

Darstellung von o-Diacetylbenzol durch Diels-Alder-Reaktion

By Eturô MAEKAWA

(Eingegangen am 1. August, 1959)

o-Diacetylbenzole sind nicht nur als Ausgangsprodukte der Naphthochinonsynthese¹⁾ von präparativer Bedeutung, sondern bilden auch wegen ihrer intensiven Farbreaktion mit Aminosäuren^{2,3)} und auch mit primären Aminen^{4,5)} sehr interessante Verbindungen. Die Farbreaktion von *o*-Diacetylbenzolen ist so stark, daß man mit

ihnen z. B. 20~50 γ Aminosäuren²⁾ oder 1 γ aromatische primäre Amine⁴⁾ auf Papierchromatogrammen einwandfrei nachweisen kann. Sie lassen sich darstellen aus *o-n*-Alkylacetylbenzolen durch Oxydation mit Permanganat^{1,2)} oder aus 3-Alkylphthaliden durch Umsetzung mit Alkylmagnesiumhalogeniden und durch direkte Oxydation

1) F. Weygand, H. Weber und E. Maekawa, *Chem. Ber.*, **90**, 1879 (1957).

2) R. Riemenschneider und C. Weygand, *Monatsh. Chem.*, **86**, 201 (1955).

3) W. Winkler, *Chem. Ber.*, **81**, 256 (1948).

4) F. Weygand, H. Weber und G. Eberhard, *Angew. Chem.*, **66**, 680 (1954).

5) F. Weygand, H. Weber, E. Maekawa und G. Eberhard, *Chem. Ber.*, **89**, 1994 (1956).

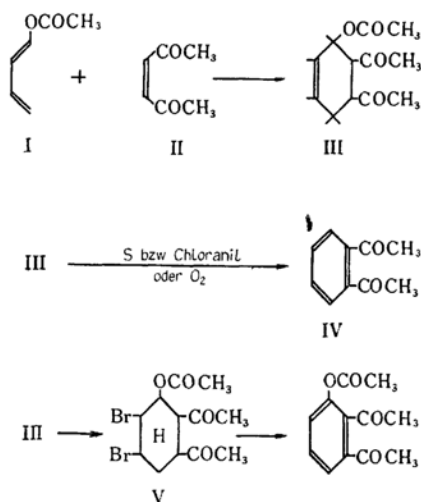
des gebildeten Magnesiumsalzes der 1-Oxy-1.3-dialkylphthalane mit Permanganat¹⁾. Obgleich die Darstellung von *o*-Diacetylbenzolen stark verbessert wurde^{4,5)}, geht sie noch immer in ziemlich schlechter Ausbeute vor sich. Außerdem sind die Oxydationsbedingungen bei der ersten Methode so stark, daß diese auf die Ausgangsprodukte mit leicht oxydierbaren Substituenten schwer anwendbar ist. Das zweite Verfahren wird unter milderen Bedingungen durchgeführt, liefert aber nur unreine Produkte.

Wie von F. Weygand u. a. berichtet wurde¹⁾, aromatisiert das Addukt aus 1-Acetoxybutadien-(1.3)⁶⁾ und 2.3-Dimethoxy-*p*-benzoquinon in siedendem Alkohol automatisch unter Abspaltung von Essigsäure und Wasserstoff zu 2.3-Dimethoxynaphthochinon-(1.4). Diese Tatsache erweckte die Hoffnung, *o*-Diacetylbenzol aus 1-Acetoxybutadien-(1.3) und α,β -Diacetyläthylen^{7,8)} durch Diensynthese herstellen zu können. 1-Acetoxybutadien-(1.3) und α,β -Diacetyläthylen geben beim Kochen der alkoholischen Lösung in guter Ausbeute des Addukts, 3-Acetoxy-1.2.3.6-tetrahydro-1.2-diacetylbenzol, das gegen Erwärmen stabil und bei 15 Torr ohne Zersetzung destillierbar ist.

Erhitzt man das Addukt mit Schwefel auf etwa 180°C, so wird zuerst Schwefelwasserstoff- und später Essigsäureentwicklung deutlich bemerkt. *o*-Diacetylbenzol müßte also in zwei Stufen entstanden sein. Aus dem Reaktionsgemisch wird eine schwach gelbe, klebrige Flüssigkeit mit demselben Siedepunkt wie *o*-Diacetylbenzol herausdestilliert. Diese Flüssigkeit, deren Elementaranalyse mit den für *o*-Diacetylbenzol berechneten gut übereinstimmt, zeigt sehr intensive violette Farbreaktion mit Anilin in essigsaurer Lösung in der Kälte und gibt ein Disemicarbazon, das beim Mischschmelzpunkt mit dem reinen *o*-Diacetylbenzol⁵⁾ keine Depression zeigt. Obgleich weitere Reinigung dieser Flüssigkeit sehr schwierig war, kristallisierte sie bei längerem Stehen im Eisschrank—etwa über ein Jahr—zum Teil in schönen Nadeln, die nach einer Umkristallisation aus Petroläther einen Schmelzpunkt von 37°C zeigten⁹⁾. Auch beim Erhitzen des Adduktes in der Luft unter normalem Druck bildete sich *o*-Diacetylbenzol, das

als Disemicarbazon identifiziert werden konnte.

