

Franz Dallacker und Gernot Löhnert *)

Derivate des Methylendioxybenzols, 36¹⁾

Synthesen substituierter 4.5-Methylendioxy-benzochinone-(1.2)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 4. Januar 1972)

Die Darstellung von in 3-Stellung durch Carbonyl-, Methoxycarbonyl- und Carbonamid-Funktionen substituierten 4.5-Methylendioxy-benzochinonen-(1.2), ausgehend von den entsprechend substituierten Dimethoxy-methylendioxy-benzol-Abkömmlingen und verd. Salpetersäure, wird beschrieben.

Derivatives of Methylendioxybenzene, 36¹⁾

Syntheses of Substituted 4.5-Methylendioxy-1.2-benzoquinones

The preparation of 3-carbonyl-, methoxycarbonyl- and carbonamide-substituted 4.5-methylendioxy-1.2-benzoquinones by treating correspondingly substituted 1.2-dimethoxy-4.5-methylendioxy benzene derivatives with diluted nitric acid is described.

Die leichte Darstellbarkeit der 3-Alkyl-4.5-methylendioxy-benzochinone-(1.2)¹⁾ und ihre Reaktivität gaben den Anlaß zu Syntheseversuchen von 3-Carbonyl- und 3-Carboxyl-4.5-methylendioxy-benzochinonen-(1.2).

Dimethoxy-methylendioxy-benzol-Abkömmlinge

Während bei der Behandlung des aus 1.2-Dimethoxy-4.5-methylendioxy-benzol²⁾ und n-Butyllithium leicht erhältlichen Lithiumorganyls mit Dimethylformamid in 70proz. Ausbeute der Benzaldehyd **1a** entstand, bedurfte es zur Darstellung des Acetophenons **1b** erst des Umweges über die cadmiumorganische Verbindung.

Die Carboxylierung der lithiumorganischen Substanz ergab wiederum in hoher Ausbeute die 2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-benzoesäure (**1c**), die mit ätherischer Diazomethanolösung in den Methylester **1d** übergeführt werden konnte.

Entsprechend glatt verliefen auch die Carboxylierungen des 1.2-Diäthoxy-4.5-methylendioxy-benzols und des Benzo[1.2-*d*:4.5-*d'*]bis[1.3]dioxols zu den Carbonsäuren **1e** und **1f**³⁾ und ihre Umwandlungen in die Methylester **1g** und **1h** mittels Diazomethan. Zur Darstellung des 2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-benzoylchlorides (**1i**) erhitzten wir die Säure **1c** in Thionylchlorid 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abdestillieren blieb ein dunkelbraunes Produkt zurück, das nach der Vakuum-

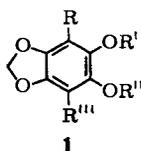
*) D 82 (Dissertation Techn. Hochschule Aachen, 1971).

¹⁾ 35. Mittel.: F. Dallacker und G. Löhnert, Chem. Ber. 105, 614 (1972).

²⁾ F. Dallacker, W. Edelmann und A. Weiner, Liebigs Ann. Chem. 719, 112 (1968).

³⁾ F. Dallacker und A. Weiner, Liebigs Ann. Chem. 725, 99 (1969).

destillation nur als Diäthylamid **1j** analysenrein erhalten werden konnte. Aus der Tatsache, daß das Diäthylamid **1j** Schwefel enthielt und die 2.3-Dimethoxy-5.6-methylenedioxy-4-methyl-benzoesäure (**1k**) bei gleicher Behandlung das erwartete Säurechlorid **1l** und das Diäthylamid **1m** ergab, schlossen wir, daß auf Grund der hohen S_E -Reaktivität des noch vorhandenen aromatisch gebundenen Wasserstoff-Atoms eine Substitution durch Thionylchlorid unter Bildung von **1j** erfolgt sein mußte. Die Frage, ob unmittelbar nach der Thionylchlorideinwirkung ein Sulfin-säure- oder das wahrscheinlichere Sulfenyl-chlorid oder das Gemisch der beiden vorgelegen hat, vermochten wir auf Grund des nur in 42proz. Ausbeute anfallenden Diäthylamids **1j** nicht zu entscheiden. Läßt man Thionylchlorid auf die ätherischen Lösungen der Säuren **1c** und **1e** bzw. auf **1f** in Tetrahydrofuran nach Zusatz katalytischer Mengen von Dimethylformamid mehrere Stunden bei Raumtemperatur oder bei ca. 40° einwirken, so bilden sich die Säurechloride **1i**, **1o** und **1n** in hohen Ausbeuten.



