

sitzt nach Versuchen von MEYER & RAGAB⁴⁾ der dort als 17 α -Gitoxigenin bezeichnete Stoff nicht die ihm zugeschriebene Konfiguration (VII bei RUSSEL *et al.*¹⁾); über die richtige Konfiguration werden sie später berichten. Damit erklären sich auch die Anomalien der spez. Drehung und der Laufstrecken im Papierchromatogramm¹⁾.

Verschiedene Autoren teilten uns mit, dass sie die Isomerisierung von Gitoxigenin in das vermeintliche 17 α -Isomere von $[\alpha]_D = -24^\circ$ (in Methanol) vergeblich versucht hätten. Nach unseren Versuchen gelingt die Isomerisierung gut bei möglichstem Wasserausschluss. Das Dimethylformamid wurde zweimal im Vakuum destilliert, das Gitoxigenin, Na-Tosylat sowie der verwendete Glaskolben bei 0,01 Torr und 80° getrocknet. Trotzdem ist es möglich, dass unbekannte Faktoren die Ausbeute beeinflussen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

4) Privatmitteilung von Herrn Prof. K. MEYER, für die auch hier bestens gedankt sei.

226. Note à propos de l'(o-méthoxyphénoxy-méthyl)-5-oxazolidone-2 ou Méphénoxalone¹⁾

par J. Pares et M. Langer

(5 VIII 60)

I. BULTO et ses collaborateurs²⁾ ont déjà trouvé qu'en l'absence de solvants et en présence d'éthylate de sodium comme agent de condensation, la fusion de 1 mol. d'(o-méthoxyphénoxy)-3-propanediol-1,2 avec 2 mol. d'éthyluréthane, donne comme produit principal une substance C₁₁H₁₃O₄N, F. 142–143°; son spectre IR. (Fig.) présente des bandes attribuables à un noyau oxazolidone; en outre ils ont constaté³⁾ indépendamment de LUNSFORD et de ses collaborateurs⁴⁾ que dans la même réaction, le remplacement de l'uréthane par l'urée conduit à la même substance.

Dans l'un de nos brevets⁵⁾, nous avons attribué à cette substance, à la suite de nos premières recherches, la structure de l'(o-méthoxyphénoxy-méthyl)-4-oxazolidone-2. Puis, avant d'avoir eu connaissance du travail de LUNSFORD et collaborateurs⁴⁾, nous avons établi que cette substance, ou méphénoxalone, présente la structure de l'(o-méthoxyphénoxy-méthyl)-5-oxazolidone-2. Cela résulte notamment de son obtention par la voie suivante: transformation de l'amino-1-(o-méthoxyphénoxy)-3-

¹⁾ Nom selon liste n° 10 des dénominations communes internationales proposées (OMS – Genève – juin 1960).

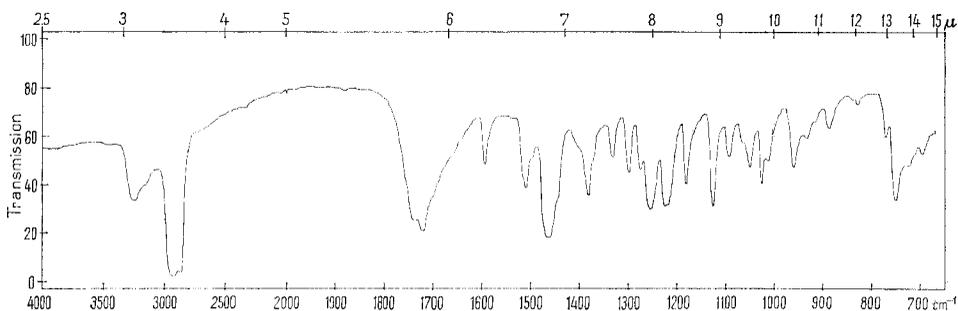
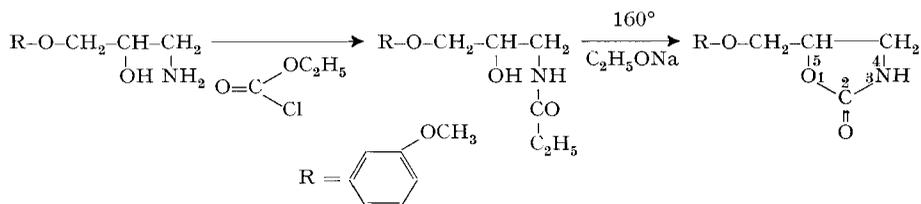
²⁾ I. BULTO, J. & R. PARES, T. VILARROYA, M. MARTI & M. LANGER, «Preparation of new di-oxolones and oxazolidones through condensation of 1,2-dihydroxy compounds with urethan». Communication au rédacteur du J. Amer. chem. Soc.; reçue 10 septembre 1957, non publiée. Demande de brevet suisse n° 47098.

