

Derivate des 1,3-Benzodioxols, 45¹⁾

Darstellung von substituierten Dihydronaphthalincarbaldehyden

Franz Dallacker*, Rolf-Dieter Maier²⁾, Ralf Morcinek, Arafat Rabie und René van Loo

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

Eingegangen am 6. Juli 1979

Die Einwirkung des Vilsmeier-Komplexes auf die Propenylverbindungen **1a** und **b** führt bei Raumtemperatur zu den Acrylaldehyden **2a** und **b**. Bei 100°C entstehen die Dimethylammoniumsalze **3a** und **b**, die zu den Indanonen **4a** und **b** hydrolysierbar sind. Die Behandlung der Allylverbindungen **5a–g** bei Raumtemperatur mit Vilsmeier-Reagenz ergibt die Dihydronaphthalincarbaldehyde **6a–g**. Die Aldehyde **6c** und **f** wurden durch Palladium-Katalyse zu den Naphthalinen **8c** und **f** abgebaut, die zum Konstitutionsbeweis auf unabhängigem Wege dargestellt wurden.

Derivatives of 1,3-Benzodioxole, 45¹⁾

Syntheses of Substituted Dihydronaphthalenecarbaldehydes

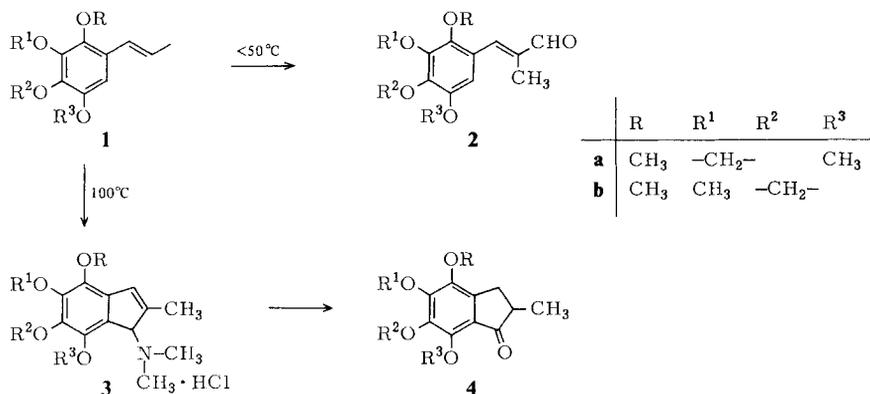
At room temperature the reaction of the Vilsmeier complex with the propenyl compounds **1a** and **b** leads to the acrylaldehydes **2a** and **b**. A rise of temperature up to 100°C yields the dimethylammonium salts **3a** and **b**, which can be hydrolyzed to the indanones **4a** and **b**. The dihydronaphthalenecarbaldehydes **6a–g** are obtained by treatment of the allyl compounds **5a–g** with the Vilsmeier reagent at room temperature. The aldehydes **6c** and **f** were subjected to Palladium catalysed reduction leading to the naphthalenes **8c** and **f**, which are prepared by an alternative route.

Da in der Literatur der Vilsmeier-Reaktionen bisher nur wenig über Umsetzungen mit Propenyl- und Allyl-1,3-benzodioxolen berichtet wurde, befaßten wir uns mit Formylierungsversuchen dieser Verbindungstypen.

Reaktionen des Vilsmeier-Komplexes mit Propenyl-1,3-benzodioxolen

Bei maximal 50°C führt die Einwirkung des Vilsmeier-Komplexes auf Isosafrol (5-Propenyl-1,3-benzodioxol) nur zu (*E*)-2-Methyl-3-(3,4-methylenedioxyphenyl)acrolein³⁾. Ein kernformyliertes Produkt konnte nicht nachgewiesen werden. Um die Voraussetzungen einer Kernsubstitution und damit einer Bisformylierung zu verbessern, verwendeten wir die Styrole **1a** und **b**, von denen bekannt ist, daß ihr aromatischer Anteil, das 4,7- und das 4,5-Dimethoxy-1,3-benzodioxol, leicht mit *N*-Methylformanilid/Phosphoroxyltrichlorid formylierbar ist⁴⁾.

