

## KARLHEINZ FRIEDRICH und WOLFGANG HARTMANN<sup>1)</sup>

Über die Darstellung aromatischer Polyhydroxyverbindungen  
und Polyhydroxycarbonsäuren, VIII<sup>2)</sup>

### Über die Darstellung kernsubstituierter Zimtaldehyde

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

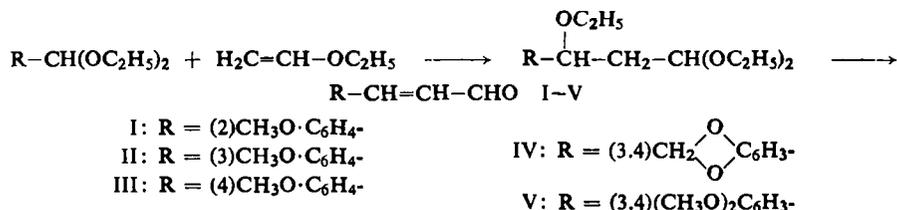
(Eingegangen am 8. Oktober 1960)

Substituierte Zimtaldehyde werden nach einem zum Aufbau  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde geeigneten Verfahren dargestellt.

Acetale lassen sich an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Äther anlagern. Die hierbei entstehenden 3-Alkoxyacetale ergeben bei nachfolgender Verseifung  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde.

R. I. HOAGLIN und D. H. HIRSH<sup>3)</sup> und andere Autoren<sup>4,5)</sup> benutzten diese Methode zum Aufbau verschiedener  $\alpha,\beta$ -ungesättigter aliphatischer Aldehyde. Durch wiederholte Addition von Acetalen an Äthylvinyläther stellten J. N. NASAROW und Mitarbb.<sup>6)</sup> eine Reihe von aliphatischen Polyenaldehyden her.

Wir lagerten substituierte Benzaldehyd-diäthylacetale an Äthylvinyläther an und erhielten nach der Verseifung der 3-Äthoxyacetale mittels heißer Natriumacetat/Essigsäure-Lösung die entsprechenden Zimtaldehyde.



In Anlehnung an O. ISLER<sup>5)</sup> benutzten wir zuerst Zinkchlorid als Katalysator, und zwar in 10-proz. Lösung in Essigester. Im Gegensatz zu HOAGLIN und HIRSH<sup>3)</sup>, die allerdings nur die Addition von Acetaldehyd-diäthylacetal an Äthylvinyläther in Gegenwart von Zinkchlorid untersuchten, konnten wir bei späteren Versuchen feststellen, daß die Anlagerung mit Bortrifluorid als Katalysator bedeutend heftiger und mit größerer Wärmeentwicklung erfolgte als mit Zinkchlorid. Außerdem fanden wir die Ausbeuten bei Zugabe von Bortrifluorid-ätherat im Durchschnitt höher als bei der Verwendung von Zinkchlorid. Da jedoch Äthylvinyläther in Gegenwart von Bortrifluorid oberhalb von 45° polymerisiert<sup>7)</sup>, empfahl es sich, bei 40° zu arbeiten.

<sup>1)</sup> Aus der Diplomarb. W. HARTMANN, Humboldt-Univ. Berlin 1959.

<sup>2)</sup> VII. Mittel.: K. FRIEDRICH und H. ÖSTER, Chem. Ber. 94, 834 [1961], vorstehend.

<sup>3)</sup> R. I. HOAGLIN und D. H. HIRSH, J. Amer. chem. Soc. 71, 3468 [1949].

<sup>4)</sup> M. MUELLER-CUNRADI und K. PIEROH, Amer. Pat. 2165962 [1939]; C. A. 33, 8210 [1939].

<sup>5)</sup> O. ISLER und Mitarbb., Helv. chim. Acta 39, 249 [1956].

<sup>6)</sup> I. N. NASAROW, I. I. NASAROWA und I. W. TORGOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 122, 18 [1958].

<sup>7)</sup> R. I. HOAGLIN, D. G. KUBLER und C. MONTAGNA, J. Amer. chem. Soc. 80, 5460 [1958].

Der Einfluß der Stellung des Substituenten am Kern auf die Aldehydausbeute machte sich besonders in Gegenwart von Zinkchlorid als Katalysator bemerkbar. Während wir den 4-Methoxy-zimtaldehyd in 71-proz. Ausbeute erhielten, konnten wir auch durch Veränderung der Temperatur keinen 2-Methoxy-zimtaldehyd darstellen, gewannen vielmehr immer den eingesetzten 2-Methoxy-benzaldehyd quantitativ zurück. Erst das wirksamere Bortrifluorid ergab den 2-Methoxy-zimtaldehyd in einer Ausbeute von ca. 40%.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.1 Mol des substituierten *Benzaldehyd-diäthylacetals* werden mit 1 ccm einer 10-proz. Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid in Essigester bzw. mit 0.5 ccm Bortrifluorid-ätherat (25-proz.) versetzt. Der auf 35° erwärmten Mischung werden unter Rühren tropfenweise 7.6 g (0.105 Mol) *Äthylvinyläther* so zugesetzt, daß die Temperatur 40° nicht überschreitet. Anschließend wird 1 Stde. bei der gleichen Temperatur gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch mit Äther verdünnt, zur Entfernung des Katalysators mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt das flüssige Äthoxyacetal zurück.

Das *Äthoxyacetal* wird mit 75 ccm einer Verseifungsmischung (1 l Eisessig, 77 ccm Wasser und 110 g wasserfr. Natriumacetat) versetzt und unter ständigem Rühren 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die erkaltete Lösung wird unter kräftigem Schütteln in eine Mischung von 75 g Eis und 75 ccm Wasser eingetragen, wobei sich der entsprechende *Aldehyd* entweder kristallin oder als Öl abscheidet. Zur Entfernung der anhaftenden Essigsäure wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die Reinigung des rohen Aldehyds erfolgt entweder durch Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser oder durch Destillation i. Hochvak. von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Torr.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die von uns dargestellten kernsubstituierten Zimtaldehyde, Tab. 2 über die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone.

Tab. 1. Substituierte Zimtaldehyde

-zimtaldehyd	Schmp. bzw. Sdp. °C	Ausb. in % d. Th.	
		ZnCl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub> -Ätherat
2-Methoxy- (I)	flüss., Sdp. <sub>15</sub> 165—168	0	41
3-Methoxy- (II)	flüss., Sdp. <sub>0.0005</sub> 87—89	—	38
4-Methoxy- (III)	59	71	75
3,4-Methylenedioxy- (IV)	84—85	27	60
3,4-Dimethoxy- (V)	83—84	23	39

Tab. 2. 2,4-Dinitro-phenylhydrazone der Zimtaldehyde

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von	Schmp. °C	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysendaten	
				Ber. N	Gef. N
I	248—249	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	342.3	16.37	16.39
II	217—218	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	342.3	16.37	16.41
III	257 (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	342.3	16.37	16.36
IV	236—238	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	356.3	15.73	15.44