



potassium en présence de poudre de cuivre et en saponifiant les esters qui se sont formés nous avons obtenu les mêmes acides 6-(2'-méthoxyphénoxy)- et 6-(2'-méthoxy-5'-méthylphénoxy)-vératriques avec des rendements respectifs de 45 et 30%.

L'action d'un agent déshydratant sur un acide arylsalicylique constitue une méthode pratique pour la préparation d'une xanthone simple (4, 5). En faisant agir un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique sur l'acide 6-(2'-méthoxy)- ou 6-(2'-méthoxy-5'-méthylphénoxy)-vératrique nous avons pu synthétiser la 2,3,5-triméthoxy-9-xanthone (III, R = H) et la 1-méthyl-4,6,7-triméthoxy-9-xanthone (III, R = CH<sub>3</sub>).

L'oxydation de III (R = H) par l'acide chromique dans l'acide acétique glacial nous a permis de synthétiser la 1-carboxy-4,6,7-triméthoxy-9-xanthone (III, R = CO<sub>2</sub>H). Le point de fusion de cette xanthone mélangée à un échantillon du produit que Manske a obtenu au cours de la dégradation de la cularine n'est pas déprimé et les spectres d'absorption dans l'ultraviolet (figures 1 et 2) des deux échantillons différents de la xanthone, sont identiques. Ceci confirme donc l'exactitude de la structure que Manske a suggérée pour la xanthone qu'il a obtenue à partir de la cularine et aussi de celle qu'il a proposée pour l'alcaloïde lui-même.

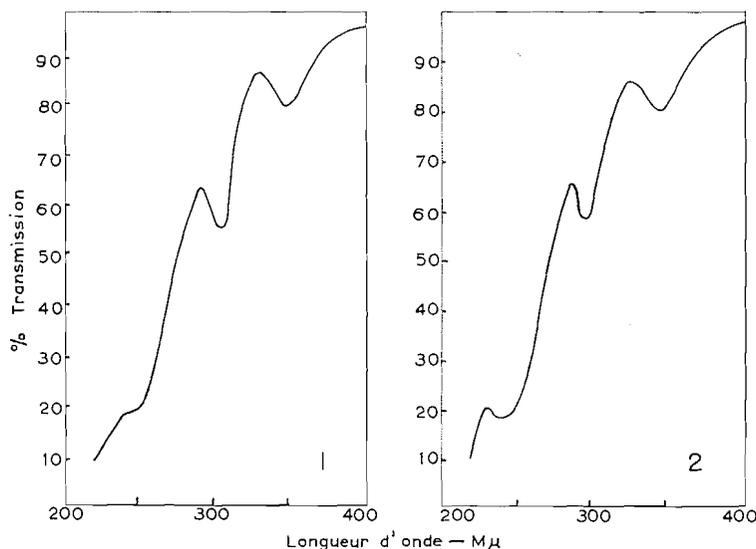


FIG. 1. Spectre d'absorption dans l'ultraviolet de la 1-carboxy-4,6,7-triméthoxy-9-xanthone synthétique.  
FIG. 2. Spectre d'absorption dans l'ultraviolet de la xanthone obtenue par la dégradation de la cularine.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE\*

##### *Acides 6-(2'-méthoxyphénoxy)- et 6-(2'-méthoxy-5'-méthylphénoxy)-vératriques*

On pulvérise dans un mortier un mélange de 6-bromovératrate de méthyle (0.01 mole), de guaïacolate ou d'isocréosolate de potassium (0.011 mole) et de la poudre de cuivre. On chauffe ensuite le mélange à 150° pendant 2 heures, puis à 180° pendant 15 minutes. Une fois la masse brune refroidie, on la pulvérise et on l'extrait à l'éther (3 fois avec 30 ml). Les extraits étherés combinés sont lavés successivement à la soude 0.1 N et à l'eau, puis séchés et évaporés à siccité. Le résidu est saponifié en le chauffant à reflux en présence d'une solution à 3% d'hydroxyde de potassium dans le méthanol. On chasse la majeure partie du méthanol par ébullition, on dilue et on acidifie à l'acide

\*Les points de fusion ont été pris à l'aide de l'appareil de Johns.

sulfurique. Les acides 6-(2'-méthoxyphénoxy)- et 6-(2'-méthoxy-5'-méthylphénoxy)-vératriques sont essorés et cristallisés dans le benzène. Les p.f. sont respectivement 184 et 186°, et les rendements 1.37 g (45%) et 0.95 g (30% de la théorie).