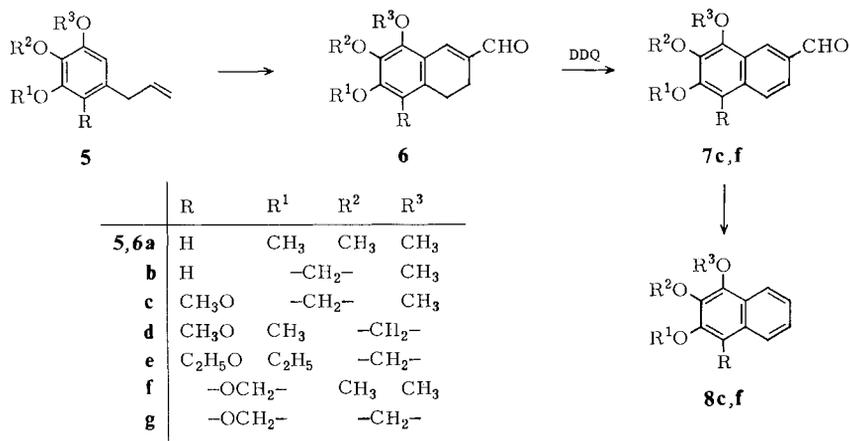
Die Behandlung von **1a** und **b** unterhalb von 50°C ergab wiederum nur die seitenformylierten Verbindungen **2a** und **b**. Erhitzen des Formylierungsansatzes auf 100°C führte zu den Dimethylammoniumsalzen **3a** und **b**, die durch Hydrolyse in die Indanone **4a** und **b** übergeführt werden konnten. Eine Kernformylierung fand auch unter diesen Bedingungen nicht statt.



Das Verhalten der „aktivierten“ Styrole **1a** und **b** wird verständlich, wenn man annimmt, daß der Primärangriff des Elektrophils an C-2 der Seitenkette erfolgt und daß das Primäraddukt den aromatischen Teil elektronisch und sterisch desaktiviert.

Reaktionen des Vilsmeier-Komplexes mit Allyl-1,3-benzodioxolen

Die Einwirkung des Vilsmeier-Komplexes auf Allylbenzole mit Elektronendonorfunktionen verlief sehr unterschiedlich. 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol und 5-Allyl-1,3-benzodioxol führen zu hochmolekularen Verbindungen³⁾. Aus der Umsetzung des 5-Allyl-1,2,3-trimethoxybenzols (**5a**) und des 6-Allyl-4-methoxy-1,3-benzodioxols (**5b**) resultierten bei Raumtemperatur Aldehyde, die als 3,4-Dihydro-2-naphthalincarbaldehyde **6a** und **b** identifiziert werden konnten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte zur Ausbeuteminderung.



Die Dehydrierung der Aldehyde **6c** und **f** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) und Palladium/Kohle führte zu den Naphthalincarbaldehyden **7c** und **f** bzw. zu ihren Decarbonylierungsprodukten **8c** und **f**.

Zum Konstitutionsbeweis wurden die Naphthaline **8c** und **f** auf unabhängigem Wege dargestellt (s. exp. Teil).

Der Mechanismus dieser Reaktion bedarf einer eingehenden Untersuchung. Formal findet hier eine Kern- und eine Seitenformylierung mit anschließender Aldol-Kondensation statt. Der Vorschlag einer 1,5-sigmatropen Wasserstoffwanderung mit anschließender Cyclisierung⁵⁾ erklärt nicht, warum z. B. 5-Allyl-1,2,3-trimethoxybenzol (**5a**) in den Aldehyd **6a** überführbar ist, während das den nucleophileren Aromatenteil besitzende 1-Allyl-2,3,4,5-tetramethoxybenzol unter den gleichen Reaktionsbedingungen unverändert zurückerhalten wird. Die Raumbanspruchung der Zwischenverbindung dürfte hier nicht entscheidend sein, denn das gleichfalls vier Sauerstoff-Funktionen besitzende Apiol (**5c**) ergibt wiederum in guter Ausbeute den 3,4-Dihydronaphthalincarbaldehyd **6c**.

Wir sind dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit dankbar.

Experimenteller Teil

Schmp.: Dr. Tottoli-Apparatur, nicht korrigiert. – IR: Leitz III G. – NMR: Varian T 60 und Varian EM 390, TMS interner Standard.

3-(4,7-Dimethoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)-2-methylacrylaldehyd (2a): Unter Feuchtigkeitsausschluß tropft man bei 0°C zu 25 g (Überschuß als Lösungsmittel) *N,N*-Dimethylformamid (DMF) 13.8 ml (150 mmol) POCl₃, rührt 2 h bei Raumtemp., tropft bei 0°C 11.1 g (50 mmol) 4,7-Dimethoxy-5-(1-propenyl)-1,3-benzodioxol (**1a**)⁴⁾ zu und rührt 80 h bei Raumtemp. Man gießt auf 300 g Eis, saugt ab, wäscht neutral, trocknet und kristallisiert aus *n*-Hexan um. 7.0 g (56%) farblose Kristalle, Schmp. 81°C. – IR (CHCl₃): 1680 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.07 (s, 3H, CH₃), 3.93 (s, 3H, OCH₃), 4.00 (s, 3H, OCH₃), 6.06 (s, 2H, OCH₂O), 6.74 (s, 1H, Ar-H), 7.48 (s, 1H, CH=), 9.42 (s, 1H, CHO).