³⁾ Demande de brevet suisse n° 65993.

⁴⁾ C. D. LUNSFORD, R. P. MAYS, J. A. RICHMAN & R. S. MURPHEY, J. Amer. chem. Soc. 82, 1166 (1960).

⁵⁾ Brevet belge 570147.

propanol-2⁶) en carbéthoxyamino-1-(*o*-méthoxyphénoxy)-3-propanol-2, et cyclisation de ce dernier en présence d'éthylate de sodium à 160° :



Spectre IR. de la méphénoxalone

qui présente notamment les bandes suivantes: NH à 3250 cm^{-1} ;
lactones à 1720 et 1740 cm^{-1} et amide II à 1510 cm^{-1}

Partie expérimentale⁷ - a) *Carbéthoxyamino-1-(*o*-méthoxyphénoxy)-3-propanol-2⁸*. Au bain-marie, on dissout 23,68 g (0,12 mole) d'amino-1-(*o*-méthoxyphénoxy)-3-propanol-2⁶) dans 215 ml de dioxanne. On laisse refroidir à 40°, puis ajoute en agitant la solution de 6,52 g (9 ml; 0,06 mole) de chlorocarbonate d'éthyle dans 30 ml de dioxanne. Il se forme un abondant précipité cristallin, blanc, et la température s'élève à 60° en une minute. On refroidit à +10°, on sépare le précipité de chlorhydrate d'amino-1-(*o*-méthoxyphénoxy)-3-propanol-2 (13,82 g; F. 171–172°). Dans le filtrat, on chasse le dioxanne par distillation sous pression réduite. On broie le résidu avec de l'éther de pétrole (vers 0°) et amorce la cristallisation avec un échantillon d'une préparation précédente. Après quelques heures, on essore les cristaux formés, on les lave à l'éther de pétrole, et les sèche à 40°. On obtient ainsi 15,3 g (94,7%) d'une substance F. 55–56°; en la recristallisant dans son poids d'acétate d'éthyle, on en élève le F. à 56–57°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ (269,3) Calc. C 57,98 H 7,11 N 5,20% Tr. C 58,12 H 7,12 N 5,45%

b) (*o*-Méthoxyphénoxyéthyl)-5-oxazolidone-2⁸). Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et immergé dans un bain d'huile chauffé à 100°, on introduit 40 ml de cumène sec et 6,732 g (0,025 mole) de carbéthoxyamino-1-(*o*-méthoxyphénoxy)-3-propanol-2. Dès que la dissolution est complète, on ajoute la suspension de 0,2 g d'éthylate de sodium dans 5 ml de cumène sec. Sous agitation mécanique, on chauffe au bain d'huile à 160° et maintient cette température 1 h, puis laisse refroidir une nuit. On essore les cristaux formés, on les lave avec quelques ml de cumène et sèche dans une étuve à vide. On obtient ainsi 4,67 g (83,7%) de cristaux brunâtres,

⁶) Préparé selon: V. PETROW & O. STEPHENSON, J. Pharmacy Pharmacol. 5, 363 (1953); F. 108–110°; chlorhydrate: F. 173–175°.