	R	R'	R''	R'''
a	CHO	CH ₃	CH ₃	H
b	CH ₃ CO	CH ₃	CH ₃	H
c	CO ₂ H	CH ₃	CH ₃	H
d	CO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
e	CO ₂ H	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	H
f	CO ₂ H		-CH ₂ -	H
g	CO ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	H
h	CO ₂ CH ₃		-CH ₂ -	H
i	COCl	CH ₃	CH ₃	H
j	CON(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	CH ₃	SN(C ₂ H ₅) ₂
k	CO ₂ H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
l	COCl	CH ₃	CH ₃	CH ₃
m	CON(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃
n	COCl		-CH ₂ -	H
o	COCl	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	H
p₁	CONH ₂	CH ₃	CH ₃	H
p₂	NH ₂	CH ₃	CH ₃	H
q	CONH-C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	CH ₃	CH ₃	H
r	CON(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	CH ₃	H
s	CON(CH ₃)C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
t₁	CON ₃	CH ₃	CH ₃	H
t₂	NCO	CH ₃	CH ₃	H
t₃	NHCO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
u	CON(C ₂ H ₅) ₂		-CH ₂ -	H
v	CON(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	H

Die Umsetzungen von **1i** mit Ammoniak, mit *p*-Chlor-anilin, mit Diäthylamin und mit *N*-Methyl-anilin führten zu den Amiden **1p₁**, **1q**, **1r** und **1s** und mit Natrium-azid zum Azid **1t₁**.

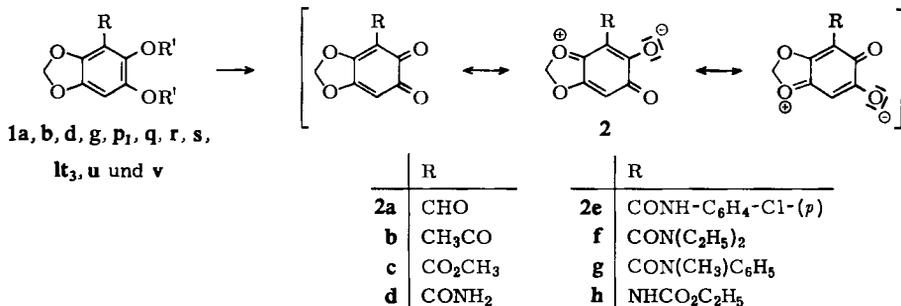
Der Hofmannsche Abbau des Säureamides **1p₁** ergab in 80proz. Ausbeute das 2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-anilin (**1p₂**). Aus dem Curtius-Abbau von **1t₁** resultierte das Isocyanat **1t₂**, das durch 1stdg. Erwärmen in Äthanol zum Äthyl-urethan **1t₃** umsetzbar war.

Die Strukturen von **1n** und **1o** wurden durch Überführung in die Diäthylamide **1u** und **1v** bewiesen.

4.5-Methylendioxy-benzochinone-(1.2)

Versetzt man die 2.3-Dialkoxy-5.6-methylendioxy-benzol-Derivate **1a**, **1b**, **1d**, **1g**, **1p₁**, **1q**, **1r**, **1s**, **1t₃** und **1v** bzw. den Benzo[1.2-*d*: 4.5-*d'*]bis[1.3]dioxol-Abkömmling **1u** bei Raumtemperatur oder unter gelindem Erwärmen mit verd. Salpetersäure, so tritt unter heftigem Aufschäumen und Auflösen des Ausgangsäthers die Bildung der *o*-Chinone **2a**—**h** ein. Schnelle Zugabe von Eis ergibt die gelb bis orange farbigen *o*-Chinone.

Die oxydative Entmethylierung ist nur (!) durch Verwendung von verd. Salpetersäure realisierbar. Andere Oxydantien, wie z. B. Chromsäure/Eisessig, Persäuren oder salpetrige Säure, führen nicht zum Erfolg. Auf Grund dieser spezifischen Wirkung könnten Methylendioxybenzol-Abkömmlinge dieses Substitutionsmusters auch dem qualitativen Salpetersäurenachweis dienen. Die hierbei entstehenden substituierten *o*-Benzochinone verdanken ihre Stabilität der Resonanz mit den gegenüberliegenden 1.3-Dioxolringsauerstoffen.



Am Beispiel des *o*-Benzochinons **2f** konnte gezeigt werden, daß die Salpetersäurespaltung nur unwesentlich von der Elektronendichte an den Sauerstoffatomen abhängig ist.

Die Hydrolyse des Bis-methylendioxy-benzoesäure-diäthylamids **1u**, des Dimethoxy-methylendioxy-benzamids **1r** und die Spaltung des Diäthoxy-methylendioxy-benzoesäure-diäthylamids **1v** erfolgten in 56-, 61- und 60proz. Ausbeuten.