3-(6,7-Dimethoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)-2-methylacrylaldehyd (2b): Darstellung wie bei **2a** aus 25 g DMF, 13.8 ml (150 mmol) POCl₃ und 11.1 g (50 mmol) 4,5-Dimethoxy-6-(1-propenyl)-1,3-benzodioxol (**1b**)⁴⁾. Aus Benzin (40–80°C) 5.7 g (46%) farblose Nadeln, Schmp. 65°C. – IR (CHCl₃): 1680 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.02 (s, 3H, CH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 5.98 (s, 2H, OCH₂O), 6.75 (s, 1H, Ar-H), 7.48 (s, 1H, CH=), 9.58 (s, 1H, CHO).

C₁₃H₁₄O₅ (250.3) Ber. C 62.39 H 5.64 **2a**: Gef. C 62.53 H 5.83

2b: Gef. C 62.23 H 5.58

5-Dimethylamino-4,8-dimethoxy-6-methyl-5H-indeno[5,6-d]-1,3-dioxol-hydrochlorid (3a): Man rührt den unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0°C aus 18.6 g DMF und 11.7 ml (127 mmol) POCl₃ dargestellten Komplex 20 min bei Raumtemp., tropft bei 0°C die Lösung von 9.4 g (42 mmol) **1a**)⁴⁾ in 20 ml DMF zu und erhitzt auf 100°C. Nach 3 h gießt man auf 400 g Eis, extrahiert mit Ether, macht die wäbr. Phase durch 2*N* NaOH alkalisch und extrahiert erneut mit Ether. Den etherischen Extrakt wäscht man neutral, trocknet über MgSO₄ und destilliert unter vermindertem Druck ab. Das Destillat (4.4 g, Sdp. 153–160°C/1.2 Torr) löst man in Ether und versetzt mit HCl-gesättigtem Ether. 3.8 g (29%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 149°C. – IR (KBr): 1630 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34–3.46 (m, 10H, CH₃ und HN(CH₃)₂), 3.93 (s, 3H, OCH₃), 4.01 (s, 3H, OCH₃), 4.56 (s, 1H, CH), 6.00 (s, 2H, OCH₂O), 6.61 (s, 1H, CH=).

8-Dimethylamino-4,5-dimethoxy-7-methyl-8H-indeno[4,5-d]-1,3-dioxol-hydrochlorid (3b): – Darstellung wie bei **3a** aus 22 ml DMF, 1.3 ml POCl₃ und 11.1 g **1b**)⁴⁾. 1.5 g (10%) farblose Kri-

stalle mit Zers.-P. 143 °C (aus Ethanol durch Fällung mit Ether). – IR (KBr): 1610 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.36 (s, 3H, CH₃), 2.47–3.50 (m, 7H, HN(CH₃)₂), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 4.03 (s, 3H, OCH₃), 4.73 (s, 1H, CH), 5.80–6.10 (d, 2H, OCH₂O), 6.66 (s, 1H, CH=).

C₁₅H₂₀ClNO₄ (313.8) Ber. C 57.42 H 6.42 N 4.46 **3a**: Gef. C 57.11 H 6.60 N 4.98

3b: Gef. C 57.09 H 6.61 N 4.92

6,7-Dihydro-4,8-dimethoxy-6-methyl-5H-indeno[5,6-d]-1,3-dioxol-5-on (4a): Man rührt eine Lösung von 10 g NaOH, 200 ml Ethanol/Wasser (1:1) und 3.13 g (10 mmol) **3a** 24 h bei Raumtemp., setzt 200 ml Wasser zu und extrahiert 3mal mit je 300 ml Ether. Die vereinigten etherischen Extrakte werden mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und zur Trockene eingengt. Den Rückstand kristallisiert man aus Cyclohexan um. 1.4 g (56%) farblose Kristalle, Schmp. 97 °C. – IR (KBr): 1700 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (d, 3H, CH₃), 2.26–3.17 (m, 3H, CH₂ und CH), 3.97 (s, 3H, OCH₃), 4.07 (s, 3H, OCH₃), 6.05 (s, 2H, OCH₂O).

6,7-Dihydro-4,5-dimethoxy-7-methyl-8H-indeno[4,5-d]-1,3-dioxol-8-on (4b): Darstellung analog **4a** aus 2 g NaOH, 40 ml Ethanol/Wasser (1:1) und 0.63 g (2.0 mmol) **3b**. 0.30 g (60%) farblose Kristalle, Schmp. 118 °C (Benzin 40–80 °C). – IR (KBr): 1700 (C=O), 1630 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (d, 3H, CH₃), 2.36–3.16 (m, 3H, CH₂ und CH), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 4.13 (s, 3H, OCH₃), 6.08 (2, 2H, OCH₂O).

