

Derivate des Methylendioxybenzols, 39<sup>1)</sup>

## Über Polycarbonsäureimide des Methylendioxybenzols

Franz Dallacker\* und Jörg Schubert

Institut für Organische Chemie der Techn. Hochschule Aachen,  
D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1

Eingegangen am 20. Juni 1974

---

Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von (Methoxymethylendioxyphenyl)-, (Dimethoxymethylendioxyphenyl)acroleinen und -pentadienalen und deren Überführung in 4-(Methylendioxyphenyl)-1,3-butadien-1-carbonsäuren, 6-(Methylendioxyphenyl)-1,3,5-hexatrien-1-carbonsäuren und deren Pyrrolidide bzw. Piperidide wird beschrieben.

Derivatives of Methylendioxybenzene, 39<sup>1)</sup>

On Polycarboxylic Imides of Methylendioxybenzene

A generally applicable method for the preparation of (methoxymethylendioxy)-, (dimethoxymethylendioxyphenyl)acroleins and -pentadienals is described. These compounds are converted into 4-(methylendioxyphenyl)-1,3-butadienic and 6-(methylendioxyphenyl)-1,3,5-hexatrienic acids as well as their pyrrolidides and piperidides.

---

### Darstellung der Polycarbonsäuren

Den Polycarbonsäureimiden des Methylendioxybenzols und seiner Methoxylogen kommt auf Grund der physiologischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu<sup>2)</sup>. Als niedermolekulare sekundäre Pflanzenstoffe wurden hauptsächlich substituierte Zimtsäure-, Phenylpentadien- bzw. Phenylheptatriensäure-Abkömmlinge isoliert. Während die zur Bildung der verschiedenen Zimtsäuren nach Knoevenagel notwendigen Methylendioxybenzaldehyde leicht erhältlich sind, bereitet die Gewinnung der Phenylacroleine größere Schwierigkeiten.

Die zur Darstellung der Piperinsäure-Abkömmlinge **1d**–**5d** in größeren Mengen benötigten Acroleine **1c**–**5c** ließen sich am günstigsten nach der von Isler<sup>3)</sup> zur  $\beta$ -Carotinsynthese benutzten Methode bereiten. Aus den leicht darstellbaren Diäthylacetalen **1a**–**5a** und Äthylvinyläther entstehen in Gegenwart von Zinkchlorid die zu den Acroleinen **1c**–**5c** hydrolysierbaren 1,1,3-Triäthoxy-3-phenylpropane **1b**–**5b**. Die Acroleine **1c**–**3c** sind im Gegensatz zu anders lautenden Mitteilungen<sup>4)</sup> unzer-

---

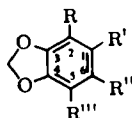
<sup>1)</sup> 38. Mittel.: F. Dallacker, G. Löhnert und J. Kim, Chem. Ber. 107, 2415 (1974).

<sup>2)</sup> T. A. Henry, The Plant Alkaloids, 4. Aufl., I. und A. Churchill Ltd., London 1949; K. W. Bentley, The Alkaloids, Vol. 1, S. 26, Interscience Publishers Ltd., New York/London 1957; L. Marion in R. H. F. Manske und H. L. Holmes, The Alkaloids, Vol. I, S. 168 ff., Academic Press, New York 1950.

<sup>3)</sup> J. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg und P. Zeller, Helv. Chim. Acta 39, 255 (1956).

<sup>4)</sup> H. Lohaus und H. Gall, Liebigs Ann. Chem. 517, 278 (1935).

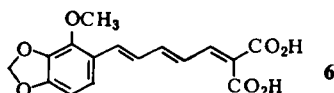
setzt i. Vak. destillierbar. Bei der Darstellung der Piperinsäuren aus den Acroleinen und Malonsäure stellten wir fest, daß die normalerweise leicht decarboxylierbaren ungesättigten Dicarbonsäuren in der Methylendioxybenzol-Reihe stabil sind und eine Decarboxylierung nur unter verschärften Bedingungen möglich ist. Die dabei entstehenden Monocarbonsäuren erwiesen sich vor allem mit zunehmender Methoxylierung als so temperaturempfindlich, daß sie nur in geringen Ausbeuten anfielen. Verwendet man an Stelle der Malonsäure den Malonsäure-monomethylester<sup>5)</sup>, so gelingt die Darstellung der Monocarbonsäuren **1e–5e** durch Hydrolyse der thermisch stabilen Methylester **1d–5d** in hohen Ausbeuten und in bisher nicht erreichbarer Reinheit.



