

Franz Dallacker und Jörg Schubert

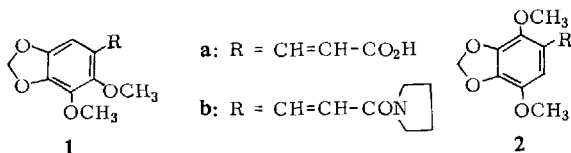
Derivate des Methylendioxybenzols, 30¹⁾

Notiz zur Darstellung des Peepuloidins und eines Isomeren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, D-51 Aachen

(Eingegangen am 16. Februar 1971)

Die Struktur des Peepuloidins (**1b**), eines niedermolekularen Alkaloids von *Piper peepuloides*, wurde durch Abbaureaktionen und durch Anwendung physikalischer Methoden ermittelt²⁾.



Wir stellten nun durch Kondensation des 2,3-Dimethoxy-4,5-methylenedioxy-benzaldehyds (Dill-Apiolaldehyd)³⁾ mit Malonsäure die Zimtsäure **1a** in fast quantitativer Ausbeute dar. Durch Überführung von **1a** in das 2,3-Dimethoxy-4,5-methylenedioxy-zimtsäurechlorid und durch anschließende Umsetzung mit Pyrrolidin wird die Struktur **1b** eindeutig bestätigt.

Auf analoge Weise wurde die Synthese von **2b** ausgehend vom 2,5-Dimethoxy-3,4-methylenedioxy-benzaldehyd (Apiolaldehyd)³⁾ über die Zimtsäure **2a** verwirklicht.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Schmelzpunktsbestimmungsgerät nach Dr. Tottoli, nicht korrigiert; IR-Spektren: Leitz-Spektrograph Nr. 65; UV-Spektren: Carry-14-Gerät, Lösungsmittel 95proz. Äthanol.

2,3-Dimethoxy-4,5-methylenedioxy-zimtsäure (1a): Man rührt ein Gemisch von 9,0 g 2,3-Dimethoxy-4,5-methylenedioxy-benzaldehyd³⁾, 14 g Malonsäure, 30 ccm Pyridin und 0,5 ccm Piperidin 3 Stdn. bei 100°, gießt auf Eis und säuert mit konz. Salzsäure an. Aus Äthanol 10,6 g (98%) gelbe Nadeln, Schmp. 205°.

IR (KBr): $\nu_{\text{CO}_2\text{H}}$ 1680/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (252,2) Ber. C 57,14 H 4,80 Gef. C 56,95 H 4,85

2,3-Dimethoxy-4,5-methylenedioxy-zimtsäurepyrrolidid (Peepuloidin) (1b): Unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man 8,5 g **1a**, 150 ccm absol. Benzol, 1 ccm Dimethylformamid und 8 g SOCl_2 6 Stdn. unter Rückfluß, engt unter vermindertem Druck ein und versetzt den Rückstand tropfenweise mit einer Lösung von 10 ccm Pyrrolidin und 60 ccm absol. Benzol. Nach

¹⁾ 29. Mittel.: F. Dallacker, Z. Damó und G. Löhnert, Angew. Chem., im Druck.

²⁾ C. K. Atal und P. N. Moza, Tetrahedron Letters [London] 1968, 1397.

³⁾ F. Dallacker, Chem. Ber. 102, 2663 (1969).

Abdestillieren des Benzols versetzt man den Rückstand mit Wasser und saugt ab. Aus Äthanol 10 g (97%) leicht gelbe Prismen, Schmp. 149–150° (Lit.²⁾: 149–150°.

IR (KBr): $\nu_{\text{CO-N}}$ 1642, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 934/cm (Lit.²⁾: 1642 bzw. 932/cm in KBr).

UV: λ_{max} (228), 240, 305, 333 m μ (Lit.²⁾: 240, 305, 333 m μ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (305.3) Ber. C 62.94 H 6.27 N 4.59 Gef. C 63.0 H 6.34 N 4.71

2.5-Dimethoxy-3.4-methylendioxy-zimtsäure (2a): Darstellung analog **1a** aus 9.0 g **2.5-Dimethoxy-3.4-methylendioxy-benzaldehyd** (Apiolaldehyd)³, 16 g **Malonsäure**, 40 ccm **Pyridin** und 1 ccm **Piperidin**. Aus Äthanol 10.3 g (95%) gelbliche Nadeln, Schmp. 194.5° (Lit.⁴⁾: 196°).

IR (KBr): $\nu_{\text{CO}_2\text{H}}$ 1680/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (252.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.16 H 4.96

2.5-Dimethoxy-3.4-methylendioxy-zimtsäurepyrrolidid (2b): Darstellung wie bei **1b** aus 7.5 g **Säure 2a**, 150 ccm absol. Benzol, 1 ccm **DMF**, 8 g **SOCl₂** und 10 ccm **Pyrrolidin**, gemischt mit 60 ccm absol. Benzol. Aus Äthanol 8.7 g (96%) elfenbeinfarbene Nadeln vom Schmp. 188–189°.

IR (KBr): $\nu_{\text{CO-N}}$ 1639, $\nu_{\text{C-O-C}}$ 943/cm.

UV: λ_{max} 230, 245, 318 m μ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (305.3) Ber. C 62.94 H 6.27 N 4.59 Gef. C 63.07 H 6.32 N 4.64

⁴⁾ G. Ciamician und P. Silber, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 2485 (1889).

[52/71]

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1971 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Telefon (06201) 3635, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und i. I. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. — (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. —

Erscheint monatlich. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.