⁷) Nous remercions le Dr K. EDER, Laboratoire micro-chimique, Ecole de Chimie, Genève, de l'analyse du produit a), et le Dr J. ESTEBAN, Laboratoire de Chimie Organique (Prof. Dr J. PASCUAL), Faculté des Sciences, Université de Barcelone, de l'analyse du produit b). Tous les F. sont corrigés.

⁸) Demande de brevet suisse n° 74 319.

F. 141-141,5°. Par recristallisation dans l'eau et décoloration au charbon actif, on obtient une poudre blanche, cristalline, F. 142-143°, qui est identique (F. du mélange et spectre d'absorption IR.) à la méphénoxalone obtenue par d'autres méthodes^{2) 3) 5)}.

$C_{11}H_{13}O_4N$ (223,2) Calc. C 59,18 H 5,87 N 6,28% Tr. C 59,35 H 5,69 N 6,14%

Spectre d'absorption UV., en solution aqueuse: maximums à 273 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,35$) et à 221 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,85$); minimum à 245 $m\mu$. Les déterminations ont été faites dans des cuves de quartz de 1 cm d'épaisseur et avec des solutions de concentrations de l'ordre de 0,0001 M, d'une part avec un spectrophotomètre JOBIN & YVON, d'autre part avec un spectrophotomètre ZEISS PMQ II; concordance entre les deux séries de mesures: environ 1%.

RÉSUMÉ

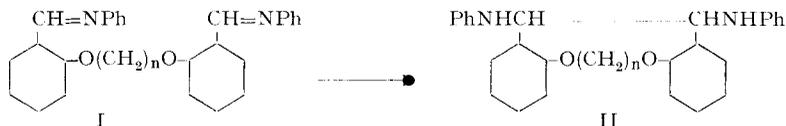
On décrit la synthèse de l'(o-méthoxyphénoxyméthyl)-5-oxalidone-2'(méphén-oxalone) par condensation de l'(o-méthoxyphénoxy)-3-propanediol-1,2' avec le chlorocarbonate d'éthyle, suivie de cyclisation.

Service de Recherches des LABORATOIRES OM
Barcelone et Genève

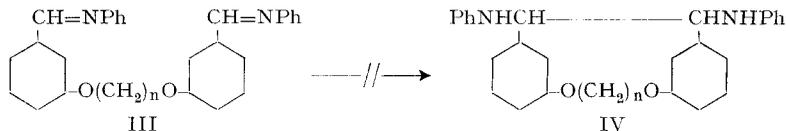
227. Synthèse de quelques polyméthylènedioxy-3,3'-dibenzaldéhydes par Roland Jaunin et André Stoll¹⁾

(30 VIII 60)

Dans une précédente communication²⁾, nous avons montré que l'on peut obtenir les composés macrocycliques II ($n = 4 \dots 7$) en traitant par le sodium, en milieu indifférent et sous «haute dilution», les dianiles I correspondants:



Le but du présent travail était de préparer les dianiles III et d'étudier l'action du sodium sur ces dérivés en vue de l'obtention des composés macrocycliques IV; ces essais de cyclisation n'ont toutefois pas abouti.



Cet échec nous paraît difficilement explicable. Les facteurs stériques, en effet, ne semblent pas particulièrement défavorables, puisqu'à l'aide des calottes atomiques de STUART et BRIEGLEB on peut construire aisément les molécules des composés cycliques que nous avons tenté de préparer (IV, $n = 5, 6, 8$ et 10)³⁾. Quant aux

¹⁾ Extrait de la thèse d'ANDRÉ STOLL, Université de Lausanne, 1960.

²⁾ R. JAUNIN & J.-P. MAGNENAT, Helv. 42, 328 (1959).