Die Redoxpotentiale der hier aufgeführten Benzochinone-(1.2) werden zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlicht.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Weiterhin möchten wir Fräulein *U. Sokoll* für die IR-Aufnahmen, Frau *R. Stein* für die Analysen und Fräulein *H. Horsch* für experimentelle Mitarbeit herzlich danken.

Beschreibung der Versuche

Es wurden die in l. c.¹⁾ beschriebenen Geräte benutzt.

Die folgenden Verbindungen wurden in zum Teil wesentlich verbesserten Ausbeuten dargestellt:

4.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.2): Unter Eis/Wasser-Kühlung rührt man zu einer Lösung von 44 g *Brenzcatechin* und 250 ccm absol. Methanol im Verlaufe von 25 Min. eine Suspension von 20 g *Natrium*, 1100 ccm absol. Methanol und 400 g trockenem *PbO₂*, setzt das Rühren 20 Min. bei 20–22° fort, gießt in 300 ccm 4.5 *n* Essigsäure, saugt ab, wäscht mit wenig Methanol nach, verdünnt das Filtrat mit 250 ccm Wasser und stellt zur Kristallisation in ein Eisbad. Aus Methanol 34–40 g (51–60%) orangefarbene Nadeln, Zers.-P. 226–228° (Lit.⁴⁾: Zers.-P. 225–227°).

4.5-Dimethoxy-brenzcatechin: In einem 2-*l*-Hüttentrichter schüttelt man ein Gemisch von 40 g *4.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.2)*, 500 ccm Wasser und 1000 ccm Äther unter portionsweisem Zusatz einer kalt gesätt. wäbr. *Na₂S₂O₄*-Lösung bis zur Bildung einer blaßgelben Lösung, trennt die äther. Phase ab, äthert die wäbr. Schicht nochmals mit je 300 ccm Äther aus, trocknet die vereinigten äther. Extrakte über *MgSO₄* und destilliert ab. 29.5 g (72%) farblose Nadeln (aus Chloroform), Schmp. 114° (Lit.⁵⁾: Schmp. 111–112°).

1.2-Dimethoxy-4.5-methylendioxy-benzol: Unter *N₂* und intensivem Rühren versetzt man eine Mischung von 80 g *Methylenchlorid* und 420 ccm *Hexamethylphosphorsäuretriamid* (HMPT) bei 120° Ölbadtemperatur jeweils nach 5 Min. mit 4 g NaOH und 8.5 g *4.5-Dimethoxy-brenzcatechin*, bis sich die Gesamtmenge von 66 g NaOH und 140 g *Dimethoxy-brenzcatechin* in der Reaktionslösung befindet. 1 Stde. nach beendeter Zugabe setzt man nochmals 10 ccm *Methylenchlorid* und 3 g NaOH zu, rührt 2 Stdn. bei 120°, läßt auf 50° abkühlen und gießt auf ca. 2 kg Eis. Man saugt ab, wäscht neutral und trocknet scharf bei 60–80° i. Vak. Man behandelt mit 1500 ccm *Methylenchlorid*, filtriert, destilliert das Lösungsmittel unter normalem Druck und den Rückstand unter vermindertem Druck ab. Aus Äthanol 119 g (79%) farblose Kristalle, Schmp. 111–112°, Sdp.₁₂ 145–146° (Lit.²⁾: Schmp. 111°).

1.2-Diäthoxy-4.5-methylendioxy-benzol: Unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man ein Gemisch von 70 g *4.5-Methylendioxy-brenzcatechin*²⁾, 300 ccm Aceton, 161 g *Äthyljodid* und 141 g *K₂CO₃* 15 Stdn. unter Rückfluß, destilliert einen Teil des Acetons ab, gießt auf Eis, äthert mehrmals aus, wäscht die vereinigten Extrakte mit NaOH und mit Wasser neutral. Aus Cyclohexan 85 g (89%) farblose Kristalle, Schmp. 80–81°, Sdp.₁₁ 148°.



Benzo[1.2-d : 4.5-d']bis[1.3]dioxol: Darstellung wie bei *1.2-Dimethoxy-4.5-methylendioxy-benzol* beschrieben aus 68 g *Methylenchlorid*, 350 ccm HMPT, 105 g *4.5-Methylendioxy-brenzcatechin* und 55 g NaOH. Zur Vervollständigung der Reaktion setzt man 45 Min. nach beendeter Zugabe noch 10 g *Methylenchlorid* und 3 g NaOH zu. Aufarbeitung wie beschrieben. An Stelle der Vak.-Destillation sublimiert man das Produkt bei 0.1 Torr/200° Badtemperatur. Aus Äthanol 73 g (65%) farblose Spieße, Schmp. 140.5° (Lit.²⁾: Schmp. 148°).