C₁₃H₁₄O₅ (250.3) Ber. C 62.40 H 5.64 **4a**: Gef. C 62.67 H 5.65

4b: Gef. C 62.26 H 5.31

Darstellung der Verbindungen 6a–g: Unter Feuchtigkeitsausschluß versetzt man bei 0 °C 12.6 ml (134 mmol) POCl₃ und 10 ml Chlorbenzol mit 18.2 g (134 mmol) *N*-Methylformanilid, tropft 2 h später die Lösung von 44 mmol Allylverbindung **5a–g**⁴⁾ in 10 ml Chlorbenzol zu, rührt 80 h bei Raumtemp. und gießt auf 400 g Eis. Man extrahiert mehrmals mit Ether, wäscht die vereinigten Extrakte neutral, trocknet über MgSO₄ und kristallisiert den Destillationsrückstand um. Weitere Angaben enthalten die Tabellen 1 und 2.

4,9-Dimethoxynaphtho[2,3-d]-1,3-dioxol-6-carbaldehyd (7c): Man erhitzt ein Gemisch von 2.0 g (7.64 mmol) **6c**, 2.3 g (10 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) und 15 ml Toluol 24 h unter Rückfluß, filtriert, engt das Filtrat ein und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um. 1.3 g (65%) farblose Kristalle, Schmp. 154 °C. – IR (KBr): 1680 (C=O), 1650 und 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.09 (s, 3H, OCH₃), 4.16 (s, 3H, OCH₃), 6.06 (s, 2H, OCH₂O), 7.65–8.14 (m, 2H, Ar-H), 8.50 (d, 1H, Ar-H), 10.21 (s, 1H, CHO).

4,5-Dimethoxynaphtho[1,2-d]-1,3-dioxol-7-carbaldehyd (7f): Darstellung wie bei **7c** aus 2.62 g (10 mmol) **6f**, 2.3 g (10 mmol) DDQ und 20 ml Toluol. 1.7 g (65%) farblose Kristalle, Schmp. 128 °C. – IR (KBr): 1690 (C=O), 1640 und 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.95 (s, 3H, OCH₃), 4.15 (s, 3H, OCH₃), 6.16 (s, 2H, OCH₂O), 7.63–8.22 (m, 2H, Ar-H), 8.46 (d, 1H, Ar-H), 10.32 (s, 1H, CHO).

C₁₄H₁₂O₃ (260.3) Ber. C 64.61 H 4.65 **7c**: Gef. C 64.66 H 4.42

7f: Gef. C 64.71 H 4.62

3-(4,7-Dimethoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)acrylsäure: Man erhitzt ein Gemisch von 105 g (0.50 mol) Apialaldehyd⁴⁾, 340 ml über KOH dest. Pyridin, 10 ml Piperidin und 116 g (1.1 mol) Malonsäure 30 h unter Rückfluß, rührt anschließend in eine Mischung von 500 g Eis und 500 ml konz. Salzsäure, saugt ab, wäscht mit Wasser neutral und kristallisiert aus Ethanol um. 115 g (91%) farblose Kristalle, Schmp. 193 °C. – IR (KBr): 3120–2700 (CO₂H), 1670 (C=O), 1058 und 952 cm⁻¹ (OCH₃ und OCH₂O). – ¹H-NMR (CD₃SOCD₃): δ = 3.8 (s, 3H, OCH₃), 3.86 (s,

Tab. 1. Physikalische Daten und Elementaranalyse der Dihydronaphthalincarbaldehyde **6a** – **g**

	-carbaldehyd	Schmp. ^{a)} % Ausb.	Summen- formel (Molmasse)	Analyse		Thiosemi- carbazon Zers.-P.
				C	H	
6a	6,7,8-Trimethoxy- 3,4-dihydro-2- naphthalin-	83 °C 63	C ₁₄ H ₁₆ O ₄ (248.3)	Ber. 67.73 Gef. 67.59	6.50 6.63	220 °C
6b	4-Methoxy- 7,8-dihydro- naphtho[2,3- <i>d</i>]- 1,3-dioxol-6-	116 °C 33	C ₁₃ H ₁₂ O ₄ (232.2)	Ber. 67.24 Gef. 67.14	5.21 5.29	230 °C
6c	4,9-Dimethoxy- 7,8-dihydro- naphtho[2,3- <i>d</i>]- 1,3-dioxol-6-	169.5 °C 55	C ₁₄ H ₁₄ O ₅ (262.3)	Ber. 64.11 Gef. 63.91	5.38 5.31	229 °C
6d	4,5-Dimethoxy- 6,7-dihydro- naphtho[1,2- <i>d</i>]- 1,3-dioxol-8-	140 °C 37	C ₁₄ H ₁₄ O ₅ (262.3)	Gef. 64.39	5.42	226 °C
6e	4,5-Diethoxy- 6,7-dihydro- naphtho[1,2- <i>d</i>]- 1,3-dioxol-8-	105 °C 32	C ₁₆ H ₁₈ O ₅ (290.3)	Ber. 66.20 Gef. 66.34	6.25 6.21	211 °C
6f	4,5-Dimethoxy- 8,9-dihydro- naphtho[1,2- <i>d</i>]- 1,3-dioxol-7-	115 °C 49	C ₁₄ H ₁₄ O ₅ (262.3)	Gef. 64.09	5.51	248 °C
6g	9,10-Dihydro- naphtho[1,2- <i>d</i> : 3,4- <i>d'</i>]bis[1,3]- dioxol-8-	191 °C 52	C ₁₃ H ₁₀ O ₅ (246.2)	Ber. 63.42 Gef. 63.62	4.09 4.27	267 °C

