

Notiz zur Darstellung von o-Diacetylbenzol

Acyllderivate cyclischer Verbindungen, 22. Mitt.¹

Von

R. Riemschneider, K. Nolde und K. Hennig

Aus dem Zentralinstitut für Biochemie und Biophysik
der Freien Universität Berlin²

(Eingegangen am 1. Februar 1973)

*Note on the Preparation of o-Diacetylbenzene. Acyl Derivatives of
Cyclic Compounds, XXII.*

Detailed directions for the preparation in large amounts of o-diacetylbenzene (I) and the intermediate products 1-methyl-4-chlormethylnaphthalene and 1,4-dimethylnaphthalene are given.

Nachdem wir vor einigen Jahren gezeigt hatten^{3c}, daß der einfachste Weg zur präparativen Darstellung von o-Diacetylbenzol (I) in der Oxydation von 1,4-Dimethylnaphthalin (II) mit CrO₃ in Essigsäure besteht, sei im folgenden eine *Arbeitsvorschrift* bekanntgegeben, die es ermöglicht, in *einem* Ansatz aus 64 g II 20 g kristallisiertes I zu erhalten. Um durch Oxydation von o-Äthylacetophenon (III) eine entsprechende Menge I zu gewinnen, müssen 7—8 der früher beschriebenen^{3d} Ansätze durchgeführt werden; dabei ist zu berücksichtigen, daß III wesentlich schwieriger zugänglich ist als II. Auch die Herstellung von II durch Chlor-methylierung von 1-Methyl-naphthalin zu 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin (IV) und dessen Reduktion zu II mit Zinkstaub in Eisessig konnte verbessert werden.

Im Zuge der Versuche zur Gewinnung von I wurde auch die Bleitetraacetat-Oxydation von II in Eisessig studiert: An Stelle von I erhielten wir 1-Methyl-4-acetoxymethyl-naphthalin (V), das auch als Nebenprodukt bei der Reduktion von IV entsteht, vor allem, wenn das Reaktionsgemisch über 50° erreicht. Es sei erwähnt, daß IV starke Hautreizungen verursachen kann, besonders in ätherischer Lösung. Auch bei der Aufarbeitung der Ansätze der II-Oxydationen sollte man Handschuhe tragen, um Blauviolett-färbungen der Hände durch I zu vermeiden; besonders intensiv färben ätherische I-Lösungen.

Experimenteller Teil

Herstellung von o-Diacetylbenzol (I)

a) Chlormethylierung von 1-Methyl-naphthalin

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer werden 78 g Paraformaldehyd (2,6 Mol) in 180 ml Eisessig und 248 ml konz. HCl unter Rühren bei 40° (Wasserbad) gelöst. Anschließend werden 192 g frisch destill. 1-Methylnaphthalin (Sdp._{760} 244,6°, Sdp._{12-13} 117—120 °C, n_D^{14} 1,6212) und 114 g sirupöse Phosphorsäure (Dichte 1,73—1,75) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird etwa 5 Stdn. bei 80—85° gerührt (Braunviolettffärbung), nach dem Abkühlen auf Raumtemp. mit 800 ml Wasser und 300 ml gesätt. NaCl-Lösung versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten äther. Lösungen werden mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird bei Normaldruck abgezogen, die letzten Reste im Vak. Der dunkelbraune viskose Rückstand wird bei 148—152°/3 Torr destilliert. Das farblose 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin (IV) erstarrt in der Vorlage sofort; Schmp. 52°, Ausb. 60—65%.

b) Reduktion des 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalins (IV)