Chloranil und dessen Homologe werden oft als Aromatisierungsmittel empfohlen^{10,11)}. Wenn man das Addukt, 3-Acetoxy-1.2.3.6-tetrahydro-1.2-diacetylbenzol mit zwei molekularer Menge Chloranil in Xylol erhitzt, wird Essigsäureentwicklung beobachtet. Obwohl das Produkt auch starke Farbreaktion mit Anilin in essigsaurer Lösung zeigte und das erwartete *o*-Diacetylbenzol als Disemicarbazon identifiziert werden konnte, ließ es sich noch nicht genügend reinigen. Andere Versuche, z. B. Erwärmen mit Natriumhydrogencarbonat oder mit Selendioxyd, zerstörten die Substanz mehr oder weniger.



Ein Versuch zur Bromierung des Adduktes in der Allylstelle mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff führte nur zur Harzbildung. Während sich beim Versetzen des Adduktes mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff ein Harz unter Entwicklung des Bromwasserstoffs bildete—das Reaktionsgemisch zeigte jedoch mit Anilin violette Farbreaktion—wurde durch Versetzen mit Brom unter Zusatz von Pyridin eine kristallinische Dibromverbindung erhalten, die beim Aromatisieren unter Abspalten von Bromwasserstoff 3-Acetoxy-1.2-diacetylbenzol ergeben könne. Das aus der Dibromverbindung durch Erhitzen mit Pyridin hergestellte Produkt zeigte mit Anilin eine violette Farbreaktion und scheint nach Elementaranalyse ein noch unreines Präparat von 3-Acetoxy-1.2-diacetylbenzol zu sein.

6) A. Wacker, Ges. f. Elektrochem. Ind. GmbH., Engl. Pat., 493,196; *Chem. Zentr.*, 1939, I, 796.

7) G. O. Schenk, *Ber.*, 77, 661 (1944).

8) K. F. Armstrong und P. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1650.

9) Vgl. die zu 3) angegebene Literatur, Fp. 38°C.

10) E. A. Braude, A. G. Brook und R. R. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3569.

11) U. Eisner und R. R. Linstead, ebenda, 1955, 3753.

Bemerkenswert ist, daß das Addukt selbst mit Anilin in essigsaurer Lösung beim Kochen eine intensive rote Farbreaktion zeigt. In der Kälte gibt es in verdünnter Essigsäure nach längerem Stehen mit Anilin eine rote Färbung, die sehr langsam in violette übergeht. Unter Erhitzen der Mischung findet die Veränderung der Farbe viel schneller statt als in der Kälte. Sowohl verschiedene Amine als auch Aminosäuren, die mit *o*-Diacetylbenzol eine violette Farbreaktion zeigen⁵⁾, reagierten auch mit dem Addukt zuerst unter einer Rotfärbung: die Farbe wurde beim Stehen langsam tiefer. Mit diesem Addukt konnten 10^{-4} bis 10^{-5} g primäre Amine auf Papierchromatogramme nachgewiesen werden. Zwar ist die Grenze des Nachweises praktisch gleicher Ordnung wie beim Nachweis mit *o*-Diacetylbenzol, es besteht aber der Nachteil des Adduktes als Nachweisreagens darin, daß für die Färbung längere Zeit benötigt wird. Der Nachteil ist jedoch nicht sehr entscheidend, weil das Addukt als *o*-Diacetylbenzol viel leichter und auch in viel größerem Maßstab hergestellt werden kann.

α,β -Diacetyläthylen ergab Diels-Alder-Addukte weder mit Furan noch mit 2,3-Dimethoxybutadien-(1,3), soweit versucht wurde.

Beschreibung der Versuche

1. α,β -Diacetyläthylen (I)^{7,8)}.—Fp. 75.5~76.5°C (Lit.⁸⁾ 75.5~76.5°C) (aus Petroläther schwach gelbe Nadeln).

2. 1-Acetoxybutadien-(1,3)(II)⁶⁾.—Kp.₃₀ 51~52°C.

3. 3-Acetoxy-1.2.3.6-tetrahydro-1.2-diacetylbenzol (III).—40 g I wurden in 300 ccm Äthanol mit 50 g II 24 Std. am Rückfluß in Abwesenheit von Feuchtigkeit gekocht, das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand im Vakuum zweimal fraktioniert, Kp.₁₂ 156~159°C, Ausbeute 65 g (82%).

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.2)

Ber. C 64.27 H 7.19

Gef. C 65.50 H 7.43

Diese Verbindung zeigt mit Anilin in essigsaurer Lösung in der Kälte eine rote Farbreaktion. Die Farbe wird langsam violett.

