nous avons constaté qu'en présence d'anhydride acétique additionné d'acide sulfurique concentré, il se forme en quantité prépondérante le produit normal de la réaction de *Thiele*, le penta-acétoxy-2,3,6,3',6'-diméthoxy-4,4'-diphényle XXVII. Ce dernier a été désacétylé en composé pentahydroxylé XXVIII.





Les formules XXVII et XXVIII ont été attribuées à ces composés par analogie avec celles des produits de la réaction de *Thiele* obtenus à partir de la substance VIII (ou XI). Ainsi qu'on le verra dans la communication suivante<sup>3</sup>), on obtient d'ailleurs, dans les deux séries, des produits de transposition de propriétés très semblables, ce qui confirme l'analogie de structure supposée des composés VII et XXVII.

Les produits obtenus lors d'essais d'oxydation en diquinone XXVI du penta-phénol XXVIII sont décrits dans le mémoire suivant<sup>3</sup>).

### Partie expérimentale.

*Dihydroxy-3',6'-diméthyl-4,4'-diphényle-quinone-3,6* (VIII) (ou forme tautomère XI).

a) *A partir de la ditoluquinone-4,4'*. Un mélange de 23 g de ditoluquinone-4,4'<sup>9</sup>) très finement pulvérisée et de 92 g de benzohydroquinone est introduit dans 2,3 l d'eau bouillante. On maintient 1—2 min. à l'ébullition en agitant fortement. Le corps violet formé est ensuite essoré à chaud et lavé à l'eau bouillante. Rendement: 20 g. On recristallise dans 60 parties d'acide acétique glacial. Prismes ou paillettes violets à reflets métalliques. F. 256—258° (corr.; bloc *Maquenne*).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>      Calculé C 68,83    H 4,96%      Trouvé C 68,79; 68,72    H 5,36; 5,22%

b) *A partir de la toluquinone*. 500 mg de toluquinone bien sèche sont dissous dans 6 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone anhydre. On introduit 2,5 g de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé et agite une demi-heure à température ordinaire. L'insoluble est essoré, lavé au sulfure de carbone et introduit par petites portions dans 50 cm<sup>3</sup> HCl 2-n. à 0°. Le précipité violet est essoré, lavé soigneusement à l'eau et séché (230 mg); il est recristallisé dans l'acide acétique glacial. F. 256—258° (corr.; bloc *Maquenne*) de même que le F. du mélange avec la substance obtenue en a).

Par oxydation en solution alcoolique au moyen de chlorure ferrique, le produit fournit de la ditoluquinone-4,4' identifiée par le F. du mélange.

*Dihydroxy-3',6'-diphényl-4,4'-diphényle-quinone-3,6* (X) (ou forme tautomère XIII) et *diphényl-4,4'-diquinone* (III). On ajoute 15 g de chlorure d'aluminium anhydre bien pulvérisé à une suspension fine de 3 g de phénylbenzoquinone<sup>10</sup>) dans 60 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone sec. On agite 3 h à la machine. Le composé violet est essoré et lavé au sulfure

<sup>9</sup>) R. Nietzki & R. Bernard, Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 1337 (1898).

<sup>10</sup>) D. E. Kvalnes, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2478 (1934).

de carbone. On le décompose avec précaution par de l'acide chlorhydrique à 10%, à 0°. Le produit est essoré au bout de 2 h; on le traite quelques instants par 25 cm<sup>3</sup> d'alcool bouillant. L'insoluble (1,5 g) est recristallisé dans 40–50 parties de nitrobenzène bouillant; le composé X (ou XIII) s'obtient ainsi en paillettes violet foncé de F. 312–315° (corr.; bloc *Maquenne*) sublimables dans le vide poussé.

400 mg du produit X finement pulvérisés sont suspendus dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial. On ajoute 1 cm<sup>3</sup> d'une solution acétique d'acide chromique 6-n. et agite 1 h à la machine. Après repos d'une nuit, on verse dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau. Le précipité jaune (370 mg) est recristallisé dans 5–6 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène bouillant. Tablettes jaune or de F. 304–309° (corr.; bloc *Maquenne*).