*4,6,7-Triméthoxy-9-xanthone* (III, R = H)

A de l'acide 6-(2'-méthoxyphénoxy)-vératrique (1.6 g; 0.005 mole) dans le d'anhydride acétique (15 ml) on ajoute 2 ml d'acide sulfurique concentré. On porte la solution à 60° sur le bain-marie pendant 1 heure et on la verse ensuite sur de la glace. On essore le précipité et on le lave successivement à la soude 0.1 N et à l'eau. La 4,6,7-triméthoxy-9-xanthone cristallise dans le méthanol en fines aiguilles blanches de p.f. 238°. Rendement: 0.86 g (65% de la théorie). Calculé pour  $C_{16}H_{14}O_5$ : C, 67.11%; H, 4.92%. Trouvé: C, 66.4%; H, 5.0%.

*1-Méthyl-4,6,7-triméthoxy-9-xanthone* (III, R =  $CH_3$ )

On procède exactement de la même façon que pour la synthèse précédente, mais en utilisant l'acide 6-(2'-méthoxy-5'-méthylphénoxy)-vératrique comme matière première. La 1-méthyl-4,6,7-triméthoxy-9-xanthone s'obtient en fines aiguilles blanches en la cristallisant dans le méthanol ou l'éthanol. P.f. 211°. Rendement 0.26 g (40% de la théorie). Calculé pour  $C_{17}H_{16}O_5$ : C, 67.99%; H, 5.37%. Trouvé: C, 67.4%; H, 5.4%.

*1-Carboxy-4,6,7-triméthoxy-9-xanthone* (III, R =  $CO_2H$ )

On chauffe au bain-marie pendant 2 heures une solution de 1-méthyl-4,6,7-triméthoxy-9-xanthone (0.2 g) et d'oxyde chromique (0.3 g) dans l'acide acétique glacial (10 ml). On verse ensuite la solution sur de la glace et on essore le précipité qui s'est formé. La 1-carboxy-4,6,7-triméthoxy-9-xanthone cristallise dans l'acide éthanoïque en fines aiguilles jaunâtres de p.f. 301°. Rendement: 0.15 g (70% de la théorie). Le p.f. mixte d'un échantillon de cette xanthone mélangée à un échantillon du produit que Manske a obtenu par la dégradation de la cularine est aussi 301°. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet des deux échantillons de provenance différente est aussi identique. Calculé pour  $C_{17}H_{14}O_7$ : C, 61.20%; H, 4.27%. Trouvé: C, 60.7%; H, 4.4%.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions le Dr. R. H. F. Manske pour nous avoir gracieusement fourni un échantillon du produit provenant de la dégradation de la cularine, puis le Conseil National de Recherches, l'office de Recherches de la Province de Québec et les Canadian Industries Limited, pour l'octroi de bourses d'études à l'un de nous (R. Constantin).

#### BIBLIOGRAPHIE

1. MANSKE, R. H. F. J. Am. Chem. Soc. **72**, 55 (1950).
2. MANSKE, R. H. F. et LEDINGHAM, A. E. J. Am. Chem. Soc. **72**, 4797 (1950).
3. MANSKE, R. H. F. et KULKA, M. J. Am. Chem. Soc. **75**, 1322 (1953).
4. ULLMANN, F. et ZLOKOSOFF, M. Ber. **38**, 2111 (1905).
5. ULLMANN, F. et WAGNER, C. Ann. **355**, 359 (1907).