4. Versuch zur Aromatisierung von III zu *o*-Diacetylbenzol (IV).—(a) Mit Schwefel 25 g III wurden 5 Std. mit 3.5 g Schwefel bei 100 Torr auf 160~180°C erhitzt, wobei rege Schwefelwasserstoff- und Essigsäureentwicklung beobachtet wurden. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches im Hochvakuum gingen 18 g schwach gelbes Öl bei 105°C und 0.05 Torr über.

$C_{10}H_{10}O_2$ (152.2) (*o*-Diacetylbenzol)

Ber. C 73.92 H 6.21

Gef. C 73.68 H 6.34

Dieses Öl zeigte eine intensive violette Farbreak-

tion mit Anilin-Essigsäure in der Kälte und kristallisierte zum Teil bei längerem Stehen im Eisschrank (über ein Jahr bei -5°C) in Nadeln, die aus Petroläther umkristallisiert wurden, Fp. 37°C (Lit.⁹⁾ 38°C), Ausbeute 2.3 g Disemicarbazon, Fp. 150°C (Lit.⁹⁾ 150°C).

(b) Mit Chloranil 4.5 g III wurden 40 Std. mit 9.4 g Chloranil in 500 ccm Xylol am Rückfluß erhitzt, wobei Essigsäureentwicklung beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen. Die Petrolätherlösung zeigte eine intensive violette Farbreaktion mit Anilin-Essigsäure in der Kälte. Obgleich keine Kristalle von IV nach dem Abdampfen des Petroläthers erhalten wurden, konnte IV als Disemicarbazon (0.13 g) identifiziert werden.

(c) Mit der Luft 4.5 g III wurden 48 Std. auf ca. 150~160°C erhitzt. Obgleich der Petrolätherauszug des Reaktionsgemisches eine intensive violette Farbreaktion mit Anilin in essigsaurer Lösung zeigte und Disemicarbazon (0.25 g) von IV gibt, blieb der Versuch zur Reinigung des Produktes erfolglos.

(d) Mit Selendioxyd 1 g III wurde 1 Std. mit 200 mg Selendioxyd in 20 ccm Äthanol am Rückfluß erhitzt. Es wurde keine Farbreaktion mit Anilin mehr beobachtet.

(e) Mit Natriumhydrogencarbonat 450 mg III wurden 10 Min. mit 150 mg Natriumhydrogencarbonat in Äthanol-Wasser (1:1) erhitzt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure zeigte das Gemisch nur schwache violette Farbreaktion mit Anilin.

5. 3-Acetoxy-4.5-dibrom-1.2-diacetylcyclohexan (V).—1.6 g III wurden in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit Brom bei Raumtemperatur versetzt, wobei das Gemisch unter Bromwasserstoffentwicklung ein Harz bildet. Das Produkt zeigte jedoch mit Anilin in essigsaurer Lösung eine intensive Farbreaktion. Unter Zusatz von Pyridin und unter Eiskühlung findet aber beim Versetzen mit Brom Harzbildung kaum statt. Das Gemisch wurde nach Stehenlassen über Nacht abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert, farblose Nadeln, Ausbeute 0.9 g (35%), Fp. 90~92°C (Zers.).

$C_{12}H_{16}Br_2O_4$ (384.1)

Ber. C 37.52 H 4.20 Br 41.61

Gef. C 37.63 H 4.39 Br 42.60

6. Versuch zur Aromatisierung von V: 3-Acetoxy-1.2-diacetylbenzol.—2 g V wurden in 20 ccm Pyridin 20 Std. am Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft, der harzige Rückstand mit Wasser gewaschen und im kleinen Destillationsapparat im Hochvakuum zweimal destilliert. Die schwach gelbe Flüssigkeit, die bei 130°C (Badetemperatur) und 0.05 Torr übergang, war halogenfrei und zeigte mit Anilin in essigsaurer Lösung eine violette Farbreaktion, Ausbeute 0.05 g.

$C_{12}H_{12}O_4$ (220.2)

Ber. C 65.45 H 5.49

Gef. C 66.10 H 5.14

Das Produkt scheint ein noch unreines Präparat von 3-Acetoxy-1.2-diacetylbenzol, zu sein konnte

jedoch wegen sehr schlechter Ausbeute nicht mehr gereinigt werden.

Zusammenfassung

1-Acetoxybutadien-(1.3) gibt mit $\alpha.\beta$ -Diacetyläthylen das Addukt: 1-Acetoxy-1.2.3.6-tetrahydro-1.2-diacetylbenzol, das durch Schwefel zu *o*-Diacetylbenzol aromatisiert werden konnte. Die Synthese ist in großem Maßstab leicht durchzuführen. Das Addukt reagiert mit primären Aminen

unter einer roten Färbung und die Farbe geht langsam in violette über. Es wurden noch Reaktionen des Adduktes mit Brom untersucht.

Herrn Prof. Dr. F. Weygand, München, sage ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für Anregung und Anleitung zu vorstehender Arbeit.

*Organisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule Nagoya
Syôwa-ku, Nagoya*