^{a)} Die Verbindungen **6a** – **g** wurden aus Ethanol umkristallisiert. **6a**, **b**, **e** und **f** bilden farblose Nadeln. **6c**, **d** und **g** sind gelb.

3 H, OCH₃), 6.05 (s, 2H, OCH₂O), 6.93 (s, 6-H, Ar), olefin. AB-System: 6.4 (d, J_{trans} = 16 Hz) und 7.66 (d, J_{trans} = 16 Hz) (Ar – CH = CH – CO –).

C₁₂H₁₂O₆ (252.2) Ber. C 57.14 H 4.79 Gef. C 57.06 H 4.93

3-(4,7-Dimethoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)propionsäure: Man leitet in eine intensiv gerührte Suspension von 44 g (0.176 mol) der vorstehenden Acrylsäure, 500 ml Ethanol und 2 g Palladium/Kohle (5% Pd) zunächst N₂, dann bei 70 °C 8 – 10 h H₂ ein. Man filtriert unter N₂ und kristallisiert den Rückstand des Filtrats aus Aceton/Wasser (1:1) um. 42 g (95%) farblose Kristalle, Schmp. 78 °C. – IR (KBr): 1700 (C=O), 1070 und 930 cm⁻¹ (OCH₂O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.5 – 3.2 (m, 4H, CH₂), 3.8 (s, 3H, OCH₃), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 5.86 (s, 2H, OCH₂O), 6.3 (s, 1H, 6-H, Ar) 12.0 (1H, CO₂H).

C₁₂H₁₄O₆ (254.2) Ber. C 56.69 H 5.55 Gef. C 56.81 H 5.55

3-(4,7-Dimethoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)propionsäure-methylester: Man gibt in eine aus 31 g (0.30 mol) Nitrosomethylharnstoff und 500 ml Ether dargestellte Diazomethanlösung bei 0 °C portionsweise 42 g (0.165 mol) der vorstehenden Säure, rührt 8 h bei Raumtemp. und wäscht mit NaHCO₃-Lösung sowie mit Wasser neutral. 37.6 g (85%) farblose Kristalle, Schmp. 34 – 35 °C (aus Benzin 40 – 80 °C). Sdp. 144 – 145 °C/0.2 Torr. – IR (KBr): 1725 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-

Tab. 2. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **6a** – **g**

6a:	IR (CHCl_3): 1660 (C=O), 1630 und 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.36$ – 3.06 (m, 4H, CH_2), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 3.90 (s, 3H, OCH_3), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 6.53 (s, 1H, Ar-H), 7.56 (s, 1H, CH=), 9.60 (s, 1H, CHO).
6b:	IR (KBr): 1660 (C=O), 1630 und 1590 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3SOCD_3): $\delta = 2.15$ – 2.88 (m, 4H, CH_2), 4.04 (s, 3H, OCH_3), 6.04 (s, 2H, OCH_2O), 5.56 (s, 1H, Ar-H), 7.60 (s, 1H, CH=), 9.56 (s, 1H, CHO).
6c:	IR (KBr): 1660 (C=O), 1630 und 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3SOCD_3): $\delta = 2.4$ – 2.8 (m, 4H, CH_2), 3.9 (s, 3H, OCH_3), 4.0 (s, 3H, OCH_3), 6.1 (s, 2H, OCH_2O), 7.62 (s, 1H, Ar-H). – MS (70 eV): $m/e = 262$ (100%, M^+), 247 (21), 233 (15), 231 (33), 213 (31).
6d:	IR (KBr): 1660 (C=O), 1630 und 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.36$ – 2.70 (m, 4H, CH_2), 3.77 (s, 3H, OCH_3), 4.0 (s, 3H, OCH_3), 6.00 (s, 2H, OCH_2O), 7.35 (s, 1H, CH=), 9.62 (s, 1H, CHO).
6e:	IR (KBr): 1660 (C=O), 1620 und 1580 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (t, 3H, CH_3), 1.38 (t, 3H, CH_3), 2.28–2.92 (m, 4H, CH_2), 3.95 (q, 2H, CH_2), 4.34 (q, 2H, CH_2), 5.96 (s, 2H, OCH_2O), 7.33 (s, 1H, CH=), 9.39 (s, 1H, CHO).
6f:	IR (KBr): 1650 (C=O), 1620 und 1590 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.40$ – 2.70 (m, 4H, CH_2), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 4.00 (s, 3H, OCH_3), 6.00 (s, 2H, OCH_2O), 7.56 (s, 1H, CH=), 9.61 (s, 1H, CHO).
6g:	IR (KBr): 1660 (C=O), 1640 und 1580 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3SOCD_3): $\delta = 2.34$ – 2.70 (m, 4H, CH_2), 6.03 (s, 2H, OCH_2O), 7.44 (s, 1H, CH=), 9.60 (s, 1H, CHO).