2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-benzaldehyd (1a): Unter Feuchtigkeitsausschluß versetzt man eine äther. *n*-Butyllithiumlösung, dargestellt aus 1 g *Lithium*, 10.2 g *n*-Butylbromid und 65 ccm Äther, bei 0° mit 10 g *1.2-Dimethoxy-4.5-methylendioxy-benzol*, gelöst in 100 ccm

⁴⁾ H. W. Wanzlick und V. Jahnke, Chem. Ber. **101**, 3744 (1968).

⁵⁾ A. V. El'tsov, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) **33**, 2006 (1963), C. A. **59**, 11463e (1963).

Äther, und setzt 1 Stde. nach beendeter Zugabe bei 18° 7 g DMF, vermischt mit 50 ccm absol. Äther, zu. Man erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, läßt 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, säuert mit verd. Schwefelsäure an, trennt die äther. Phase ab, extrahiert die wäbr. Schicht 2mal mit Äther, wäscht die vereinigten Extrakte neutral und trocknet über MgSO₄. Aus Äthanol 8.1 g (70%) gelbe Nadeln, Schmp. 156.9°.

IR (KBr): ν_{CO} 1681/cm.

C₁₀H₁₀O₅ (210.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.00 H 4.70

Thiosemicarbazon: Aus DMF/Äthanol (1:1) gelbe Kristalle mit Zers.-P. 228°.

2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-acetophenon (1b): Unter Feuchtigkeitsausschluß leitet man in eine Suspension von 10.3 g *Magnesium* und 400 ccm Äther insgesamt 47.5 g *Methylbromid* ein, erwärmt nach beendeter Zugabe 30 Min. unter Rückfluß, setzt bei Raumtemperatur mittels einer Förderschnecke 38.8 g wasserfreies CdCl₂ zu, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß und destilliert den Äther ab. Den dickflüssigen Rückstand versetzt man mit 400 ccm absol. Benzol, destilliert ca. 150 ccm Benzol ab und tropft bei Raumtemperatur 14 g **2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-benzoylchlorid (1i)**, gelöst in 100 ccm absol. Benzol, zu. Man erhitzt das Gemisch 2 Stdn. unter Rückfluß, läßt 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, säuert vorsichtig mit 1 *n* HCl an, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäbrige mehrmals mit Chloroform. Man wäscht die vereinigten Extrakte mit Wasser und trocknet über MgSO₄. Den allmählich kristallisierenden Rückstand reibt man mit Aceton an, filtriert 1.7 g eines gelben Produktes, Schmp. 137° (Cyclohexan), ab, destilliert das zurückbleibende Öl des Filtrats i. Vak. und kristallisiert aus Cyclohexan um. 2.0 g (16%) gelbe Kristalle, Schmp. 85–86°.

IR (KBr): ν_{CO} 1675/cm.

C₁₁H₁₂O₅ (224.2) Ber. C 58.92 H 5.40 Gef. C 59.11 H 5.45

Gelbes Produkt (Carbinol): IR (KBr): ν_{OH} 3401 und 3448/cm.

C₁₁H₁₄O₅ (226.2) Ber. C 58.46 H 6.24 Gef. C 58.76 H 5.94

2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-benzoesäure (1c) und 2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-benzoesäure-methylester (1d): Unter N₂ und Feuchtigkeitsausschluß rührt man im Verlaufe von 10 Min. 100 g **1.2-Dimethoxy-4.5-methylendioxy-benzol** in 1 l absol. Tetrahydrofuran zu einer auf –18° abgekühlten Lösung von 9 g *Lithium*, 92 g *n-Butylbromid* und 585 ccm Äther, rührt 30 Min. ohne Kühlbad und gibt portionsweise zu einem Gemisch von 300 g CO₂(test) und 1 l Äther, das sich in einem 5-l-Becherglas befindet. Bei der Zugabe soll 0° nicht überschritten werden. Man säuert mit verd. Schwefelsäure an, saugt ab, engt das Filtrat ein und nimmt den Rückstand in gesätt. wäbr. NaHCO₃-Lösung auf, filtriert vom Ausgangsäther ab und säuert mit konz. Salzsäure an. Die vereinigten sauren Filtrerrückstände wäscht man 3mal mit je 250 ccm Wasser und kristallisiert aus einem Gemisch von 3000 ccm Wasser und 1200 ccm Aceton um. 122.5 g (68%) farblose Nadeln, Schmp. 179°.

IR (KBr): ν_{CO} 1724/cm.

