

Wolfram Schäfer, Ingrid Geyer und Richard Leute

Über die Chemie substituierter Benzochinone, II¹⁾

Ent- und Umacetylierung von Polymethoxy-acetophenonen unter Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion (Polyphosphorsäure)

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Eingegangen am 12. August 1966)

Polymethoxy-acetophenone werden in Polyphosphorsäure ent- bzw. umacetyliert; die Entacetylierung folgt der 1. Ordnung. Aus 1.2.4.5-Tetramethoxy-benzol (**1a**) entsteht mit Eisessig/Polyphosphorsäure 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon (**2a**).

Bei der Synthese von 2.5-Dihydroxy- und 2.5-Dimethoxy-3-acetyl-*p*-benzochinonen versuchten wir vergeblich, in 1.2.4.5-Tetramethoxy-benzol (**1a**) durch Friedel-Crafts-Acylierung eine Acetylgruppe einzuführen^{1,2)}.

Di- und Trimethoxybenzole können mit Eisessig/Polyphosphorsäure und mit Acetanhydrid/Polyphosphorsäure unter milden Bedingungen in die entsprechenden Acetophenone übergeführt werden³⁾. Über die Friedel-Crafts-Acylierung der Tetramethoxybenzole und des Dimethoxy-hydrochinon-diacetats gibt es widersprechende Angaben: Einige Autoren⁴⁻⁶⁾ beschreiben vergebliche Versuche, das 1.2.4.5-Tetramethoxy-benzol (**1a**) mit Acetylchlorid/Aluminiumchlorid umzusetzen. 1.2.3.4-Tetramethoxy-benzol konnte mit Eisessig/Polyphosphorsäure bei 60–80° nicht acetyliert werden⁷⁾.

Eine ähnliche Stabilität beobachtete man beim Dimethoxy-hydrochinon-diacetat (**1b**): Ramage und Stead⁸⁾ erhielten mit Bortrifluorid-Ätherat/Eisessig eine Verbindung, die sie als 2.5-Dihydroxy-3.6-dimethoxy-acetophenon ansprachen. Wir fanden, daß dabei unter Hydrolyse nur 2.5-Dimethoxy-hydrochinon (**1c**) entsteht. Offenbar ist das symmetrisch substituierte Tetrakis-alkyl(acyl)oxy-benzol-System unter Friedel-Crafts-Bedingungen nicht acetylierbar.

Unter den in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen für die Acetylierung von Trimethoxybenzolen (Eisessig/Polyphosphorsäure, 2 Stdn. bei 60°) reagiert 1.2.4.5-Tetramethoxy-benzol (**1a**) nicht. Bei 80° erhält man bei Reaktionszeiten von

1) I. Mitteil.: W. Schäfer und R. Leute, Chem. Ber. **99**, 1632 (1966).

2) W. Schäfer und R. Leute, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1843.

3) G. A. Olah, Ed. Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. III, S. 1–400, Interscience Publ., New York 1964.

4) W. Baker, J. chem. Soc. [London] **1941**, 662.

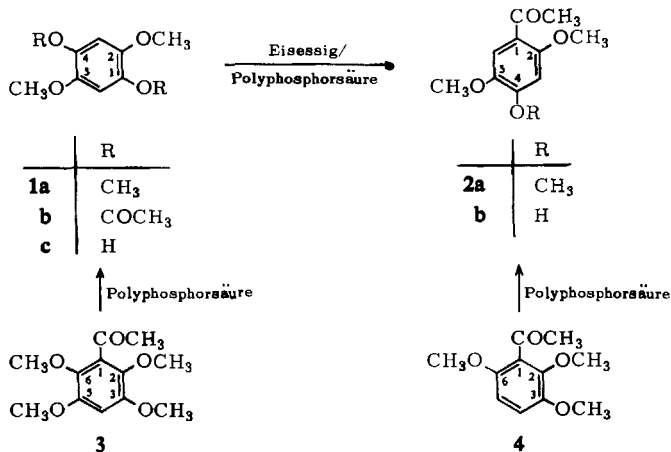
5) A. Oliviero und E. Lugli, Gazz. chim. ital. **78**, 16 (1948).