$C_{24}H_{14}O_4$  Calculé C 78,68 H 3,85% Trouvé C 78,83 H 4,15%

*Penta-acétoxy-2,3,6,3',6'-ditolyle-4,4' (VII)*. On introduit, par portions de 3–4 g, 18 g de dihydroxy-3',6'-ditolyle-4,4'-quinone-3,6 (VIII ou XI) pure et bien pulvérisée, dans un mélange refroidi à 0° de 95 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique et de 5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré (réactif de *Thiele*). On laisse reposer 3 h à température ordinaire et verse ensuite dans 10–15 parties d'eau glacée. L'huile séparée durcit au bout d'une nuit: 34 g. On fait digérer avec 2 parties d'alcool pendant une nuit à la glacière et essore l'insoluble qui est recristallisé 3–4 fois dans 6 parties d'alcool. Obtenu 28 g de F. 165–166°.

$C_{24}H_{24}O_{10}$  Calculé C 60,97 H 5,12% Trouvé C 60,87 H 5,29%

*Penta-hydroxy-2,3,6,3',6'-ditolyle-4,4' (VII)*. 19 g de penta-acétoxy-ditolyle VII sont hydrolysés par 20 min. de chauffe à l'ébullition à reflux avec 160 cm<sup>3</sup> de méthanol chlorhydrique 1-n. dans une atmosphère d'hydrogène. On concentre par distillation jusqu'à un volume de 50 cm<sup>3</sup>, puis évapore à sec, dans le vide sulfurique, sur de la potasse caustique. Obtenu 10,5 g de produit brut de F. 220–225° (corr.; bloc *Maquenne*) suffisamment pur pour la préparation suivante.

*Hydroxy-2-ditoluquinone-4,4' (XIV)*. 10 g du penta-hydroxy-ditolyle précédent sont dissous à chaud dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool. On refroidit et dilue avec 200 cm<sup>3</sup> d'eau. La solution éventuellement filtrée est additionnée, petit à petit, en agitant, de 50 cm<sup>3</sup> de chlorure ferrique 3,3-n. L'hydroxy-2-ditoluquinone-4,4' précipite immédiatement en petites aiguilles jaunes qu'on essore sans retard. Obtenu 9 g qu'on recristallise dans 140–180 cm<sup>3</sup> d'alcool; F. 178–180°.

$C_{14}H_{10}O_5$  Calculé C 65,12 H 3,90% Trouvé C 65,06 H 4,04%

La substance se dissout en rouge pourpre dans une solution diluée de carbonate de sodium. Si l'on mélange sa solution dans l'acide acétique glacial à une solution d'iode de potassium à 10%, en présence d'acide sulfurique dilué, il y a libération d'iode.

Calculé 4,00 at. I Trouvé 4,07 at. I

*Dérivé acétylé XXIII*. Il a été obtenu en traitant 2–3 min. à l'ébullition 150 mg d'hydroxy-2-ditoluquinone-4,4' en présence de 150 mg d'acétate de sodium anhydre et de 3 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. Le dérivé acétylé isolé comme d'habitude et recristallisé dans l'alcool, fond à 132–133°. La substance est insoluble à froid dans le carbonate de sodium à 10%.

$C_{16}H_{12}O_6$  Calculé C 64,00 H 4,03% Trouvé C 63,81 H 4,02%

*Ether méthylique XXIV*. 150 mg d'hydroxy-2-diméthyl-4,4'-diquinone sont dissous dans 3 cm<sup>3</sup> de chloroforme. On introduit 1,2 cm<sup>3</sup> d'iode de méthyle et 225 mg d'oxyde d'argent fraîchement préparé<sup>11)</sup>, et chauffe à l'ébullition à reflux pendant 5 min. Après une nouvelle addition de 150 mg d'oxyde d'argent et de 1 cm<sup>3</sup> d'iode de méthyle, on chauffe encore 10 min. Après refroidissement et filtration, le liquide est évaporé dans le vide et le résidu est trituré avec quelques gouttes d'alcool absolu à froid. Les petites tablettes jaunes sont essorées après un repos d'une heure à la glacière et recristallisées dans l'alcool absolu. Obtenu 30 mg de F. 102–103°; insoluble dans le carbonate de sodium dilué à froid

$C_{15}H_{12}O_5$  Calculé OCH<sub>3</sub> 11,40% Trouvé OCH<sub>3</sub> 11,73%

<sup>11)</sup> *B. Helferich, Liebigs Ann. Chem.* **450**, 225 (1926).