	R	R''	R'''	R'
<b>1</b>	H	H	H	<b>a</b> CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
<b>2</b>	CH <sub>3</sub> O	H	H	<b>b</b> CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
<b>3</b>	H	H	CH <sub>3</sub> O	<b>c</b> CH=CH-CHO
<b>4</b>	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub> O	<b>d</b> [CH=CH] <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>5</b>	H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	<b>e</b> [CH=CH] <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H
				<b>f</b> CH=CH-CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
				<b>g</b> CH=CH-CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
				<b>h</b> [CH=CH] <sub>2</sub> -CHO
				<b>i</b> [CH=CH] <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
				<b>j</b> [CH=CH] <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> H

Analog reagieren die aus den Acroleinen **1c–5c** erhältlichen Diäthylacetale **1f–5f** mit Äthylvinyläther, wobei die 1,1,3-Triäthoxy-4-pentene **1g–3g** entstehen. Da die extrem leicht hydrolysierbaren 3-(Dimethoxy-methylendioxyphenyl)acrolein-diäthylacetale **4f** und **5f** nur geringe Mengen an **4g** und **5g** ergaben, soll ihre Kettenverlängerung weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Die Hydrolyse zu den Pentadienalen **1h–3h**, die Überführung in die Methylester **1i–3i** und deren Umwandlung in die Säuren **1j–3j** ließen sich in guten Ausbeuten durchführen.

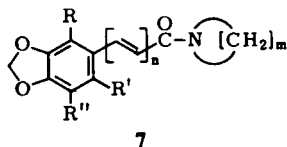
Erhitzt man **2h** mit Malonsäure-monomethylester **2–3h** bei 80°C, so kann nach Hydrolyse des Methylesters die Dicarbonsäure **6** isoliert werden.



### Darstellung der Polyencarbonsäureimide

Da die als sekundäre Pflanzenstoffe bisher aufgefundenen Derivate der Methylendioxybenzoesäuren und ihrer Vinylogen Imide des Pyrrolidins bzw. des Piperidins sind, behandelten wir die Säuren **1e–5e** bzw. **1j–3j** mit Thionylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen DMF und setzten die Säurechloride ohne Isolierung mit Pyrrolidin bzw. Piperidin um. Die Imide **7a–7l** erhielten wir in hohen Ausbeuten.

<sup>5)</sup> A. Galat, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 376 (1946).



7

	R	R'	R''	n	m
a	H	H	H	2	4
b	CH <sub>3</sub> O	H	H	2	4
c	H	H	CH <sub>3</sub> O	2	4
d	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub> O	2	4
e	H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	2	4
f	H	H	H	2	5
g	CH <sub>3</sub> O	H	H	2	5
h	H	H	CH <sub>3</sub> O	2	5
i	H	H	H	3	4
j	CH <sub>3</sub> O	H	H	3	4
k	H	H	CH <sub>3</sub> O	3	4
l	H	H	H	3	5

Über die physiologischen Eigenschaften dieser Verbindungen soll später berichtet werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

Die nicht korrigierten Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät nach Dr. Tottoli von der Fa. Büchi (Schweiz) bestimmt. Die IR-Spektren fertigten wir mit dem Leitz-Spektrographen, Modell III G, an. Die Reinheit der Substanzen wurde mit dem Gaschromatographen der Fa. Hewlett & Packard, Modell 5750, mit Apiezon-L-Säule und Äther als Lösungsmittel geprüft. Zur Anfertigung der UV-Spektren verwendet wird das CARY-14-Gerät. Das Varian-T-60 Gerät diente der Gewinnung von NMR-Spektren.