6) C. Kuroda und T. Matsukuma, Scient. Pap. Inst. physikal. chem. Res. **18**, 51 (1932); C. **1932**, I, 2169.

7) P. D. Gardner, W. J. Horton und R. E. Pincock, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2541 (1956).

8) G. R. Ramage und C. V. Stead, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1393.

5—24 Stdn. 33—15% **1a** zurück, ca. 15% (bezogen auf umgesetztes **1a**) 2.4.5-Tri-methoxy-acetophenon (**2a**) und in Ausbeuten um 1% 4-Hydroxy-2.5-dimethoxy-acetophenon (**2b**).



Der Konstitutionsbeweis für **2a** stützt sich auf die physikalischen Daten und die unabhängige Synthese aus 1.2.4-Trimethoxy-benzol mit Eisessig/Polyphosphorsäure⁷⁾. Analog entsteht aus 2.5-Dimethoxy-hydrochinon-diacetat (**1b**) mit Polyphosphorsäure 4-Hydroxy-2.5-dimethoxy-acetophenon (**2b**). Unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Acylierung findet also eine Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung statt. Die Reaktion ist auch beim Arbeiten unter Ausschluß von Sauerstoff mit der Bildung von 2.5-Dimethoxy-*p*-benzochinon verbunden.

Wir fanden, daß 2.3.5.6-Tetramethoxy-acetophenon (**3**) unter den Bedingungen der Umsetzung **1a** → **2a** entacetyliert wird; man isoliert aus den Reaktionsansätzen **1a**, **2a** und **2b**. Bei Reaktionszeiten von 2—3 Stdn. entsteht nur **1a**. Diese und analoge Ent- bzw. Umacetylierungen sind in den Reaktionsgleichungen (1)–(6) zusammengefaßt:

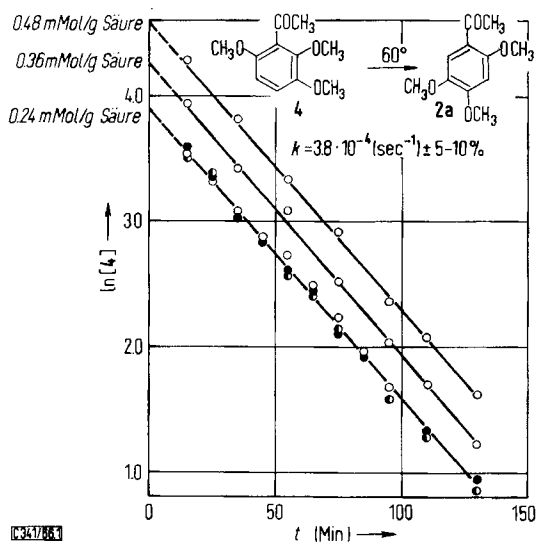
- 2.3.5.6-Tetramethoxy-acetophenon (**3**) → 1.2.4.5-Tetramethoxy-benzol (**1a**) (1)
- 2.3.6-Trimethoxy-acetophenon (**4**) → 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon (**2a**) (2)
- 2.6-Dimethoxy-acetophenon → 2.4-Dimethoxy-acetophenon (3)
- 3.4.5-Trimethoxy-acetophenon → 2.3.4-Trimethoxy-acetophenon (4)
- Pentamethoxy-acetophenon → Pentamethoxy-benzol (5)
- 1.2.4-Trimethoxy-3,5-diacetyl-benzol → 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon (**2a**)^{8a)} (6)

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß eine Ent- bzw. Umacetylierung immer dann erfolgt, wenn die Acetylgruppe an einer Stelle des Polymethoxybenzol-Systems steht, in die sie bei der Friedel-Crafts-Acylierung des entsprechenden Benzol-Derivates nicht eintreten würde. Wir haben zunächst die Umacetylierung Gl. (2) und die Entacetylierung Gl. (1) kinetisch untersucht.

^{8a)} Ergänzung vom 11. 11. 1966.