*Penta-acétoxy-1,3,4,5,6 ou 8-diméthyl-2,7-dibenzofuranne (XV ou XVI) et tétra-acétoxy-2,2',3',6'-ditolyle-4,4'-quinone-3,6 (XVII)*. 1 g d'hydroxy-2-ditoluquinone-4,4' (XIV) bien sèche est traité à 0° par 6 cm<sup>3</sup> de réactif de *Thiele*. Après un repos de 24 h à température ordinaire, on verse dans 10 parties d'eau glacée. Au bout de quelques heures, le produit jaune est essoré et mis à digérer durant 24 h à la glacière avec 2—3 parties d'alcool absolu. Le résidu insoluble (1,3 g) est dissous dans 25 parties d'alcool bouillant. Par refroidissement lent, il se dépose des longues aiguilles jaunes (90—130 mg) qui sont recristallisées dans l'acide acétique glacial. F. 213—215° ainsi que le F. du mélange avec le dérivé acétylé du produit de transposition de l'hydroxy-2-ditoluquinone-4,4'<sup>3</sup>). Les eaux-mères alcooliques sont précipitées par dilution au moyen d'eau; le produit fournit, par recristallisation dans l'acide acétique glacial, des losanges incolores mélangés à une petite quantité de prismes jaunes. Par plusieurs recristallisations dans l'acide acétique glacial, on obtient des aiguilles incolores (ou des rhombes). (400—500 mg) de penta-acétoxy-diméthyl-2,7-dibenzofuranne XV ou XVI de F. 165°.

C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	Calculé C 59,26	H 4,56%
	Trouvé ,, 59,24	,, 4,49%

Les deux premières eaux-mères acétiques sont versées dans l'eau froide. Le produit jaune précipité est purifié par recristallisation répétée dans l'alcool, ce qui fournit 170 à 250 mg de tétra-acétoxy-2,2',3',6'-ditolyle-4,4'-quinone-3,6 (XVII) de F. 156°.

C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	Calculé C 59,46	H 4,54%
	Trouvé ,, 59,20	,, 4,42%

*Hexa-acétoxy-2,3,6,2',3',6'-ditolyle-4,4' (XX) (hexa-acétate de leucophoenicine)*. 140 mg de tétra-acétoxy-2,2',3',6'-diméthyl-4,4'-quinone-3,6 (XVII) sont suspendus dans 1,4 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. On ajoute 300 mg de poudre de zinc, 0,3 cm<sup>3</sup> de pyridine anhydre et l'on chauffe à l'ébullition jusqu'à décoloration. Après filtration et lavage du zinc résiduel à l'acide acétique bouillant, le liquide est versé dans l'eau. Le précipité formé est recristallisé dans l'acide acétique glacial. Obtenu 150 mg de F. 202—203°, de même que le F. du mélange avec de l'hexa-acétate de leuco-phoenicine<sup>12</sup>) préparé à partir de la phoenicine.

*Penta-hydroxy-1,3,4,5,6 ou 8-diméthyl-2,7-dibenzofuranne et hydroxy-3-diméthyl-2,7-dibenzofuranne-diquinone XVIII ou XIX*. 270 mg de penta-acétoxy-diméthyl-dibenzofuranne (XV ou XVI) sont désacétylés par une chauffe à l'ébullition à reflux de 30 min. avec 4 cm<sup>3</sup> de méthanol chlorhydrique 1-n. La solution évaporée à sec dans le vide sulfurique sur de la potasse caustique laisse un résidu (150 mg) de F. 220—225°.

150 mg de ce produit brut sont dissous dans 2,5 cm<sup>3</sup> d'alcool chaud. Après refroidissement, on introduit d'abord 2,5 cm<sup>3</sup> d'eau, puis, en agitant, 0,9 cm<sup>3</sup> de chlorure ferrique 2,5-n. Le précipité rouge formé (110 mg) est recristallisé dans l'acide acétique glacial; F. 252—254° (corr.; bloc *Maquenne*). La substance se dissout en rouge violacé dans les carbonates alcalins et libère l'iode d'une solution acidifiée d'iodure de potassium.

C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Calculé C 61,77	H 2,96%
	Trouvé ,, 61,88	,, 3,14%

*Tétra-acétoxy-3,5,6,8-diméthyl-2,7-dibenzofuranne-quinone-1,4 (XXI)*. 50 mg de la diquinone précédente finement pulvérisée sont agités, jusqu'à dissolution complète, avec 1,5 cm<sup>3</sup> de réactif de *Thiele*. Après un repos de 48 h à température ordinaire, on verse dans l'eau glacée. Le produit précipité fournit, après recristallisation dans l'acide acétique, des aiguilles jaunes de F. 225—235° (déc.).