NMR (CD_3SOCD_3): $\delta = 2.26$ – 3.0 (m, 4H, CH_2), 3.56 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.76 (s, 3H, OCH_3), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 5.83 (s, 2H, OCH_2O), 6.30 (s, 6-H, Ar).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (268.3) Ber. C 58.20 H 6.01 Gef. C 58.42 H 6.06

3-(4,7-Dimethoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)-1-propanol: Unter Feuchtigkeitsausschluß tropft man zu 2.7 g (70 mmol) LiAlH_4 und 250 ml Ether die Lösung von 40 g (149 mmol) des vorstehenden Methylesters in 200 ml Ether, erhitzt nach beendeter Zugabe 5 h unter Rückfluß und hydrolysiert unter Eiskühlung. Man löst das Aluminiumhydroxid in 2 N H_2SO_4 , extrahiert mehrmals mit Ether, wäscht die vereinigten Extrakte neutral, trocknet über MgSO_4 und destilliert. 33 g (92%) farbloses Öl, Sdp. 143–145°C/0.1 Torr, Schmp. 60–61°C (Ethanol). – IR (KBr): 3330 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.53$ – 2.0 (m, 2H, CH_2), 2.43–2.80 (m, 3H, OH), 3.43–3.75 (t, 2H, CH_2), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 5.9 (s, 2H, OCH_2O), 6.3 (s, 6-H, Ar).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (240.4) Ber. C 59.99 H 6.71 Gef. C 60.26 H 6.81

3-(4,7-Dimethoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)-1-propanol-p-tosylat: Unter Feuchtigkeitsausschluß versetzt man eine Lösung von 28 g (0.117 mol) des vorstehenden Alkohols und 37 g Pyridin bei 0–15°C mit einer Lösung von 38 g (0.200 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid und 150 ml absol. Toluol, rührt 1 h bei Raumtemp., gießt auf 300 g Eis und 50 ml konz. Salzsäure und extrahiert 3mal mit je 100 ml Toluol. Man wäscht die vereinigten Extrakte mit 10proz. NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser neutral und trocknet über MgSO_4 . Der ölige Destillationsrückstand (47.5 g, 74%) wird ungerneigt weiterumgesetzt.

4-(4,7-Dimethoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)butyronitril: Man versetzt eine Suspension von 35.6 g (97 mmol) des vorstehenden Tosylats in 80 ml Ethanol mit 9.7 g (0.15 mol) KCN, 15 g (0.15 mol) KHCO_3 und 15 ml H_2O , erhitzt 20 h unter Rückfluß, setzt nach dem Abkühlen 15 g K_2CO_3 zu und löst den Kolbeninhalt in möglichst wenig Wasser. Man extrahiert mehrmals mit Toluol, wäscht die vereinigten Extrakte neutral, trocknet über MgSO_4 und kristallisiert den allmählich er-

starrenden Rückstand aus Methanol um. 21 g (73%, bezogen auf 28 g des Propanols) farblose Kristalle, Schmp. 46°C. – IR (KBr): 2235 cm⁻¹ (CN). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.8–2.4 (m, 2H, CH₂), 2.53–2.9 (m, 2H, CH₂), 3.4–3.7 (t, 2H, CH₂), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 3.93 (s, 3H, OCH₃), 5.95 (s, 2H, OCH₂O), 6.3 (s, 6-H, Ar).

C₁₃H₁₅NO₄ (249.3) Ber. C 62.64 H 6.07 N 5.61 Gef. C 62.45 H 5.97 N 5.56

4-(4,7-Dimethoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)buttersäure: Man erhitzt eine Suspension von 34 g (0.136 mol) des Nitrils, 125 ml Ethylenglycol, 30 g (0.75 mol) NaOH und 125 ml Wasser 20 h unter Rückfluß, kühlt ab und extrahiert mehrmals mit Ether. Man säuert die wäßr. Phase vorsichtig mit 1 N H₂SO₄ an, extrahiert mehrmals mit Ether, wäscht die vereinigten Extrakte neutral und trocknet über MgSO₄. Den allmählich erstarrenden Destillationsrückstand kristallisiert man aus Cyclohexan um. 23 g (63%) farblose Kristalle, Schmp. 103°C. – IR (KBr): 3330–2765 (CO₂H), 1700 cm⁻¹ (CO₂H). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.66–2.2 (m, 2H, CH₂), 2.26–2.83 (m, 4H, CH₂), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 3.9 (s, 3H, OCH₃), 5.93 (s, 2H, OCH₂O), 6.3 (s, 6-H, Ar), 10.36 (1H, CO₂H).