2.3.6-Trimethoxy-acetophenon (**4**) geht in Polyphosphorsäure bei 60–80° fast quantitativ in 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon (**2a**) über; dünnschichtchromatographisch und gaschromatographisch sind keine Nebenprodukte nachweisbar. Laut NMR-Analyse der Kinetik ist die Umlagerung 1. Ordnung, die Halbwertszeit beträgt 35 Min. In Abbild. 1 ist der Logarithmus der Konzentration von **4** für drei verschiedene Ausgangskonzentrationen gegen die Zeit aufgetragen. Die gleiche Steigung der Geraden bestätigt die 1. Ordnung. Nach der Fehlerrechnung dürfte k mit einem Fehler von maximal 10% behaftet sein.

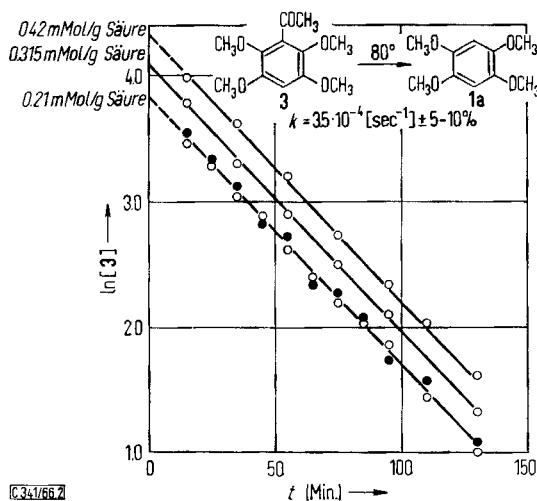
Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nehmen wir aus folgenden Gründen die Entacetylierung von **4** an: 1) Die Acetylierung des 1.2.4-Trimethoxy-benzols mit Polyphosphorsäure/1 Moläquiv. Eisessig zu **2a** ist bei 60° nach 12 Min. zu 90% erfolgt. 2) Das bei der Entacetylierung entstehende 1.2.4-Trimethoxy-benzol kann gefaßt werden: die Umsetzung von **4** mit 1 Moläquiv. Pyrogalloltrimethyläther unter den Bedingungen der Kinetik liefert das erwartete Produktgemisch, das gaschromatographisch getrennt wurde. 3) Die Entacetylierung wird durch Zusatz von 3 Moläquiv. Eisessig nicht beschleunigt. 4) Im Konkurrenzversuch mit Tetradeuteroessigsäure finden wir Deuteriummarkierung der Acetylgruppe nur in **2a**. **2a** ist unter den Reaktionsbedingungen stabil: es wird aus der Umsetzung mit Polyphosphorsäure/Tetradeuteroessigsäure zu 95% zurückisoliert und trägt keine D-Markierung in der Acetylgruppe. 5) Die Entacetylierung des 1.2.4-Trimethoxy-3.5-diacetyl-benzols⁹⁾ zu **2a** unter den gleichen Reaktionsbedingungen erfolgt langsamer ($k = 6.3 \cdot 10^{-5} \text{ (sec}^{-1}) \pm 5-10\%$) als die Umacetylierung **4** \rightarrow **2a**.



Abbild. 1. Kinetik der Entacetylierung von 2.3.6-Trimethoxy-acetophenon (**4**) in Polyphosphorsäure bei 60°

⁹⁾ A. Ballio und A. Schiavello, Gazz. chim. ital. **81**, 553 (1951).

2.3.5.6-Tetramethoxy-acetophenon (**3**) verhält sich in Polyphosphorsäure ähnlich dem 2.3.6-Trimethoxy-acetophenon (**4**). Bei 80° entsteht zunächst in schneller Reaktion 1.2.4.5-Tetramethoxy-benzol (**1a**), später 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon (**2a**). Die NMR-analytisch ermittelte und in Abbild. 2 dargestellte Kinetik der Entacetylierung von **3** ist ebenfalls 1. Ordnung bzw. pseudoerster Ordnung; die *RG*-Konstante ergibt sich zu $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ (sec}^{-1}) \pm 5-10\%$ für 80°. Die Irreversibilität der Entacetylierung ist durch den Versuch 2.3.5.6-Tetramethoxy-acetophenon (**3**) + Polyphosphorsäure/Tetra-deuteroessigsäure unter den Bedingungen der Kinetik gesichert: nach der Halbwertszeit findet man massenspektroskopisch keine Deuterium-Markierung in der Acetylgruppe von **3**.