**Methylendioxybenzaldehyd-diäthylacetale 1a–5a:** Unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man ein intensiv gerührtes Gemisch von 1 mol Aldehyd (Piperonal, Croweacinaldehyd<sup>6</sup>), Myristicaldehyd<sup>7</sup>, Petersilienapiolaldehyd bzw. Dillapiolaldehyd<sup>8</sup>), 1,2 mol Orthoameisensäure-triäthylester, 1 Liter absol. Äthanol und 15 mg Toluolsulfonsäure 1 h auf 80°C. Den äther. Extrakt des Destillationsrückstands wäscht man mehrmals mit Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat und fraktioniert an einer 20-cm-Vigreux-Kolonne. Die Eigenschaften und Ausbeuten der als farblose Öle anfallenden Acetale sind in Tab. 1 aufgeführt. Zur längeren Aufbewahrung der Acetale empfiehlt sich ein Zusatz von 1 ml Pyridin pro mol Acetal.

**1,1,3-Triäthoxy-3-(methylendioxyphenyl)propane 1b–5b:** Unter Feuchtigkeitsausschluß rührt man zu 1 mol Diäthylacetal 1a–5a eine Suspension von 0,01 mol Zinkchlorid und 10 ml Essigester, erwärmt auf 40°C und tropft 1 mol Äthylvinyläther so zu, daß die Temp. zwischen 40 und 45°C bleibt. 1 h nach beendeter Zugabe nimmt man in 500 ml Äther auf, wäscht mit 50 ml verd. Natronlauge und trocknet über MgSO<sub>4</sub>. Den Destillationsrückstand fraktioniert man in einer 20-cm-Vigreux-Kolonne. Weitere Angaben der dabei entstehenden farblosen Öle finden sich in Tab. 2.

**3-(Methylendioxyphenyl)acroleine 1c–5c:** Unter N<sub>2</sub> erhitzt man ein Gemisch von 1 mol 1,3,3-Triäthoxypropan 1b–5b, 2 Liter Dioxan, 715 ml Wasser, 100 ml 90proz. Phosphorsäure und 0,1 g Hydrochinon 8 h unter Rückfluß, gießt nach dem Erkalten auf 5 Liter Eiswasser, saugt 1 h später ab, wäscht mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser neutral. — Die gelb gefärbten Acroleine 1c und 2c können aus Äthanol und 3c–5c aus

<sup>6</sup>) A. F. Wagner, E. Walton, A. N. Wilson, E. O. Rodin, F. W. Holly, N. G. Brink und K. Folkers, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4983 (1959).

<sup>7</sup>) F. Dallacker, F. Gohlke und M. Lipp, Monatsh. Chem. **91**, 1089 (1960).

<sup>8</sup>) F. Dallacker, Chem. Ber. **102**, 2663 (1969).

Tab. 1. Methylendioxybenzaldehyd-diäthylacetale

	Ansatz g	Ausb. g	%	Sdp. °C/Torr	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
-3,4-methylen- dioxymethyl- benzaldehyd-diäthyl- acetal						
(unsubstituiert)	1a	150	211	94	70–72/0.15 Lit. 9): 107–110/1.5	
2-Methoxy-	2a	200	242	86	112–114/1 Lit. 9): 120/2	
5-Methoxy-	3a	150	171	81	120–122/0.2	Ber. 61.4 7.14 Gef. 61.45 7.14
2,5-Dimethoxy-	4a	100	122	90	124–126/0.1	Ber. 59.2 7.1 Gef. 59.14 7.08
5,6-Dimethoxy-	5a	70	86	91	116–120/0.12	Ber. 59.2 7.1 Gef. 59.31 7.14

9) F. Dallacker, D. Bernabei, R. Katzke und P. H. Benders, Chem. Ber. 104, 2517 (1971).

Tab. 2. 1,1,3-Triäthoxy-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)propane

-1,1,3-triäthoxy- propan	Ansatz g	Ausb. g	%	Sdp. °C/Torr	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
3-(3,4-Methylen- dioxyphenyl)-	1b	259	93	101—103/0.2 Lit. 9): 122/0.8		
3-(2-Methoxy-3,4- methylenedioxy- phenyl)-	2b	254	82	136—139/1.0 Lit. 9): 148—155/2		
3-(5-Methoxy-3,4- methylenedioxy- phenyl)-	3b	171	83	146—150/0.2	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> (326.4)	Ber. 62.56 8.03 Gef. 62.44 7.99
3-(2,5-Dimethoxy- 3,4-methylen- dioxyphenyl)-	4b	122	88	146—147/0.1	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub> (356.4)	Ber. 60.66 7.92 Gef. 60.43 7.86
3-(5,6-Dimethoxy- 3,4-methylen- dioxyphenyl)-	5b	86	84	135—136/0.07	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub> (356.4)	Ber. 60.66 7.92 Gef. 60.77 8.03