C₁₃H₁₆O₆ (268.3) Ber. C 58.20 H 6.01 Gef. C 58.23 H 6.13

4-(4,7-Dimethoxy-1,3-benzodioxol-5-yl)butrylchlorid: Man versetzt unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 23 g (0.85 mol) der Säure und 70 ml absol. Toluol portionsweise mit 17.8 g (0.85 mol) PCl₅, rührt 2 h bei Raumtemp. und setzt ohne weitere Reinigung zum Tetralon um.

7,8-Dihydro-4,9-dimethoxynaphtho[2,3-d]-1,3-dioxol-5(6H)-on: Man tropft das rohe Säurechlorid unter Feuchtigkeitsausschluß in eine Lösung von 33 g (0.13 mol) SnCl₄ und 50 ml Toluol, rührt 2 h bei Raumtemp. und gießt auf 400 ml 5 N NaOH, der man 300 g Eis zugesetzt hat. Man extrahiert 4mal mit Toluol/Ether (1:1), wäscht die vereinigten Extrakte neutral und trocknet über MgSO₄. 11.5 g (54%) farblose Kristalle (Benzin 80–100°C), Schmp. 77°C, Sdp. 157°C/0.1 Torr. – IR (KBr): 1670 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.8–2.2 (m, 2H, CH₂), 2.33–2.6 (m, 2H, CH₂), 2.7–2.93 (m, 2H, CH₂), 3.93 (s, 6H, OCH₃), 5.95 (s, 2H, OCH₂O).

C₁₃H₁₄O₅ (250.2) Ber. C 62.40 H 5.64 Gef. C 62.54 H 5.81

5,6,7,8-Tetrahydro-4,9-dimethoxynaphtho[2,3-d]-1,3-dioxol-5-ol: Unter Feuchtigkeitsausschluß tropft man zu einer intensiv gerührten und schwach siedenden Suspension von 2.5 g (66 mmol) LiAlH₄ in 100 ml Ether die Lösung von 10 g (40 mmol) des vorstehenden Ketons in 250 ml Ether, erhitzt 2 h unter Rückfluß, kühlt auf 0°C und setzt tropfenweise 200 ml Wasser zu. Man löst das Aluminiumhydroxid in 1 N H₂SO₄, trennt die etherische Schicht ab und extrahiert die wäßr. Phase mehrmals mit Ether. Die vereinigten Etherextrakte werden neutral gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und destilliert. Den Rückstand kristallisiert man aus n-Hexan um. 9.4 g (93%) farblose Kristalle, Schmp. 48°C. – IR (KBr): 3400 cm⁻¹ (OH).

C₁₃H₁₆O₅ (252.3) Ber. C 61.90 H 6.39 Gef. C 61.87 H 6.34

4,9-Dimethoxynaphtho[2,3-d]-1,3-dioxol (8c)

a) Man erhitzt 9.4 g (37 mmol) des vorstehenden Alkohols und 2.5 g Palladium/Kohle (5% Pd) 30 h auf 220–240°C, nimmt in Ether auf, filtriert unter N₂ und reinigt durch Destillation und/oder Kristallisation aus n-Hexan. 5.8 g (67%).

b) 6.5 g (25 mmol) **6c** und 1.0 g Palladium/Kohle (5% Pd) werden 6 h auf 210°C Badtemp. erhitzt, man läßt abkühlen, extrahiert mit 200 ml Ether und arbeitet wie bei a) beschrieben auf. 4.2 g (72%) farblose Kristalle, Schmp. 56–57.5°C, Sdp. 152°C/0.7 Torr. – IR (KBr): 1052 und 965 cm⁻¹ (OCH₃ und OCH₂O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.06 (s, 6H, OCH₃), 5.99 (s, 2H, OCH₂O), 7.0–7.8 (m, 4H, Ar-H).