C₁₀H₁₀O₆ (226.2) Ber. C 53.10 H 4.46 Gef. C 53.41 H 4.26

1d: Man versetzt unter Eiskühlung eine Lösung von 8 g **1c** und 800 ccm absol. Äther mit äther. *Diazomethanlösung*, dargestellt aus 8 g Nitrosomethylharnstoff, rührt 6 Stdn., zerstört das überschüss. Diazomethan durch Eisessig und wäscht den Extrakt mit gesätt. NaHCO₃-Lösung sowie mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen über MgSO₄ erhält man durch Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (1:1) 7.6 g (90%) farblose Kristalle, Schmp. 92°.

IR (KBr): ν_{CO} 1721/cm.

C₁₁H₁₂O₆ (240.2) Ber. C 55.0 H 5.04 Gef. C 55.29 H 5.05

2,3-Diäthoxy-5,6-methylendioxy-benzoesäure (**1e**) und 2,3-Diäthoxy-5,6-methylendioxy-benzoesäure-methylester (**1g**): Darstellung analog **1c** aus 1,0 g Lithium, 10,2 g *n*-Butylbromid und 85 ccm Äther und 14 g 1,2-Diäthoxy-4,5-methylendioxy-benzol in 200 ccm Äther. Aus Aceton/Wasser (1 : 3) 15 g (89%) farblose Spieße, Schmp. 118–119,5°.

IR (KBr): ν_{CO} 1739/cm.

$C_{12}H_{14}O_6$ (254.2) Ber. C 56.69 H 5.56 Gef. C 56.57 H 5.41

1g: Darstellung analog **1d** aus 8,0 g **1e** und äther. Diazomethanlösung, erhalten aus 8 g Nitrosomethylharnstoff. Aus *n*-Hexan 7,0 g (83%) farblose Nadeln, Schmp. 54,5–55,5°.

IR (KBr): ν_{CO} 1706/cm.

$C_{13}H_{16}O_6$ (268.3) Ber. C 58.20 H 6.01 Gef. C 58.36 H 6.08

Benzo[1,2-*d* : 4,5-*d'*]bis[1,3]dioxol-carbonsäure-(4) (**1f**) und Benzo[1,2-*d* : 4,5-*d'*]bis[1,3]dioxol-carbonsäure-(4)-methylester (**1h**): Aus 3 g Lithium, 31 g *n*-Butylbromid, 210 ccm Äther und 35,6 g Benzo[1,2-*d* : 4,5-*d'*]bis[1,3]dioxol in 500 ccm THF, wie bei **1c** beschrieben. Aufarbeitung: Man kristallisiert die Rohsäure direkt aus DMF/Aceton/Wasser (2 : 1 : 1) um. 26 g (59%) gelbe Kristalle, Zers.-P. 278–280° (Lit.³): Zers.-P. 276°.

UV (Dioxan): λ_{max} 225 (log ϵ = 4.30).

1h: Aus **1f** und äther. Diazomethanlösung. Aus Methanol/Wasser (1 : 2) gelbe Kristalle, Schmp. 189° (Lit.³): Schmp. 189°.

2,3-Dimethoxy-5,6-methylendioxy-4-diäthylaminosulphenyl-benzoesäure-diäthylamid (**1j**): Unter Zusatz von 1 ccm DMF erhitzt man 50 g **1c** und 150 ccm frisch dest. $SOCl_2$ 4 Stdn. unter Rückfluß und destilliert den bei Raumtemperatur erstarrenden Rückstand bei 0,3 bis 0,6 Torr. Das von 155–175° überdestillierende Produkt kristallisiert man aus Cyclohexan um. Schmp. 102–104°.

IR (KBr): ν_{CO} 1733/cm.

1j: Unter Feuchtigkeitsausschluß versetzt man unter Kühlung 9 g Diäthylamin und 100 ccm absol. Benzol mit 5 g Säurechlorid in 50 ccm absol. Benzol, rührt 4 Stdn. bei Raumtemperatur, filtriert und engt das Filtrat i. Vak. ein. Aus Äthanol 2,6 g (42%) farblose Kristalle, Schmp. 190°.

IR (KBr): ν_{CON} 1613/cm.