Abbild. 2. Kinetik der Entacetylierung von 2.3.5.6-Tetramethoxy-acetophenon (**3**) in Polyphosphorsäure bei 80°

Im Gegensatz zur Umacetylierung von **4** nimmt hier die Gesamtausbeute mit der Zeit ab. Wir folgern daraus, daß der Molekülrest nach der Entacetylierung vor oder bei der Hydrolyse zu ätherunlöslichen Stoffen weiterreagiert; in der Ätherphase befinden sich nur **1a** und **3**. Macht man die Ätherphase unter Stickstoff alkalisch und methyliert mit Dimethylsulfat, so erhält man auch dann keine ätherlöslichen Komponenten.

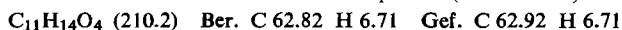
2.3.5.6-Tetramethoxy-acetophenon (**3**) ist somit sicher keine Zwischenstufe der Reaktion **1a** → **2a**. Der letztere Übergang ist kinetisch in Polyphosphorsäure schwer zu verfolgen, weil a) der Prozeß zu langsam abläuft und b) die Konzentration an **1a** in Polyphosphorsäure und Polyphosphorsäure/Eisessig während der Reaktion abnimmt. In Kontrollversuchen fanden wir bei einer Konzentration von 0,25 mol/g Polyphosphorsäure bei 80° nach 1 Stde. noch 80%, nach 7 Stdn. noch 60% Ausgangsmaterial. Bei der Diskussion dieses Phänomens ist zu berücksichtigen, daß **1a** in Polyphosphorsäure ein Radikal-Kation bildet, und daß in den Reaktionsansätzen Dimethoxy-*p*-benzochinon nachweisbar ist. Darüber berichten wir in der III. Mittel.

Herrn Professor Dr. A. Butenandt danken wir für die großzügige Förderung der Arbeit, Fräulein I. Köhler, Fräulein G. Schild, Fräulein Ch. Poppe und Frau I. Bürger für die Aufnahme der Massen-, NMR-, IR- und UV-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Mikroanalysen wurden von J. Beetz (Kronach i. Ofr.) ausgeführt. Die UV-Spektren wurden gemessen mit dem Beckmann-UV-Spektrophotometer DK 2, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 21, die Massenspektren mit dem Massenspektrometer CH 4 der Friedr. Krupp Mess- und Analysetechnik, Bremen, die NMR-Spektren mit dem NMR-Spektrometer Varian A-60. Die NMR-Daten beziehen sich auf Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm); die Zahlen in Klammern hinter den ppm-Werten geben die relativen Intensitäten. Zur Dünnschichtchromatographie benutzte man Kieselgel G (Merck), zur Säulenchromatographie Kieselgel unter 0.08 mm (Merck), deaktiviert mit 14% Wasser. Die Polyphosphorsäure zur Synthese (Merck) enthielt ca. 85% Phosphorpentoxid.

1.2.4.5-Tetramethoxy-benzol (1a) und Polyphosphorsäure/Eisessig: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Stickstoffzuführung werden unter Stickstoff 150 g *Polyphosphorsäure* mit 3.0 g (50 mMol) *Eisessig* 15 Min. bei 80° gerührt, dann 5.0 g (25 mMol) **1a** portionsweise zugesetzt und die rote Lösung 6 Stdn. weitergerührt. Nach Kühlen gießt man das grüne Reaktionsgemisch in 500 g Eiswasser. Nach 30 Min. wird mit 4 mal 100 ccm Äther extrahiert, dieser mit 2 mal 100 ccm Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer eingedampft: 2.1 g Rückstand, der mit Benzol/Essigester (2:1) über 400 g Kieselgel chromatographiert wird. Die Trennung verfolgt man in Fraktionen von 15 ccm dünnenschichtchromatographisch im System Benzol/Essigester (4:1). Man erhält 1.1 g (22%) **1a**, 876 mg (17%) *2.4.5-Trimethoxy-acetophenon (2a)* und 67 mg (1.3%) *4-Hydroxy-2.5-dimethoxy-acetophenon (2b)*. **2a** bildet aus Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 101° (Lit.¹⁰): 101°).