C₁₃H₁₂O₄ (232.2) Ber. C 67.23 H 5.21 Gef. C 67.19 H 5.11

4-Methoxy-1,2-naphthochinon: Eine Lösung von 4.0 g (172 mmol) Na in 220 ml absol. Methanol versetzt man mit 80 g (335 mmol) PbO₂, rührt unter äußerer Eiskühlung innerhalb von 10 min die Lösung von 13 g (81 mmol) 1,2-Naphthalindiol in 50 ml absol. Methanol zu und rührt weitere 10 min. Man filtriert durch einen Büchnertrichter in 60 ml 4.5 M Essigsäure, die durch ein Eisbad gekühlt wird. Das Chinon wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. 7.0 g (46%) gelbe Kristalle, Schmp. 188–189°C. – IR (KBr): 1685 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.03 (s, 3H, OCH₃), 5.96 (s, 1H, 3-H), 7.46–8.2 (m, 4H, Ar-H).

C₁₁H₈O₃ (188.2) Ber. C 70.20 H 4.29 Gef. C 70.09 H 4.35

5-Methoxynaphtho[1,2-d]-1,3-dioxol: Man schüttelt eine Suspension von 35 g (0.186 mol) des vorstehenden Naphthochinons in 100 ml Ether mit einer kalt gesättigten Natriumdithionit-Lösung bis zur völligen Entfärbung, wäscht die Etherphase mit Wasser, trocknet über MgSO₄ und destilliert ab. Den Destillationsrückstand löst man unter N₂ in 500 ml DMF, setzt 95 g (0.74 mol) Bromchlormethan, 101 g (0.74 mol) K₂CO₃ und 3 g Na₂S₂O₄ zu. Das intensiv gerührte Gemisch erhitzt man 48 h bei 125°C Badtemp., kühlt ab und gießt in 1500 ml Wasser. Man extrahiert mehrmals mit Ether, wäscht die vereinigten Extrakte neutral und trocknet über MgSO₄. Aus n-Hexan unter Zusatz von A-Kohle 31 g (83%) farblose Kristalle, Schmp. 75°C, Sdp. 112°C/0.3 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.94 (s, 3H, OCH₃), 6.08 (s, 2H, OCH₂O), 6.66 (s, 1H, Ar-H).

C₁₂H₁₀O₃ (202.2) Ber. C 71.28 H 4.99 Gef. C 71.40 H 5.17

4,5-Dimethoxynaphtho[1,2-d]-1,3-dioxol (**8f**)

a) Man versetzt unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit bei –20°C eine aus 0.91 g (130 mmol) Li, 9.6 g (70 mmol) n-Butylbromid und 50 ml Ether dargestellte n-Butyllithiumlösung mit 13 g (65 mmol) der vorstehenden 5-Methoxyverbindung, gelöst in 150 ml Ether, rührt 12 h bei Raumtemp. und tropft eine Lösung von 1.7 g (70 mmol) Mg und 9.6 g (70 mmol) n-Butylbromid in 100 ml Ether zu. Nach 1 h kühlt man auf –50°C, leitet vorsichtig O₂ ein, wobei die Temp. auf –20°C ansteigt, und arbeitet nach 1 stdg. Einleiten von O₂, vorsichtiger Zugabe von Wasser und Ansäuern durch 1 N H₂SO₄ auf. Den etherischen Extrakt wäscht man mit Wasser neutral, trocknet über MgSO₄ und destilliert ab. Den allmählich erstarrenden Destillationsrückstand löst man in 20 ml Aceton, setzt 5.2 g K₂CO₃ und 5.6 g Methyljodid zu, nimmt nach 24 h Einwirkung bei Raumtemp. den Destillationsrückstand in Ether auf, wäscht neutral und trocknet über MgSO₄. Ausb. 0.56 g (4%).

b) Ein Gemisch von 3.25 g (12.5 mmol) **6f** und 1.0 g Palladium/Kohle (5% Pd) wird 6 h auf 220°C Badtemp. erhitzt. Man arbeitet wie bei **8c** beschrieben auf. 2.1 g (72%) rotes Öl, Sdp. 132°C/0.4 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.9 (s, 3H, OCH₃), 4.03 (s, 3H, OCH₃), 6.03 (s, 2H, OCH₂O), 7.06–7.2 (m, 7-H, 8-H, Ar), 7.5–8.06 (m, 2H, Ar-H).

C₁₃H₁₂O₄ (232.2) Ber. C 67.23 H 5.21 Gef. C 67.30 H 5.30

Literatur

44. *Mittel.*: F. Dallacker, G. Reichrath und G. Schnackers, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 624 (1979).
- Teil der Dissertation Techn. Hochschule Aachen 1978.
- C. J. Schmidle und P. G. Barnett, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3209 (1956); F. Dallacker, K.-W. Glombitza und M. Lipp, Liebigs Ann. Chem. **643**, 67 (1961); D. T. Witiak, D. R. Williams und S. V. Kakodkar, J. Org. Chem. **39**, 1242 (1974).
- F. Dallacker, Chem. Ber. **102**, 2663 (1969).
- N. S. Narasimhan und T. Mukhopadhyay, Tetrahedron Lett. **1979**, 1341.