$C_{18}H_{28}N_2O_5S$ (384.5) Ber. C 56.24 H 7.34 N 7.29

Gef. C 56.23 H 7.43 N 7.37 Mol.-Gew. 378 (osmometr. in Aceton)

2,3-Dimethoxy-5,6-methylendioxy-4-methyl-benzoesäure (**1k**), 2,3-Dimethoxy-5,6-methylendioxy-4-methyl-benzoylchlorid (**1l**) und 2,3-Dimethoxy-5,6-methylendioxy-4-methyl-benzoesäure-diäthylamid (**1m**): Eine äther. *n*-Butyllithiumlösung, dargestellt aus 1,2 g Lithium, 12,3 g *n*-Butylbromid und 90 ccm absol. Äther, wird bei 0° mit einer Lösung von 8 g 1,2-Dimethoxy-4,5-methylendioxy-3-methyl-benzol¹⁾ und 100 ccm absol. Äther versetzt, 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt und mit CO_2 (test) versetzt. Man verdünnt mit Wasser, trennt die wäbr. Phase ab, schüttelt die äther. Schicht mit Wasser, vereinigt die wäbr. Phasen, säuert mit verd. Salzsäure an und filtriert ab. Aus Wasser 7,5 g (76%) farblose Kristalle, Schmp. 152,5–153,5°.

IR (KBr): ν_{CO} 1681/cm.

$C_{11}H_{12}O_6$ (240.2) Ber. C 55.00 H 5.04 Gef. C 55.03 H 5.05

1l: Man erhitzt ein Gemisch aus 2,5 g Säure **1k** und 50 ccm frisch dest. $SOCl_2$ nach Zusatz von 1 ccm DMF 6 Stdn. unter Rückfluß und destilliert das Halogenierungsmittel i. Vak. ab.

1m: Man versetzt tropfenweise mit 2.84 g *Diäthylamin*, vermischt mit 40 ccm absol. Benzol, destilliert das Lösungsmittel ab und rührt den Rückstand mit Äthanol bis zur beginnenden Kristallisation an. Aus n-Hexan 1.8 g (59%) farblose Kristalle, Schmp. 88–89°.

IR (KBr): ν_{CON} 1623/cm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (295.3) Ber. C 61.0 H 7.17 N 4.74 Gef. C 61.18 H 7.23 N 4.81

2.3-Dimethoxy-5.6-methylenedioxy-benzoylchlorid (1i): Unter Feuchtigkeitsausschluß rührt man ein Gemisch von 22.6 g **1c**, 400 ccm absol. Äther, 18 g SOCl_2 und 1 ccm DMF bis zur Lösung (2–3 Stdn.) bei Raumtemperatur, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und reinigt den Rückstand durch Destillation bei 0.2 Torr. Aus Cyclohexan 22 g (90%) zitronengelbe Kristalle, Sdp._{0.2} 137°, Schmp. 70°.

IR (KBr): ν_{CO} 1754/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClO}_5$ (244.6) Ber. C 49.09 H 3.71 Gef. C 48.66 H 3.54

2.3-Dimethoxy-5.6-methylenedioxy-benzamid (1p₁): Unter Feuchtigkeitsausschluß tropft man das *Säurechlorid 1i*, dargestellt aus 50 g Säure **1c**, 40 g SOCl_2 und 750 ccm absol. Äther, nach Abdestillieren des Äthers und Aufnahme des Rückstands in Benzol zu 200 ccm mit NH_3 -Gas bei Raumtemperatur gesätt. Benzol, rührt 2 Stdn. unter Wasserkühlung, filtriert und engt das Filtrat zur Trockne ein. Man wäscht die vereinigten Rückstände mit Wasser und trocknet im Vak.-Exsikkator. Aus n-Propanol 48 g (96%, bez. auf Säure **1c**) farblose Kristalle, Schmp. 139–140°.

IR (KBr): ν_{NH_2} 3413 und 3279, ν_{CON} 1639/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ (225.3) Ber. C 53.33 H 4.92 Gef. C 53.41 H 4.85

2.3-Dimethoxy-5.6-methylenedioxy-anilin (1p₂): Man setzt 37 g **1p₁** in einer Portion zu einer eiskalten Lösung von 36 g *NaOH*, 220 ccm Wasser und 75 g Eis, in die man 14 g *Chlor* eingeleitet hat, entfernt das Eisbad, erwärmt vorsichtig auf 30°, wartet den Reaktionsbeginn ab, der sich durch Temperaturanstieg auf 55° bemerkbar macht, setzt 30 ccm Dioxan zu und erwärmt 1 Stde. auf 50–60°. Nach Zugabe von 36 g *NaOH*, gelöst in 36 ccm Wasser, erwärmt man 1 Stde. auf 70–80° und kühlt auf 10° ab. Nach Ausäthern, Neutralwaschen und Abdestillieren des Lösungsmittels werden aus Cyclohexan 26 g (80%) farblose Kristalle, Schmp. 101–102°, erhalten.