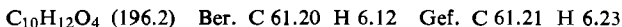


IR (Chlf.): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1664/cm (6.01 μ).

NMR (CDCl₃): CH₃CO 2.6 ppm (3) s, OCH₃ 3.85—3.95 ppm (3 × 3) s; ArH 6.55 ppm (1) s, 7.45 ppm (1) s.

UV (Äthanol): λ_{max} (ϵ) 232 (17350), 268.5 (10470), 327 m μ (8800).

2.5-Dimethoxy-hydrochinon-diacetat (1b) und Polyphosphorsäure: 1.00 g **1b** werden wie oben in 60 g *Polyphosphorsäure* 1 Stde. auf 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 100 ccm Wasser/200 g Eis hydrolysiert und vom Niederschlag abzentrifugiert. Die wäßr. Phase wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase dann mit 1 n NaOH geschüttelt, die alkalische Phase angesäuert und erneut mit Chloroform extrahiert. Nach Einengen bleiben 180 mg *4-Hydroxy-2.5-dimethoxy-acetophenon (2b)*. Der abzentrifugierte Niederschlag wird mit Benzol ausgekocht, und der Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels mit dem Acetophenon aus der Chloroform-Phase vereinigt. Als unlöslichen Rückstand erhält man 250 mg *2.5-Dimethoxy-p-benzochinon. 2b* kommt aus Benzol/Cyclohexan in farblosen Quadern vom Schmp. 128°.



IR (Chlf.): ν_{OH} 3534/cm (2.83 μ), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1672/cm (5.98 μ).

NMR (CDCl₃): CH₃CO 2.6 ppm (3) s; OCH₃ 3.9 ppm (6) s; ArH 6.62 ppm (1) s, 7.47 ppm (1) s; OH 6.25 ppm (1) s.

UV (Äthanol): λ_{max} (ϵ) 208 (12900), 234 (14200), 272 (9440), 329 m μ (8800); UV (0.1 n NaOH/50% Äthanol): 252 (18100), 305 (11900), 349 m μ (21200).

¹⁰) J. Reigrodski und J. Tambor, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1964 (1910).

Kinetik der Umacetylierung von 2.3.6-Trimethoxy-acetophenon (4) in Polyphosphorsäure zum 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon (2a): In Reaktionsgefäßen werden jeweils 50 mg **4** eingewogen, dann 2 g *Polyphosphorsäure* zugewogen und die Gefäße nach Verrühren der Komponenten verschlossen. Alle Proben werden zur Zeit Null in einen Thermostaten von 60° gebracht und nach 10 Min. nochmals mit einem Vibrationsmischer durchgemischt, danach hat man eine klare Lösung. Nach Hydrolyse mit 15 ccm Wasser wird mit 3mal 15 ccm Äther extrahiert, dieser mit 3mal 10 ccm Wasser neutral gewaschen, zur Trockne gebracht und gewogen: Gesamtausb. 43 ± 2 mg. Laut Dünnschichtchromatogramm im System Benzol/Essigester (4:1) besteht das Reaktionsgemisch aus **4** und **2a**. Man löst die Proben in Tetrachlorkohlenstoff und ermittelt nach Aufnahme des NMR-Spektrums aus dem Verhältnis der Integrationsstufen bei 142 Hz (CH_3CO von **4**) und bei 148 Hz (CH_3CO von **2a**) das Verhältnis der Komponenten. Damit ist die zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationen beider Komponenten zugänglich. Die Kinetik wurde dreimal gemessen und der mittlere Fehler nach folgender Gleichung ermittelt:

$$\Delta A = \pm \sqrt{\frac{v^2}{n(n-1)}} \quad v = \text{Abweichung vom Mittelwert} \\ n = \text{Anzahl der Meßwerte}$$

Der mittlere Fehler der in Abbild. 1 und 2 dargestellten kinetischen Untersuchungen war nirgends größer als ± 0.9 ; er erreicht diesen Wert nur bei den Meßdaten nach 15 und 25 Min.

