

2-DIMETHYLAMINO-BENZO-1.3-DIOXOLE DURCH CYCLISIERUNG VON  
DIMETHYL [(2-HYDROXY-PHENOXY)-METHYLEN]-IMONIUMCHLORIDEN

Günter Ege und Hans Otto Frey

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

D 6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

(Received in Germany 1 September 1972; received in UK for publication 8 September 1972)

Von in 2-Stellung substituierten Benzo-1.3-dioxolen, die im Prinzip einer  $\alpha$ -Eliminierung fähig sind, sind bisher nur wenige Vertreter bekannt <sup>1)</sup>. Wir beschreiben die Darstellung von 2-Dimethylamino-benzo-1.3-dioxolen 4, die sich mit Methyljodid in hohen Ausbeuten in die quartären Ammoniumsalze 5 überführen lassen <sup>2)</sup>.

Die Brenzkatechine 1 reagieren mit Dimethylformamidchlorid <sup>3)</sup> in Methylenchlorid bei Rückflußtemperatur zu den Dimethyl[(2-hydroxy-phenoxy)-methylene]-imoniumchloriden 3 (Weg a). Über die Ausbeuten und Schmelzpunkte der Verbindungen 3 geben die Tabellen 1 und 2 Auskunft <sup>4)</sup>.

Tabelle 1. Ausbeuten in Prozent an 3, 4 und 5.

% Ausb.	a	b	c
<u>3</u>	50	88 a)	92
<u>4</u> Weg a	79	57	22 b)
Weg b	69	55	20 b)
<u>5</u> J <sup>-</sup>	96	88	86
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	28	45	38

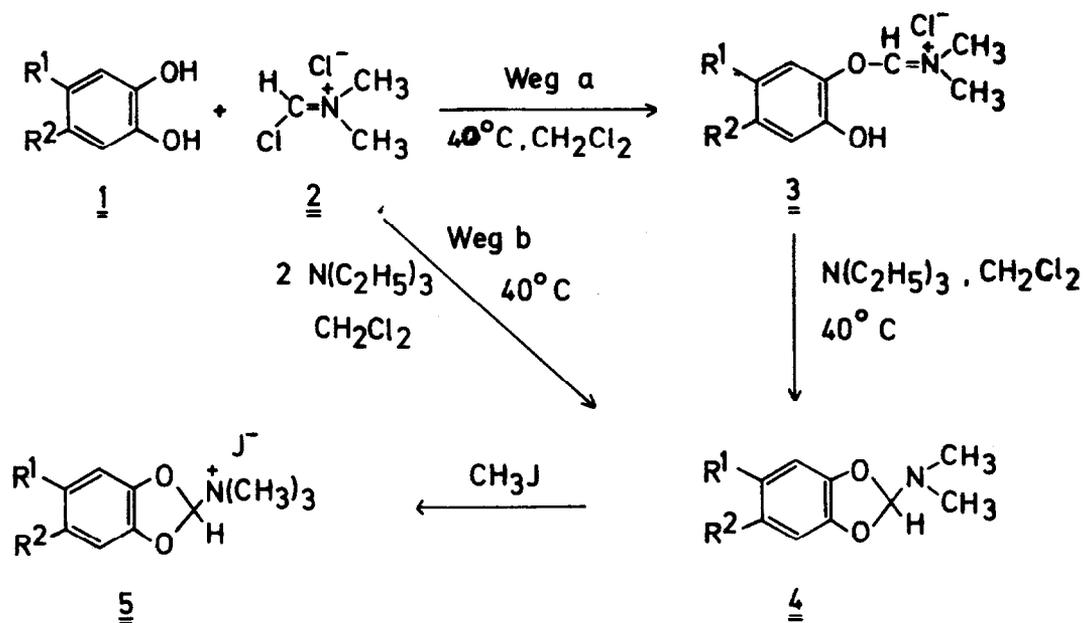
a) Stellung des Chlors in 4- oder 5- Position in 3b unbestimmt.

b) Zersetzt sich beim Destillieren.

Tabelle 2. Schmelzpunkte <sup>a)</sup> bzw. Siedepunkte von 3, 4 und 5.

	a	b	c
<u>3</u> Fp (°C)	150	147 <sup>b)</sup>	196
<u>4</u> Kp (°C/Torr)	61/0.5	90/1.5	99/0.7
<u>5</u> Fp (°C) J <sup>-</sup>	169	159	172
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	146	174	196

a) Im abgeschmolzenen Röhrchen.

b) Stellung des Chlors in 4- oder 5- Position von 3b unbestimmt.