Tab. 3. 3-(Methylenedioxyphenyl)acroleine

-acrolein	Ansatz g	Ausb. g	%	Sdp. °C/Torr	Schmp. °C	IR (KBr) ν <sub>CO</sub> (cm <sup>-1</sup> )	UV (Äthanol) λ <sub>max</sub> in nm (log ε)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	Zers.-P. des Thiosemicarb. °C
3-(3,4-Methylenedioxy-phenyl)-	1 c	259	131	85	110 – 112/0.1	84 – 85 Lit. 9): 87	1661	338 (4.29) 297 (4.06) 248 (4.07) 220 (4.06)		207
3-(2-Methoxy-3,4-methylenedioxy-phenyl)-	2 c	254	141	88	135 – 137/0.09	113 Lit. 9): 114	1660	325 (4.38) 255 (4.18) 226 (4.12)		203
3-(5-Methoxy-3,4-methylenedioxy-phenyl)-	3 c	182	96	84	149 – 150/0.06	133	1671	338 (4.25) 244 (4.22)	Ber. 64.07 4.89 Gef. 63.83 4.90	191
3-(2,5-Dimethoxy-3,4-methylenedioxy-phenyl)-	4 c	134	71	80	138 – 139 Lit. 10): 140	1677	337 (4.27) 251 (4.16) 236 (4.11)	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> (236.2)	Ber. 61.01 5.12 Gef. 60.88 5.08	230
3-(5,6-Dimethoxy-3,4-methylenedioxy-phenyl)-	5 c	89	49	82	93	1655	345 (4.19) 245 (4.17)	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> (236.2)	Ber. 61.01 5.12 Gef. 60.96 5.16	221

10) K. Quilico und P. Freri, Gazz. Chim. Ital. 59, 277 (1929).

Methanol umkristallisiert werden. **1c–5c** sind ohne Zersetzung i. Vak. destillierbar. Die Acroleine **1c–5c** bilden zitronen- bis goldgelbe, aus Äthanol umkristallisierbare Thiosemicarbazone. Weitere Angaben enthält Tab. 3.

*4-(Methylendioxyphenyl)-1,3-butadien-1-carbonsäure-methylester 1d–5d*

*Malonsäure-monomethylester:* Unter Rühren tropft man zu 1 mol Malonsäure-dimethylester und 500 ml absol. Äthanol eine Lösung von 1 mol KOH und 500 ml absol. Äthanol. Nach 24 h saugt man das Kaliumsalz ab, wäscht mit wenig Äther nach und trocknet i. Vak. Man tropft zu einer mit Eis/Wasser gekühlten Lösung von 1 mol Kaliumsalz und 100 ml Wasser 2 mol konz. Salzsäure, extrahiert 3–4 mal mit je 100 ml Äther, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und destilliert den öligen Rückstand i. Vak. In fast quantitat. Ausb. wird ein farbloses Öl vom Sdp.  $84^\circ\text{C}/0.18$  Torr (Lit.<sup>11)</sup>: Sdp.  $168^\circ\text{C}/12$  Torr) erhalten.

*Methylester 1d–5d:* Man erhitzt ein Gemisch von 0.1 mol Aldehyd **1c–5c**, 40 ml absol. Pyridin, 1 ml Piperidin und 0.15 mol Malonsäure-monomethylester 2 h auf  $80^\circ$  und 1 h auf  $130^\circ\text{C}$ . Man wäscht den äther. Extrakt mit verd. Salzsäure und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet über  $\text{MgSO}_4$  und erhält durch Umkristallisieren des Destillationsrückstands aus Methanol gelbe Kristalle. Weitere Angaben enthält Tab. 4.

*4-(Methylendioxyphenyl)-1,3-butadien-1-carbonsäuren 1e–5e:* Eine Lösung von 0.1 mol Methylester **1d–5d** und 100 ml 20proz. Äthanol. Kaliumhydroxid wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Alkohole destilliert man ab, säuert den in wenig heißem Wasser gelösten Rückstand unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure an und saugt ab. Aus Äthanol werden gelbe Kristalle erhalten. Weitere Angaben enthält Tab. 5.

