

Notiz zur Darstellung des Methylendioxybenzols*

(Kurze Mitteilung)

Von

F. Dallacker und R. BinsackAus dem Institut für Organische Chemie der Technischen
Hochschule Aachen

(Eingegangen am 7. März 1961)

Es wird die Gewinnung von Methylendioxybenzol durch
Decarbonylierung von Piperonal beschrieben.

Die Synthese des Methylendioxybenzols, eines wichtigen Ausgangsproduktes zur Herstellung einer Reihe von Substanzen, so z. B. der Verbindungen des Podophyllotoxins, war Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Versuche von *Perkin*¹, *Ghosh*² und *Mosettig*³, Brenzcatechin mit Methylenchlorid in Gegenwart halogenwasserstoffbindender Mittel zu veräthern, sowie die Verätherung mit Methylenjodid nach *Moureu*⁴ und *Sonn*⁵ führten in geringer Ausbeute zum Methylendioxybenzol. Wenn auch *Späth*⁶ durch Verwendung von Methylensulfat zur Methylenierung von Brenzcatechin mehr Erfolg beschieden war, so lieferte erst die Verätherung mit Chlormethylenbromid nach *Gensler*⁷ Methylendioxybenzol in 30—35proz. Ausbeute. Die Desaminierung des 3,4-Methylendioxybenzoldiazoniumsalzes⁸, das *Gensler*⁹ aus Piperonal über das Oxim, das Nitril, das Säureamid und das prim. Amin erhalten hatte, ergab über sämtliche Stufen eine 39proz. Ausbeute an gewünschter Substanz.

Die von *Eschinazi*¹⁰ entwickelte und von *Hawthorne*¹¹ ausgebaute Methode der Decarbonylierung von Aldehyden mittels Pd/Kohle ver-

* 9. Mitt. über Derivate des Methylendioxybenzols.

¹ *W. H. Perkin, R. Robinson und F. Thomas, J. Chem. Soc. [London] 95, 1979 (1909).*² *B. N. Ghosh, ebenda 107, 1597 (1915).*³ *E. Mosettig und L. Jovanović, Mh. Chem. 53/54, 427 (1929).*⁴ *C. Moureu, Bull. soc. chim. France [3] 15, 654 (1896).*⁵ *A. Sonn und F. Benirschke, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1733 (1921).*⁶ *E. Späth und R. Posega, ebenda 62, 1031 (1929).*⁷ *W. J. Gensler und C. M. Samour, J. Org. Chem. 18, 9 (1953).*⁸ *F. Mameli und E. Boi, Gazz. chim. ital. 36, II, 380 (1906).*⁹ *W. J. Gensler, C. M. Samour, S. Y. Wang und F. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1714 (1960).*¹⁰ *H. E. Eschinazi, Bull. soc. chim. France 1952, 967; H. E. Eschinazi und H. Pines, J. Org. Chm. 24, 1369 (1959).*¹¹ *J. O. Hawthorne und M. H. Wilt, ebenda 25, 2215 (1960).*

anlaßte uns, das Piperonal, dessen Decarboxylierungsprodukt das Methylendioxybenzol ist, unter den entsprechenden Bedingungen zu behandeln.

Auf diese Weise erhielten wir das Methylendioxybenzol, frei von Nebenprodukten, in 80—90proz. Ausbeute.

Experimenteller Teil

In einem Zweihalskolben, versehen mit einem CO₂-Einleitungsrohr, einem mit Raschig-Ringen gefüllten Zwischenstück (von ca. 10 cm Länge) und einem Destillationsaufsatz mit absteigendem Luftkühler und Vorstoß, der in einer 100 ccm-Vorlage mündet, erhitzt man, nachdem man aus der Apparatur durch CO₂ den Luftsauerstoff verdrängt hat, nach Zusatz von 0,5 g Palladiumkohle (10⁰/₀ Pd) 50 g Piperonal 1 Stde. auf 240° und eine weitere Stde. auf 250° Ölbadtemp. Das sich bei der Reaktion entwickelnde CO leitet man durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und erhitzt solange, bis kein CO mehr durch Verbrennen oder Auffangen nachweisbar ist (ca. 2 Stdn.). Nach Auswaschen des Reaktionskolbens und der Apparatur mit Äther, Abfiltrieren des Katalysators und Vereinigen mit dem Destillat erhält man nach Vertreiben des Äthers das Methylendioxybenzol vom Sdp. 173—175°, Sdp.₁₀ 57—58° als farbloses Öl in 80—90⁰/₀ Ausbeute. IR-Spektren^{7,12}.

¹² L. H. Briggs, L. D. Colebrook, H. M. Fales und W. C. Wildman, Anal. Chem. **29**, 904 (1957).

Zur Biosynthese pflanzlicher Stilbene, I. Mitt.:

Zur Biosynthese des Hydrangenols (Vorläufige Mitteilung)

Von

G. Billek und H. Kindl

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 14. März 1961)

Das Stilben Hydrangeasäure (I) und das Hydrangenol (II), ein 3,4-Dihydroisocumarin-derivat, sind Inhaltsstoffe¹ der Gattung *Hydrangea* der Familie der *Saxifragaceae*. Der wichtigste Vertreter dieser Gattung ist die Gartenhortensie (*Hydrangea opuloides*).

¹ Y. Asahina und J. Asano, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 429 (1930).