IR (KBr): ν_{NH_2} 3401 und 3322/cm.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (197.2) Ber. C 54.82 H 5.62 Gef. C 54.92 H 5.64

Acetylderivat: Aus Benzol/Cyclohexan (2:1) farblose Kristalle, Schmp. 148–149°.

2.3-Dimethoxy-5.6-methylenedioxy-benzoesäure-[p-chlor-anilid] (1q): Man versetzt eine Lösung von 10.2 g *p-Chlor-anilin* und 50 ccm Benzol unter Rühren mit dem *Säurechlorid 1i*, dargestellt aus 9 g Säure **1c**, hält die Temperatur durch Wasserkühlung unter 50°, rührt 2 Stdn. bei Raumtemperatur, saugt ab und engt das Filtrat zur Trockne ein. Man wäscht die vereinigten Rückstände mit Wasser, trocknet und kristallisiert aus Äthanol um. 10.7 g (80%) farblose Nadeln, Schmp. 159–160°.

IR (KBr): ν_{NH} 3346, ν_{CON} 1669/cm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClNO}_5$ (335.8) Ber. C 57.24 H 4.20 N 4.17 Gef. C 57.39 H 4.32 N 4.24

2.3-Dimethoxy-5.6-methylenedioxy-benzoesäure-diäthylamid (1r): Darstellung analog **1q** aus 7.5 g dest. *Diäthylamin* in 50 ccm absol. Benzol und aus 11.3 g Säure **1c** gewonnenem *Säurechlorid 1i* in 50 ccm absol. Benzol. Aus Cyclohexan 12.0 g (86%) farblose Kristalle, Schmp. 123–124°.

IR (KBr): ν_{CON} 1668/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (281.3) Ber. C 59.77 H 6.81 Gef. C 60.01 H 6.76

2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-benzoesäure-[N-methyl-anilid] (1s): Man versetzt 10.7 g *N-Methyl-anilin* in 50 ccm absol. Benzol mit der Lösung von dem aus 11 g Säure **1c** dargestellten *Säurechlorid 1i* in 50 ccm absol. Benzol und verfährt, wie bei **1q** beschrieben. Aus Methanol 13.4 g (85%) farblose Kristalle, Schmp. 149°.

IR (KBr): ν_{CON} 1639/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ (315.3) Ber. C 64.75 H 5.43 Gef. C 64.93 H 5.53

2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-benzoesäureazid (1t₁): Das aus 10 g **1c**, 5 ccm SOCl_2 , 1 ccm DMF und 170 ccm absol. Äther dargestellte *Säurechlorid 1i* gibt man nach Abdestillieren des Äthers portionsweise zu einer mit Eis/Wasser gekühlten Lösung von 4 g NaN_3 , 20 ccm Wasser und 50 ccm Dioxan. Nach 15 Min. Rühren bei 0° wird in kleinen Portionen insgesamt 80 g Eis zugesetzt, abgesaugt und der Rückstand mit Äther gewaschen. 12 g gelbe Substanz vom Zers.-P. 78°. Das Rohprodukt wurde ohne Reinigung weiterverarbeitet.

2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-phenylisocyanat (1t₂): Eine Suspension von 1.8 g *Azid 1t₁* und 30 ccm n-Hexan erwärmt man vorsichtig auf 50–60°, erhitzt nach beendeter N_2 -Entwicklung noch 1 Stde. unter Rückfluß und destilliert das Lösungsmittel ab. 1.4 g (87%) gelbes Rohprodukt, das durch Sublimation bei 90°/0.5 Torr gereinigt werden kann. 1.1 g (69%) gelbe Kristalle, Schmp. 82–83.5°.

IR (KBr): ν_{NCO} 2232/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_5$ (223.2) Ber. C 53.81 H 4.06 N 6.28 Gef. C 54.08 H 4.17 N 6.32

N-[2.3-Dimethoxy-5.6-methylendioxy-phenyl]-carbamidsäure-äthylester (1t₃): 9.0 g *Azid 1t₁* erhitzt man in Äthanol auf 60–65°, wobei innerhalb weniger Minuten N_2 -Abspaltung unter Entfärbung eintritt, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß und destilliert das Lösungsmittel ab. Aus Äthanol/n-Hexan (1 : 5) 8.5 g (88%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 104–105.5°.

IR (KBr): ν_{NH} 3279, ν_{CON} 1718/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_6$ (296.3) Ber. C 53.53 H 5.62 N 5.20 Gef. C 53.80 H 5.88 N 5.46

Benzo[1.2-d : 4.5-d']bis[1.3]dioxol-carbonsäure-(4)-chlorid (1n) und Benzo[1.2-d : 4.5-d']bis[1.3]dioxol-carbonsäure-(4)-diäthylamid (1u): Man rührt 18 g **1f**, 20 ccm SOCl_2 und 700 ccm absol. THF 4 Stdn. bei 40°, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Benzol/Cyclohexan (1 : 1) um. In quantitat. Ausb. werden orangefarbene Kristalle, Zers.-P. 276–278°, erhalten.