	a	b	c
R <sup>1</sup>	H	Cl	Cl
R <sup>2</sup>	H	H	Cl

Die Struktur der Imoniumsalze 3 folgt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit getrennten Signalen für die diastereotopen <sup>5)</sup> Methylgruppen, die jeweils durch Kopplung mit dem benachbarten Methinproton mit einer Kopplungskonstanten J = 1 Hz zum

Dublett aufgespalten sind (3a in DMSO- $d_6$ :  $\delta$  3.42 (d,  $\text{CH}_3$ ), 3.52 (d,  $\text{CH}_3$ ),  $J = 1$  Hz, 9.42 (m,  $\text{HC}=\overset{\text{R}}{\text{N}}$ ). Durch Einstrahlen der Methinfrequenz (bei 3a 848 Hz, entspricht bei 90 MHz dem Signal bei 9.42 ppm) wandeln sich die Methyl-dubletts in Singulett um. Die äußerst leicht hydrolysierbaren Imoniumsalze 3 können mit Triäthylamin in Methylenchlorid bei Rückflußtemperatur in die cyclischen Benzo-1.3-dioxole 4 überführt werden (Ausbeuten und Siedepunkte Tabelle 1 und 2) <sup>6)</sup>.

Leichter als aliphatische Dimethylformamidacetale <sup>7)</sup> hydrolysiert 4 mit Spuren von Feuchtigkeit zu den entsprechenden Brenzkatechinen und Dimethylformamid. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4 geben die Methylgruppen ein scharfes Signal infolge ihrer Äquivalenz in der cyclischen Struktur 4 ( $^1\text{H-NMR}$  von 4a in  $\text{CCl}_4$ : 2.4  $\delta$  (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 6.5 (s, CH), 6.7 (4 arom. H)).

Während sich aus aliphatischen 1.2-Glycolen mit Dimethylformamidalkylacetalen cyclische Amidacetale gewinnen lassen <sup>7,8)</sup>, bilden sich mit Brenzkatechin lediglich Brenzkatechinmonoalkyläther und nicht 4a <sup>9)</sup>.

Bezüglich der Methylierungsprodukte 5 von 4 siehe Tabelle 2.

Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit und der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein, für Chemikalien.

#### Literatur

1. a) 2-Chlor-benzo-1.3-dioxol ist instabil. Auf seine Existenz konnte nur indirekt geschlossen werden, vgl. H.Groß und J.Rusche, Chem.Ber. 99, 2625 (1966). Dagegen sind im Kern carbmethoxy- und chlor-substituierte 2-Chlor-benzo-1.3-dioxole zugänglich, vgl. H.Groß und B.Costisella, Liebigs Ann.Chem. 720, 146 (1968); M Arai, Bull.chem.Soc.Japan 35, 1272 (1962).
- b) Zur Darstellung, Pyrolyse und Photolyse des Natriumsalzes des Kohlensäure-o-phenylenester-tosylhydrazons vgl. G.Jooss, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1966; G.Ege, Vortrag auf der Chemiedozententagung in Karlsruhe, 27.3.1969.

2. Bisher wurden N-Alkylierungen von Amidacetalen nur bei bicyclischen Verbindungen beschrieben, s. R.Feinauer, *Synthesis* 1971, 16. Zur Darstellung aliphatischer Dialkoxymethylammoniumsalze aus Dialkylammonium-tetrafluorboraten und tertiären Aminen siehe S.Kabuß und W.Tritschler, *Synthesis* 1971, 312.
3. H.H.Bosshard, R.Mary, M.Schmid und H.Zollinger, *Helv.Chim.Acta* 42, 1653 (1959).
4. Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen, wie sie von Viehe und Janousek bei der Darstellung von Imoniumsalzen aus Dichlormethyldimethylammoniumchlorid angewandt wurden, vgl. H.G.Viehe und Z.Janousek, *Angew.Chem.* 83, 614 (1971); *Angew.Chem.internat.Edit.* 10, 573 (1971).
5. K.Mislow und M.Raban, *Topics in Stereochemistry*, N.L.Allinger und E.L.Elief (Herausgeber), Bd.1, S.1, Interscience, New York 1967; vgl. auch G.Ege, *Naturwissenschaften* 58, 247 (1971).
6. Die Darstellung von 4 gelingt auch direkt aus den Brenzkatechinen 1 und Dimethylformamidchlorid 2 bei 40 °C in Methylenchlorid in Gegenwart von Triäthylamin; Ausbeuten unter Weg b in Tabelle 1.
7. H.Meerwein, W.Florian, N.Schön und G.Stopp, *Liebigs Ann.Chem.* 641, 1 (1961).
8. H.Neumann, *Chimia (Aarau)*, 23, 167 (1969); F.W.Eastwood, K.J.Harrington, J.S.Josan und J.L.Pura, *Tetrahedron Letters [London]* 1970, 5223.
9. H.O.Frey, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1972.