2.3.6-Trimethoxy-acetophenon (4) mit Pyrogallotrimethyläther in Polyphosphorsäure bei 60°: In einem Reaktionsgefäß werden 100.0 mg (0.47 mMol) **4** und 80.0 mg (0.475 mMol) 1.2.3-Trimethoxy-benzol mit 4 g *Polyphosphorsäure* vermischt und 50 Min. bei 60° gehalten. Nach Hydrolyse wird wie üblich aufgearbeitet: Rückstand 160 mg. Zur gaschromatographischen Analyse wurden die in der Tab. aufgeführten Substanzen nacheinander und im Gemisch gaschromatographiert. Die Tab. enthält die Retentionszeiten der Komponenten, sowie das Verhältnis der analysierten Komponenten bezogen auf **2a**. Meßbedingungen: Wilkens Aerograph, Modell 1521, Säule 1.5 m $\frac{3}{8}$ "', 5% Hexamethyldisilazan auf Chromosorb W, Säulentemp. 140°, Trägergas 20 ccm Stickstoff/Min.

Retentionszeiten (Min.) von Trimethoxy-benzolen und Trimethoxy-acetophenonen

Substanz	Retentionszeiten		Verh. der Komponenten
	Testgemisch	Versuch	
1.2.3-Trimethoxy-benzol	2.3	2.3	13.7
1.2.4-Trimethoxy-benzol	3.0	3.0	4.1
2.3.4-Trimethoxy-acetophenon	7.4	7.3	17.7
2.3.6-Trimethoxy-acetophenon (4)	8.9	8.8	1.57
2.4.5-Trimethoxy-acetophenon (2a)	16.8	16.8	1.0

2.3.6-Trimethoxy-acetophenon (4) und Tetradeuteroessigsäure/Polyphosphorsäure: Nach der vorstehend beschriebenen Methode werden 50 mg **4** mit 2 g *Polyphosphorsäure*/1 Moläquiv. *Tetradeuteroessigsäure* 30 Min. auf 60° erhitzt und anschließend mit Wasser hydrolysiert. Man extrahiert mit 3mal 15 ccm Benzol, konzentriert, trocknet und chromatographiert mit Benzol/Essigester (2:1) über 10 g Kieselgel. Die Chromatographie wird dünnschichtchromatographisch verfolgt; die zuerst eluierte Komponente liefert 15 mg **4**, die nachfolgende 22 mg **2a**. Beide Proben wurden massenspektroskopisch geprüft: **4** zeigt das Signal des Moleküliions bei Masse 210; **2a** zeigt Signale bei 210 und 213 im Verhältnis 1:1.

In einem getrennten Ansatz wurde **2a** unter den Bedingungen der Kinetik mit *Tetradeuteroessigsäure*/Polyphosphorsäure umgesetzt, aufgearbeitet und das Massenspektrum aufgenommen: man findet das Signal des Moleküliions bei 210, jedoch kein Signal bei 213.

Kinetik der Entacetylierung von 1.2.4-Trimethoxy-3.5-diacetyl-benzol^{8a)}: Die Methodik ist die gleiche wie bei der Umacetylierung von **4**, jedoch werden über 6 Stdn. in Abständen von 20 Min. Proben hydrolysiert. Dünnschichtchromatographisch (Benzol/Essigester 4 : 1) ist während der Kinetik nur Ausgangsmaterial und **2a** nachweisbar. Aus der Gesamtausbeute und dem Verhältnis der NMR-Integrationsstufen bei 155 Hz (CH₃CO an C-5) und bei 146 Hz + 148 Hz (CH₃CO an C-3 und CH₃CO von **2a**) erhält man die Konzentration an nicht entacetyliertem Trimethoxy-diacetyl-benzol.