In einem 2-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und CaCl_2 -Rohr werden in 700 ml Eisessig unter Rühren bei Zimmertemp. 55 g IV gelöst. Zur Lösung werden portionsweise 100 g Zinkpulver p. a. hinzugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch bis auf 50° erwärmen kann. Nach etwa 2 Stdn. hat es sich wieder auf Zimmertemp. abgekühlt und wird im N_2 -Strom scharf vom Zink abgesaugt. Die schwach gelbe Lösung wird dann unter Eiszugabe mit einer Lösung von 140 g NaOH in 1000 ml Wasser versetzt, wobei starke Neutralisationswärme auftritt; beim Abkühlen setzt sich auf der noch schwach sauren Lösung eine ölige Schicht ab, die mit Äther extrahiert wird; anschließend wird die äther. Phase mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und das verbleibende gelbe Öl destilliert; bei 95—98°/1—2 Torr geht 1,4-Dimethyl-naphthalin (II) über. Es wird gaschromatographisch und durch Messung des Brechungsindex auf seine Reinheit untersucht und gegebenenfalls noch einmal destilliert: Sdp._{751} 262—264°; Sdp._{40} 145°; Sdp._6 110°, n_D^{28} 1,61052, n_D^{16} 1,61567; Ausbeuten zwischen 80 und 85% d. Th.

c) CrO_3 -Oxydation von 1,4-Dimethyl-naphthalin (II)

In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden in 1000 ml 90proz. Essigsäure 64 g frisch destill. II gelöst. Man erwärmt unter Rühren auf 50—52° und tropft innerhalb von 5 Stdn. eine Lösung von 160 g CrO_3 in 500 ml 80proz. Essigsäure (kalt angesetzt) zu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch weitere 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Zur Reduktion des überschüss. CrO_3 werden 25—30 ml Methanol hinzugegeben. Aus dem dunkelgrünen Reaktionsgemisch wird die Essigsäure im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der zähe braune Rückstand in 400 ml Wasser durch Schütteln aufgenommen. Um das entstandene o-Diacetylbenzol möglichst quantitativ aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, wird das Gemisch mit etwa 750 ml Äther 20 Stdn. im Perforator extrahiert. Die äther. Lösung wird im Scheidetrichter mit

NaHCO₃-Lösung neutralisiert und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen des Äthers über wasserfr. Na₂SO₄ wird der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand zweimal destilliert. Sdp.₂ 110°. Die Lösung des gelben Rohöls scheidet, in Äther gelöst, bei — 30° kristallisiertes o-Diacetylbenzol (I) aus. Die Substanz kann mit Aktivkohle gereinigt werden: I, weiße Nadeln, Schmp. 40°; Ausb. um 30%.

1-Methyl-4-acetoxymethyl-naphthalin (V)

a) Zu 11 g Bleitetraacetat in 150 ml absol. Eisessig wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 4 g 1,4-Dimethylnaphthalin (II) in 50 ml Eisessig getropft, dann eine Stde. zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung gingen bei 14 mm zwischen 183 und 184° 2,5 g eines farblosen Öls über, das in der Kälte erstarrte; Schmp. 39° (V) (aus Petroläther).

b) Eine Lösung von 6 g 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin (IV) in 200 ml Eisessig wurde unter Rühren in der Siedehitze mit 25 g Zinkstaub versetzt. Nach 1stdg. Kühlen unter Rückfluß wurde nach Filtrieren wie üblich aufgearbeitet: 2,8 g V, Sdp.₁₄ 183—184°, Schmp. (aus Petroläther) 39°.

Literatur

¹ 21. Mitt.: *R. Riemschneider* und *P. Claus*, Mh. Chem. **93**, 844 (1962).

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, D-1000 Berlin 19, Postfach 136.

³ a) *R. Riemschneider* und *B. Diedrich*, Naturwiss. **47**, 279 (1960), Ann. Chem. **646**, 18 (1961); b) *R. Riemschneider* und *J. Wierer*, Z. analyt. Chem. **193**, 186 (1963); c) *R. Riemschneider* und *S. Foerster*, Mh. Chem. **93**, 616 (1962); d) *R. Riemschneider* und *H. G. Kassahn*, Mh. Chem. **90**, 89 (1959).