

# Eine einfache Darstellung von 2,3-Methylenedioxybenzaldehyd

Jan Smidrkal & Jan Trojáněk

Zeitschrift für Chemie 13(6), 214 (1973)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Synthese einiger Alkaloide benötigten wir größere Mengen des 2,3-Methylenedioxybenzaldehyds. Diese Verbindung wurde zum erstenmal von *Perkin, jr.* und *Trikojus* [1] durch Reduktion des 2,3-Methylenedioxybenzonnitrils nach *Stephen*, welches aus 2,3-Dihydroxybenzoesäure über 2,3-Methylenedioxybenzoesäure, deren Chlorid und Amid erhalten wurde, dargestellt. Eine verbesserte, um zwei Stufen kürzere Methode wurde in letzter Zeit von *Sainsbury, Dyke* u. *Moon* [2] beschrieben. Die Verbesserung besteht im wesentlichen darin, daß man das 2,3-Methylenedioxybenzoesäurechlorid nach *Rosemund* zu dem entsprechenden Aldehyd reduziert. Die Gesamtausbeute, die nur etwa 20% erreicht, läßt sich um etwa 10% steigern, wenn man zur Methylenierung anstatt Dijodmethan und 2,3-Dihydroxybenzoesäure den Ester und Chlorbrommethan verwendet [3].

Uns ist es gelungen, den 2,3-Methylenedioxybenzaldehyd direkt aus dem entsprechenden Dihydroxybenzaldehyd darzustellen und somit den Nachteil aller erwähnten Methoden, den großen Zeitaufwand, zu beseitigen. Als Ausgangsmaterial wählten wir das leicht zugängliche Nebenprodukt der Äthylvanillinproduktion, den 2-Hydroxy-3-äthoxybenzaldehyd [4], welcher sich ebenso leicht wie das o-Vanillin durch azeotropische Bromwasserstoffsäure in Eisessig unter Rückfluß [5] entalkylieren läßt. Der erhaltene 2,3-Dihydroxybenzaldehyd konnte mit Dibrommethan in Dimethylformamid in Gegenwart von Kupfer(II)-oxid nach der Methode von *Tomita* und *Aoyagi* [6] zu dem gewünschten 2,3-Methylenedioxybenzaldehyd ohne Schwierigkeiten umgesetzt werden. Die Gesamtausbeuten betragen über 40%, wovon bei der Methylenierung sogar eine Ausbeute von über 80% erzielt wird.

## Experimentelles

### 2,3-Dihydroxybenzaldehyd [5]

Zu einer Lösung von 250 g (1,5 mol) 2-Hydroxy-3-äthoxybenzaldehyd (Schmp. 62–65 °C, gaschromatogr. 98%) in 690 ml Eisessig werden bei 140 °C (Badtemperatur) im Laufe von 90 Min. 267 ml (2,3 mol) azeotropische Bromwasserstoffsäure zugetropft; das gebildete Äthylbromid wurde über eine kurze Kolonne kontinuierlich abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird nach 30 Min. auf 140 °C erwärmt, danach abgekühlt und einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Die in Stickstoffatmosphäre redestillierte Fraktion mit dem Sdp. 120–125 °C/9 mmHg wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt; Schmp. 105–107 °C. Ausbeute 105 g (50,7% d.Th.).

### 2,3-Methylenedioxybenzaldehyd

Ein Gemisch von 69 g (0,5 mol) 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 208 g (1,5 mol) wasserfreiem Kaliumcarbonat, 2,3 g (0,029 mol) Kupfer(II)-oxid und 261 g (1,5 mol) Dibrommethan in 1110 ml frisch destilliertem Dimethylformamid läßt man unter intensivem Rühren 7 Stdn. sieden. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum zur Trockne abgedampft und nach Zugabe von 700 ml Eiswasser fünfmal mit je 200 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit 5%iger Kalilauge und Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde der Äther abgetrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert. Es wurde eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 129–129,5 °C/11 mmHg, die kristallin erstarrte (Schmp. 32–33 °C), erhalten; Ausbeute 61,1 g (81,5% d.Th.).

## Literatur

- [1] *Perkin jr., W. H.*, u. *V. M. Trikojus*: J. chem. Soc. [London] 1926, 2925
- [2] *Sainsbury, M.*, *Dyke, S. F.*, u. *B. J. Moon*: J. chem. Soc. [London] (C) 1970, 1797
- [3] *Dallacker, F.*, *Thiemann, E.*, u. *P. Uddrich*: Chem. Ber. 104, 2347 (1971)
- [4] *Davies, W.*: J. chem. Soc. [London] 123, 1575 (1923)
- [5] *von Pauly, H.*, *Schübel, C.*, u. *K. Lockemann*: Liebigs Ann. Chem. 383, 312 (1911)
- [6] *Tomita, M.*, u. *Y. Aoyagi*: Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] 16, 523 (1968)