*3-(Methylendioxyphenyl)acrolein-diäthylacetale 1f–5f:* Darstellung wie bei **1a–5a** beschrieben aus 1 mol Acrolein **1c–5c**, 1.2 mol Orthoameisensäure-triäthylester, 15 mg Toluolsulfonsäure und 1 Liter absol. Äthanol durch 1 stdg. Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$ . Tab. 6 enthält weitere Angaben.

*1,1,3-Triäthoxy-5-(methylendioxyphenyl)-4-pentene 1g–3g:* Analog **1b–5b** aus 1 mol **1f–3f**, 0.01 mol Zinkchlorid, gelöst in 10 ml Essigester, bei  $40^\circ\text{C}$  unter Zusatz von 1 mol Äthylvinyläther, wobei die Temp.  $45^\circ\text{C}$  nicht überschreiten soll. Zusätzliche Informationen sind in Tab. 7 zu finden.

*5-(Methylendioxyphenyl)-2,4-pentadien-1-ale 1h–3h:* Darstellung wie bei **1c–5c** beschrieben. Angaben über die Größe der Ansätze, Ausbeuten und physikalische Daten enthält Tab. 8.

*6-(Methylendioxyphenyl)-1,3,5-hexatrien-1-carbonsäure-methylester 1i–3i:* Darstellung analog **1d–5d** aus den Pentadienalen **1h–3h**. Weitere Einzelheiten s. Tab. 9.

*6-(Methylendioxyphenyl)-1,3,5-hexatrien-1-carbonsäuren 1j–3j:* Die Hydrolysen erfolgen analog der Darstellung von **1e–5e**. Zusätzliche Angaben s. Tab. 10.

*6-(2-Methoxy-3,4-methylendioxyphenyl)-1,3,5-hexatrien-1,1-dicarbonensäure (6):* Darstellung analog **1d** und **1e** aus 2.3 g **2h** durch 2stdg. Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$ . Aus Äthanol 1.25 g (40% d. Th.) tiefrote Nadeln vom Schmp.  $209^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $1718\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{H}$ ). — UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  386 (log  $\epsilon$  4.488); 279 (4.033).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$  (318.3) Ber. C 60.38 H 4.43 Gef. C 60.32 H 4.30

*(Methylendioxyphenyl)polyencarbonsäureimide 7a–7i:* Unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man 0.1 mol Säure, 450 ml absol. Benzol, 25 ml frisch dest. Thionylchlorid und 3 ml DMF 2 h unter Rückfluß, engt i. Vak. ein, versetzt den Rückstand bei  $0^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 0.4 mol Pyrrolidin bzw. Piperidin, vermischt mit 180 ml Benzol, und engt nach 12 h Stehenlassen bei Raumtemp. i. Vak. ein. Man versetzt den Rückstand mit Wasser, saugt ab und kristallisiert aus Benzol/Cyclohexan (1:4) um. Weitere Angaben s. Tab. 11.

<sup>11)</sup> J. Meyer, Z. Physik. Chem. 67, 282 (1903).

Tab. 4. 4-(Methylenedioxyphenyl)-1,3-butadien-1-carbonsäure-methylester

	Ansatz g	Ausb. g	Ausb. %	Schmp. °C	IR (KBr) νCO (cm <sup>-1</sup> )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
4-(3,4-Methylen- dioxyphe-nyl)- 1,3-butadien- 1-carbonsäure- methylester	5.3	6.1	87	142 Lit. 12): 146	1705		
4-(2-Methoxy- 3,4-methylen- dioxyphe-nyl)- 1,3-butadien- 1-carbonsäure- methylester	4.1	4.4	85	89	1698	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (262.3)	Ber. 64.11 5.38 Gef. 64.36 5.55
4-(5-Methoxy- 3,4-methylen- dioxyphe-nyl)- 1,3-butadien- 1-carbonsäure- methylester	2.1	1.9	71	114	1690	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (262.3)	Ber. 64.11 5.38 Gef. 63.94 5.42
4-(2,5-Dimethoxy- 3,4-methylen- dioxyphe-nyl)- 1,3-butadien- 1-carbonsäure- methylester	3.5	3.3	76	94	1698	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> (292.3)	Ber. 61.64 5.52 Gef. 61.51 5.51
4-(5,6-Dimethoxy- 3,4-methylen- dioxyphe-nyl)- 1,3-butadien- 1-carbonsäure- methylester	3.0	2.9	78	140-141	1700	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> (292.3)	Ber. 61.64 5.52 Gef. 61.65 5.47

12) T. Posner und K. Rhode, Ber. Deut. Chem. Ges. 43, 2671 (1910).