C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub>	Calculé C 57,64	H 3,96%
	Trouvé ,, 57,92	,, 4,24%

*Hexa-acétoxy-1,3,4,5,6,8-diméthyl-2,7-dibenzofuranne (XXII) (hexa-acétate d'anhydro-dihydroxy-leucophoenicine)*. 70 mg de poudre de zinc sont ajoutés, à l'ébullition, à une suspension de 300 mg de la quinone précédente et de 30 mg d'acétate de sodium anhydre

<sup>12</sup>) *Th. Posternak, Helv. 21, 1326 (1938)*.

dans 0,5 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. Dès que le liquide est décoloré, on filtre à chaud et lave le zinc résiduel à l'acide acétique bouillant. Les filtrats réunis versés dans l'eau froide fournissent un précipité incolore. Au bout de quelques heures, il est essoré et recristallisé dans l'acide acétique glacial. F. 255—256° de même que le F. du mélange avec l'hexa-acétate d'anhydro-dihydroxy-leucofœnicine<sup>12</sup>).

*Dicyclopentadiène-hydroxy-2-ditoluquinone XXV.* 50 mg d'hydroxy-2-diméthyl-4,4'-diquinone dissous dans 0,5 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu sont chauffés 1 h à l'ébullition à reflux avec 0,2 cm<sup>3</sup> de cyclopentadiène fraîchement distillé. Par évaporation de la solution, on obtient un résidu qui, par recristallisation dans l'alcool dilué, fournit des aiguilles de F. 154°, solubles en jaune dans le carbonate de sodium à 2% et donnant une forte coloration brune avec le chlorure ferrique.

C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	Calculé C 73,82	H 5,68%
	Trouvé ,, 73,46	,, 5,64%

*Penta-acétoxy-2,3,6,3',6'-diméthoxy-4,4'-diphényle XXVII.* Le produit de couplage IX ou XII de la méthoxyquinone a été préparé d'après H. Erdtman<sup>6</sup>) et recristallisé dans l'acide acétique; F. 269° (corr.; bloc *Maquenne*). 10 g en sont introduits dans 60 cm<sup>3</sup> de réactif de *Thiele*, à 0°. Après un séjour de 3 h à température ordinaire, on essore le précipité formé (200 mg) qui consiste essentiellement en diméthoxy-4,4'-diquinone de F. et F. de mélange 271—272° (corr.; bloc *Maquenne*) après recristallisation dans l'acide acétique. Le filtrat est versé dans 600 cm<sup>3</sup> d'eau glacée. Après séjour d'une nuit, on essore le précipité formé qui consiste en un peu de tétra-acétoxy-3,6,3',6'-diméthoxy-4,4'-diphényle et surtout en penta-acétoxy-2,3,6,3',6'-diméthoxy-4,4'-diphényle. Ce dernier s'obtient pur par 5 recristallisations, chaque fois dans deux parties d'acide acétique. Obtenu 7,1 g de F. 196—197°.

C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	Calculé C 57,14	H 4,79	—OCH <sub>3</sub> 12,30%
	Trouvé ,, 57,11	,, 4,88	,, 12,21%

*Penta-hydroxy-2,3,6,3',6'-diméthoxy-4,4'-diphényle XXVIII.* 1,08 g du produit précédent dissous dans 9 cm<sup>3</sup> de méthanol chlorhydrique 1-n. sont désacétylés par 40 min. d'ébullition à reflux dans un courant de CO<sub>2</sub> sec. On chasse le dissolvant d'abord par distillation, pour finir dans le vide sulfurique en présence de potasse solide. Le résidu (630 mg) de F. 194—197° se laisse recristalliser, avec de grandes pertes, dans l'eau ou dans l'alcool. Par traitement au moyen du réactif de *Thiele*, il régénère le dérivé penta-acétylé de F. 196—197°.

C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	Calculé C 57,14	H 4,80%
	Trouvé ,, 57,30	,, 4,94%

#### RÉSUMÉ.

Les préparations de l'hydroxy-2-diméthyl-4,4'-diquinone-3,6,3',6' (XIV) et du penta-hydroxy-2,3,6,3',6'-diméthoxy-4,4'-diphényle (XXVIII) ont été décrites.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.  
Genève, Laboratoire de Chimie biologique et  
organique spéciale de l'Université.