IR (KBr): ν_{CON} 1736/cm.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{ClO}_5$ (228.6) Ber. C 47.29 H 2.20 Gef. C 47.47 H 2.28

1u: Darstellung analog **1q** aus 3 g Säure **1f** über das *Säurechlorid 1n* und 3 g *Diäthylamin* in 100 ccm absol. Benzol. Aus Äthanol 2.5 g (66%, bez. auf die Säure) zitronengelbe Kristalle, Schmp. 115–117°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ (265.3) Ber. C 58.86 H 5.70 N 5.28 Gef. C 59.07 H 5.82 N 5.34

Substituierte 4.5-Methylendioxy-benzochinone-(1.2) (2a–h)

Methode a: Unter kräftigem Schütteln erwärmt man in einem geräumigen Reagenzglas ca. 2 g des *Dialkyläthers* in etwa 10 ccm 20proz. *Salpetersäure*, wobei die Substanz unter Aufschäumen mit orangeroter Farbe in Lösung geht. Man versetzt schnell mit ca. 10 g Eis, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser nach und kristallisiert um. Restliche Substanz wird durch Extraktion der wäßr. Phase mit Methylenechlorid erhalten.

Methode b: Nach der Eiszugabe extrahiert man das Reaktionsgemisch 3 mal mit je 20 ccm Methylenechlorid, destilliert unter vermindertem Druck ohne Erwärmen das Lösungsmittel ab und rührt den öligen Rückstand bis zur beginnenden Kristallisation mit wenig Äthanol an. Weitere Einzelheiten sind aus der Tabelle zu ersehen.

Tab. Substituierte 4,5-Methylenedioxy-benzochinone-(1.2)

4,5-Methylenedioxy- benzochinon-(1.2)-	Nr. der Ausgangs- Verb.	Nr. der Ausgangs- Verb.	Methode	Umkrist. aus Zers.-P.	% Ausb.	IR(KBr) vCO (cm ⁻¹)	UV (Äthanol) λ _{max} in nm (log ε)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N
-carbaldehyd-(3)	2a	1a	a	Äthanol 161,5°	55	1681 1626	293 (4.09) 393 (3.30)	C ₈ H ₄ O ₅ (180.1)	Ber. 53.35 2.24 Gef. 53.19 2.22
-methylketon-(3)	2b	1b	b	Äthanol/n-Hexan (2:1) 152°	57	1681 1639	245 (3.98) 290 (4.11) 389 (3.22)	C ₉ H ₆ O ₅ (194.1)	Ber. 55.68 3.12 Gef. 55.85 3.20
-carbonsäure-(3)- methyl ester	2c	1d 1g	a	Äthanol 162,5°	69 64	1709 1639	290 (3.93) 383 (3.23)	C ₉ H ₆ O ₆ (210.2)	Ber. 51.44 2.88 Gef. 51.50 3.04
-carbonsäure-(3)- amid	2d	1p ₁	a	Eisessig 260°	87	1709 1653 1634		C ₈ H ₈ NO ₅ (195.1)	Ber. 49.24 2.58 7.18 Gef. 48.95 2.33 7.33
-carbonsäure-(3)- [p-chlor-amid]	2e	1q	a	Eisessig 265°	88	1669 1656 1645		C ₁₄ H ₈ ClNO ₅ (305.7)	Ber. 55.01 2.64 4.59 Gef. 55.18 2.82 4.62
-carbonsäure-(3)- diäthylamid	2f	1r 1v 1u	b	Essigsäure-methyl ester 150,5°	61 60 56	1639	295 (4.04) 389 (3.22)	C ₁₂ H ₁₃ NO ₅ (251.4)	Ber. 57.37 5.22 5.58 Gef. 57.52 5.22 5.60
-carbonsäure-(3)- [N-methyl-amid]	2g	1s	a	Essigsäure-methyl ester 173°	68	1653 1618	295 (3.99) 405 (3.22)	C ₁₅ H ₁₁ NO ₅ (285.3)	Ber. 63.16 3.89 4.91 Gef. 62.98 3.96 4.84
-äthylurethan-(3)	2h	1t ₃	a	Äthanol 167,5°	49	1681 1645	301 (3.99) 422 (3.19)	C ₁₀ H ₉ NO ₆ (239.2)	Ber. 50.21 3.79 5.86 Gef. 50.55 3.98 5.95

[2/72]