Tab. 5. 4-(Methylendioxyphenyl)-1,3-butadien-1-carbonsäuren

-1,3-butadien-1-carbonsäure	Ansatz g	Ausb. g	%	Zers.-P. °C	IR (KBr) ν <sub>CO</sub> (cm <sup>-1</sup> )	UV (Äthanol) λ <sub>max</sub> in nm (log ε)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
4-(3,4-Methylendioxyphenyl)-	1e	4.6	3.6	83	217–218 Lit. 19): 215–218	1670	343 (4.42) 308 (4.21) 262 (4.07)	
4-(2-Methoxy-3,4-methylendioxy-phenyl)-	2e	2.6	1.9	77	207–208 (!) Lit. 9): 148.	1672	328 (4.47) 256 (4.37) 238 (4.44)	Ber. 62.90 4.87 Gef. 62.89 4.89
4-(5-Methoxy-3,4-methylendioxy-phenyl)-	3e	2.0	1.3	69	218–219	1670	342 (4.46) 252 (4.47)	Ber. 62.90 4.87 Gef. 62.65 4.77
4-(2,5-Dimethoxy-3,4-methylen-dioxyphenyl)-	4e	2.9	2.0	73	193–194	1672	329 (4.48) 304 (4.46) 236 (4.38)	Ber. 60.43 5.07 Gef. 60.49 5.05
4-(5,6-Dimethoxy-3,4-methylen-dioxyphenyl)-	5e	2.9	2.1	76	219–220	1680	345 (4.30) 249 (4.20)	Ber. 60.42 5.07 Gef. 60.58 4.97

13) T. Thiemann, Dissertation Techn. Hochschule Aachen 1967.

Tab. 6. 3-(Methylenedioxyphenyl)acrolein-diäthylacetale

-acrolein-diäthylacetal	Ansatz g	Ausb. g	%	Sdp. °C/Torr	
3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-	<b>1f</b>	88	115	92	132—133/0.1
3-(2-Methoxy-3,4-methylen- dioxyphenyl)-	<b>2f</b>	103	126	90	135—136/0.07
3-(5-Methoxy-3,4-methylen- dioxyphenyl)-	<b>3f</b>	69	62	66	161—162/0.2
3-(2,5-Dimethoxy-3,4-methylen- dioxyphenyl)-	<b>4f</b>	39	36	70	155—156/0.1
3-(5,6-Dimethoxy-3,4-methylen- dioxyphenyl)-	<b>5f</b>	30	28.8	73	140—142/0.06

Tab. 7. 1,1,3-Triäthoxy-5-(methylendioxyphenyl)-4-pentene

	Ansatz g	Ausb. g	%	Sdp. °C/Torr	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
-1,1,3-triäthoxy-4-penten						
5-(3,4-Methylendioxyphenyl)-	1 g	122	83	154—156/0.18	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> (322.4)	Ber. 67.06 8.13 Gef. 67.24 7.93
5-(2-Methoxy-3,4-methylen- dioxyphenyl)-	2 g	128	81	166—167/0.18	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> (352.4)	Ber. 64.75 8.01 Gef. 64.94 8.24
5-(5-Methoxy-3,4-methylen- dioxyphenyl)-	3 g	62	47.5	173—175/0.12	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> (352.4)	Ber. 64.75 8.01 Gef. 64.79 8.06