Nach der NMR-Analyse wurden alle Proben vereinigt, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Benzol/Essigester (4 : 1) über 20 g Kieselgel chromatographiert. Die zuerst eluierte Komponente ist *1.2.4-Trimethoxy-3.5-diacetyl-benzol*, die zweite **2a**. Beide Proben sind nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit den authent. Proben identisch.

1.2.4-Trimethoxy-3.5-diacetyl-benzol: Schmp. 48° (Lit.⁹⁾: 48°.

IR (Chlf.): $\nu_{C=O}$ 1666/cm (6.00 μ), 1705/cm (5.86 μ).

NMR (CDCl₃): CH₃CO 2.42 ppm (3) s, 2.55 ppm (3) s; OCH₃ 3.76 ppm (3) s, 3.85 ppm (3) s, 3.90 ppm (3) s; ArH 7.2 (1) s.

Kinetik der Entacetylierung von 2.3.5.6-Tetramethoxy-acetophenon (3) in Polyphosphorsäure: Die Methodik ist die gleiche wie oben beschrieben. Dünnschichtchromatographisch (Benzol/Essigester 4 : 1) und gaschromatographisch ist während der Umsetzung in der Ätherphase nur **3** und **1a** nachweisbar. Nach Bestimmung der Gesamtausbeute wird 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon (**2a**) als innerer Standard der NMR-Analyse zugewogen. Das Verhältnis der Integrationsstufen bei 142 Hz (CH₃CO von **3**) und bei 148 Hz (CH₃CO von **2a**) liefert so die Konzentration an **3** und die Differenz zur Gesamtausbeute die Konzentration an **1a**.

2.6-Dimethoxy-acetophenon und Polyphosphorsäure: 500 mg *2.6-Dimethoxy-acetophenon*¹¹⁾ werden wie oben unter Stickstoff mit 20 g *Polyphosphorsäure* 4 Stdn. bei 80° gerührt. Nach Hydrolyse mit Eiswasser wird von einem farblosen Niederschlag abgesaugt und die wäbr. Lösung mit Äther extrahiert; die Ätherphase wird gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 467 mg *2.4-Dimethoxy-acetophenon*, das aus Hexan bei 38–39° schmilzt. Das IR-Spektrum stimmt überein mit dem aus Resorcindimethyläther hergestellten Präparat¹²⁾.

3.4.5-Trimethoxy-acetophenon und Polyphosphorsäure: 500 mg *3.4.5-Trimethoxy-acetophenon* werden mit 20 g *Polyphosphorsäure* wie oben 1 Stde. auf 100° erhitzt, der Reaktionsansatz sodann hydrolysiert. Man extrahiert mit Äther, wäscht mit Wasser neutral und entfernt das Lösungsmittel. Der ölige Rückstand (n_D^{25} 1.5377) ist dünnschichtchromatographisch (Benzol/Essigester 4 : 1), gaschromatographisch und IR-spektroskopisch mit authent. *2.3.4-Trimethoxy-acetophenon*⁷⁾ identisch.

Pentamethoxy-acetophenon mit Polyphosphorsäure: 50 mg *Pentamethoxy-acetophenon*¹⁰⁾ werden mit 2 g *Polyphosphorsäure* im verschlossenen Reaktionsgefäß 2 Stdn. im Thermostaten von 60° gehalten. Nach Hydrolyse wird mit Äther extrahiert, der Äther mit Wasser gewaschen, getrocknet und das nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende *Pentamethoxy-benzol* (35 mg) aus Petroläther umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 59°. Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe¹³⁾ zeigt keine Depression, die IR- und NMR-Spektren stimmen überein.

¹¹⁾ W. Schäfer, III. Mitteilung dieser Reihe, in Vorbereitung.

¹²⁾ C. R. Noller und R. Adams, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1889 (1924).

¹³⁾ F. Dallacker, Liebigs Ann. Chem. **665**, 78 (1963).