Tab. 8. 5-(Methylendioxyphenyl)-2,4-pentadien-1-ale

	Ansatz g	Ausb. g	%	Umkrist. aus	Schmp. °C Lit. <sup>14)</sup>	IR (KBr) νCO (cm <sup>-1</sup> )	UV (Äthanol) λ <sub>max</sub> in nm (log ε)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	Zers.-P. d. Thiosemi- carbons °C
-2,4-pentadien-1-ale										
5-(3,4-Methylendioxyphenyl)-	1 h	122	62	Äthanol	106—107 Lit. <sup>14)</sup> 108	1661	363 (4.42) 267 (4.01) 250 (4.00)			198
5-(2-Methoxy-3,4-methylen- dioxyphenyl)-	2 h	128	66.5	Äthanol	124	1655	358 (4.49) 268 (4.12)	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (232.2)	Ber. 67.23 5.21 Gef. 67.29 5.25	186
5-(5-Methoxy-3,4-methylen- dioxyphenyl)-	3 h	47.5	17.2	Methanol	135	1675	358 (4.30) 260 (4.23)	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (232.2)	Ber. 67.23 5.21 Gef. 67.50 5.29	190

14) H. Lohaus und H. Gall, Liebigs Ann. Chem. 517, 280 (1935).

Tab. 9. 6-(Methylendioxyphenyl)-1,3,5-hexatrien-1-carbonsäure-methylester

-1,3,5-hexatrien-1-carbonsäure-methylester	Ansatz g	Ausb. g	Ausb. %	Schmp. °C	IR (KBr) ν <sub>CO</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
6-(3,4-Methylendioxyphenyl)-	11	2	1.85	73	173	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (258.3)	Ber. 69.75 5.46 Gef. 69.63 5.54
6-(2-Methoxy-3,4-methylen-dioxyphenyl)-	2i	2.3	1.9	67	114	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> (288.3)	Ber. 66.66 5.59 Gef. 66.52 5.82
6-(5-Methoxy-3,4-methylen-dioxyphenyl)-	3i	2.3	1.6	56	159	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> (288.3)	Ber. 66.66 5.59 Gef. 66.56 5.49

Tab. 10. 6-(Methylendioxyphenyl)-1,3,5-hexatrien-1-carbonsäuren

-1,3,5-hexatrien-1-carbonsäure	Ansatz g	Ausb. g	Ausb. %	Zers.-P. °C	IR (KBr) ν <sub>CO</sub> (cm <sup>-1</sup> )	UV (Äthanol) λ <sub>max</sub> in nm (log ε)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
6-(3,4-Methylendioxyphenyl)-	1j	1.5	1	71	224 (Äthanol)	359 (4.51) 252 (3.94) 225 (4.10)	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> (244.2)	Ber. 68.84 4.95 Gef. 69.0 5.16
6-(2-Methoxy-3,4-methylen-dioxyphenyl)-	2j	1.6	1	66	185—186 (Äthanol)	355 (4.55) 273 (4.16) 218 (4.22)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (274.3)	Ber. 65.69 5.15 Gef. 65.77 5.30
6-(5-Methoxy-3,4-methylen-dioxyphenyl)-	3j	1.4	0.8	60	221—222 (Eisessig)	unlöslich in Äthanol	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (274.3)	Ber. 65.69 5.15 Gef. 65.54 5.21

Tab. 11. (Methylendioxyphenyl)polycarbonsäureimide

Polycarbonsäureimid	Ansatz g	Ausb. %	Farbe <sup>a)</sup>	Schmp. °C	IR (KBr) ν <sub>CO-N</sub> (cm <sup>-1</sup> )	UV (Äthanol) λ <sub>max</sub> in nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR** (CDCl <sub>3</sub> ) ppm	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N	
<i>1,3-butadien-1-carbonsäure-pyrrolid</i>										
4-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-	7a	2.2	2.3	84	c	143-144 Lit. <sup>10)</sup> : 142	1636	343 (4,46) 311 (4,27) 262 (4,08) 244 (4,09)	s 5.95 (2H) m 3.53 (4H) m 1.92 (4H)	Ref. 67.76 6.36 4.65 Gef. 67.60 6.17 4.83
4-(2-Methoxy-3,4-methylenedioxy-phenyl)-	7b	1.4	1.35	80	g	186-187	1634	336 (4,49) 259 (4,19)	s 6.00 (2H) s 4.03 (3H) m 3.60 (4H) m 1.92 (4H)	Ref. 67.76 6.36 4.65 Gef. 67.70 6.25 4.70
4-(5-Methoxy-3,4-methylenedioxy-phenyl)-	7c	2.5	2.3	76	hg	148-149	1633	345 (4,53) 256 (4,27)	s 6.00 (2H) s 3.93 (3H) m 3.57 (4H) m 1.92 (4H)	Ref. 67.76 6.36 4.65 Gef. 67.70 6.25 4.70
4-(2,5-Dimethoxy-3,4-methylenedioxyphenyl)-	7d	1.4	1.35	81	gg	144-145	1640	332 (4,54) 307 (4,32) 241 (4,56) 223 (4,58)	s 5.98 (2H) s 3.83 (3H) s 4.03 (3H) m 3.62 (4H) m 1.95 (4H)	Ref. 65.24 6.39 4.23 Gef. 65.21 6.29 4.32
4-(5,6-Dimethoxy-3,4-methylenedioxyphenyl)-	7e	1.5	1.45	81	gg	179-180	1634	344 (4,30) 253 (4,26)	s 5.98 (2H) s 3.83 (3H) s 4.07 (3H) m 3.58 (4H) m 1.98 (4H)	Ref. 65.24 6.39 4.23 Gef. 65.10 6.23 4.31
<i>1,3-butadien-1-carbonsäure-piperid</i>										
4-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-	7f	2.2	2.3	80	e	129 Lit. <sup>11)</sup> : 129	1632	344 (4,54) 310 (4,34) 255 (4,08) 245 (4,08)	s 6.03 (2H) m 3.65 (4H) m 1.67 (6H)	

Tab. 11 (Fortsetzung)

Polyencarbonsäureimid	Ansatz g	Ausb. g	Farbe*)	Schmp. °C	IR (KBr) ν <sub>CO-N</sub> (cm <sup>-1</sup> )	UV (Äthanol) λ <sub>max</sub> in nm (log ε)	<sup>1</sup> H-NMR**) (CDCl <sub>3</sub> ) ppm	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
4-(2-Methoxy-3,4-methylenedioxy-phenyl)-	7g	1.25	76	hg	110–111	1644	337 (4.54) 262 (4.18)	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> (315.4)	Ber. 68.55 6.71 4.44 Gef. 68.50 6.65 4.51
4-(5-Methoxy-3,4-methylenedioxy-phenyl)-	7h	2.3	73	hg	136–137	1632	344 (4.54) 256 (4.28)	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> (315.4)	Ber. 68.55 6.71 4.44 Gef. 68.42 6.66 4.52
-1,3,5-hexatrien-1-carbonsäure-pyrrolidid									
6-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-	7i	2.4	2.2	75	zg	146–147	1636	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> (297.3)	Ber. 72.70 6.44 4.71 Gef. 72.67 6.41 4.80
6-(2-Methoxy-3,4-methylenedioxy-phenyl)-	7j	1.0	0.85	71	88	159–160	1634	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> (327.4)	Ber. 69.70 6.47 4.28 Gef. 69.63 6.41 4.30
6-(5-Methoxy-3,4-methylenedioxy-phenyl)-	7k	0.9	0.7	65	o	163–164	1634	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> (327.4)	Ber. 69.70 6.47 4.28 Gef. 69.63 6.41 4.30
-1,3,5-hexatrien-1-carbonsäure-piperidid									
6-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-	7l	1.2	1.1	72	sd	145–146 Lit. <sup>15)</sup> : 146	1632	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> (327.4)	Ber. 69.70 6.47 4.28 Gef. 69.72 6.51 4.33

\*) Farbe: e = elfenbein, hg = hellgelb, g = gelb, zg = zitronengelb, 88 = goldgelb, o = orange.

\*\*) NMR: s 5.95–6.15 ppm: -O-CH<sub>2</sub>-O-Protonen; s 3.83–4.10; -OCH<sub>2</sub>-Protonen

s 3.95–4.07  
m 3.53–3.65 ppm: 4 Protonen } Pyrrolidon; m 3.61–3.80 ppm: 4 Protonen } des Piperidins  
m 1.92–2.02 ppm: 4 Protonen } m 1.62–1.68 ppm: 6 Protonen }

15) F. S. Spring und J. Stark, J. Chem. Soc. 1950, 1177.

16) R. Grewe, W. Freist, H. Neumann und S. Kersten, Chem. Ber. 103, 3752 (1970).

[241/74]