

## 146. Über die Synthese des 1,2,4-Triacetylbenzols

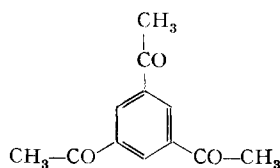
von H. Hopff und J. Grasshoff

(10. VI. 64)

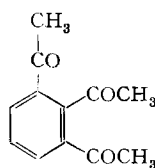
Von den drei möglichen stellungsisomeren Triacetylbenzolen war lange Zeit nur die symmetrische Verbindung (I) bekannt, die sich durch Selbstkondensation dreier Molekeln Acetessigaldehyd [1]<sup>1)</sup> oder bei der Oxydation des 1,3,5-Triäthylbenzols mittels Silberpermanganat in Pyridin [2] bzw. durch Einwirkung von Luftsauerstoff in Gegenwart eines Chrom(III)-oxid-Katalysators [3] bildet.

Die Darstellung des vicinalen Isomeren II gelang vor wenigen Jahren RIEM-SCHNEIDER *et al.* [4] durch Oxydation von 2,6-Diäthylacetophenon mit gepuffertem wässrigem Kaliumpermanganat.

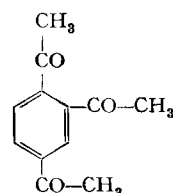
Unter Anwendung des gleichen Verfahrens konnten wir aus dem bisher noch nicht beschriebenen 2,4-Diäthylacetophenon (IV) das 1,2,4-Triacetylbenzol (III) gewinnen.



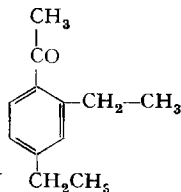
I Smp. 159°



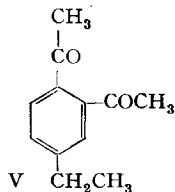
II Smp. 149°



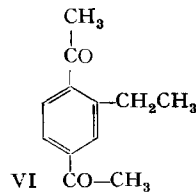
III Smp. 75°



IV



V



VI

2,4-Diäthylacetophenon lässt sich durch Ketonsynthese nach FRIEDEL-CRAFTS unter milden Bedingungen aus *m*-Diäthylbenzol in fast quantitativer Ausbeute darstellen. Der Eintritt der Acetylgruppe erfolgt ausschliesslich in *p*-Stellung zu einer Äthylgruppe: Das durch Acetylierung von technischem Diäthylbenzol (Gemisch der *p*- und *m*-Isomeren) entstehende Rohketon liefert bei der katalytischen Reduktion nur 1,3,4-Triäthylbenzol [5].

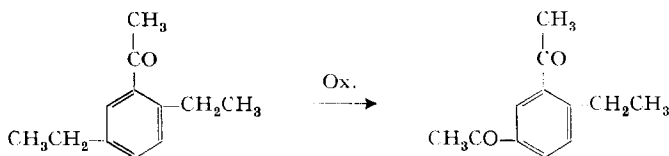
Als oxydatives Abbauprodukt des Ketons entsteht ausschliesslich Trimellithsäure.

Ferner war das NMR.-Spektrum des Diäthylacetophenons nur mit einer unsymmetrisch substituierten Verbindung vereinbar – im Einklang mit Struktur IV. Beim isomeren 2,6-Diäthylacetophenon ist wegen der Symmetrie des Kohlenstoffgerüsts kein Unterschied in der Lage der Methyl- bzw. Methylen-Protonensignale zu erwarten.

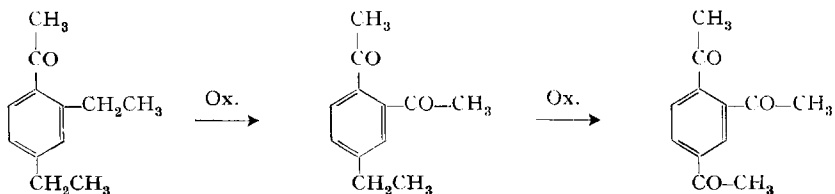
Bei der Oxydation des 2,4-Diäthylacetophenons entstand neben 1,2,4-Triacetylbenzol (III) ein flüssiges Diacetylderivat, das die für *o*-Diacetylbenzole charakteristische Violettfärbung mit Aminosäuren [6] zeigte und daher als 4-Äthyl-1,2-diacetyl-

<sup>1)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1335.

benzol (V) anzusprechen ist. Ein *p*-Isomeres (VI) konnte nicht isoliert werden. Für den Verlauf der Oxydation ist offenbar die Anordnung der Substituenten im Benzolring von Bedeutung. Bei der Oxydation von 2,5-Diäthylacetophenon wurde kein *as*-Triacetylbenzol, sondern nur 6-Äthyl-1,3-diacetylbenzol erhalten [2]:



Bei der Oxydation von 2,4-Diäthylacetophenon scheint hingegen folgender Reaktionsverlauf vorzuliegen:



*Eigenschaften des 1,2,4-Triacetylbenzols:* Die Verbindung wird bei höheren Temperaturen durch Luftsauerstoff angegriffen: die farblose Schmelze färbte sich beim Durchleiten von Luft bei 120° langsam dunkel. Das erklärt, dass die Darstellung des 1,2,4-Triacetylbenzols durch katalytische Oxydation des 2,4-Diäthylacetophenons mit Luft versagte, da bei der erforderlichen Temperatur (ca. 130°) im beträchtlichen Umfange Zersetzung der gebildeten Triacetyl-Verbindung erfolgt.

1,2,4-Triacetylbenzol gibt wie das 1,2,3-Isomere mit primären aromatischen Aminen in essigsaurer Lösung intensive Grünfärbungen.

Im Gegensatz zu *o*-Diacetylbenzol und seinen Alkylderivaten hängt die Färbung mit Aminosäuren vom pH-Wert ab. Anscheinend ist es für den Charakter dieser Färbungen gleichgültig, ob sich die dritte Acetylgruppe in *o*- oder *m*-Stellung zu den beiden für die Farbreaktion verantwortlichen *o*-ständigen Acetylgruppen befindet. So geben Glycin und DL-Lysin mit beiden Verbindungen gleichartige Blaufärbungen bei pH 5 und Grünfärbungen bei pH 8; mit L-Cystein tritt jeweils bei pH 5 Grünfärbung auf, die bei pH 8 in Gelb umschlägt.

Glycin konnte in 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung mit 1,2,4-Triacetylbenzol noch in einer Konzentration von  $10^{-4}$  M nachgewiesen werden.

**Experimentelles.** – 2,4-Diäthylacetophenon aus *m*-Diäthylbenzol (IV). Zu einer Suspension von 140 g (1,05 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid in 300 ml trockenem Schwefelkohlenstoff wurde unter Eiskühlung und starkem Rühren ein Gemisch von 78,5 g (1 Mol) Acetylchlorid und 134 g (1 Mol) reinem *m*-Diäthylbenzol im Laufe von 1½ Std. getropft. Die Reaktionstemperatur konnte unter diesen Bedingungen ohne Schwierigkeit auf 10–15° gehalten werden. Die Mischung wurde noch 20 Min. bei 15° gerührt und anschliessend auf Eis gegossen. Nach Abtrennung der organischen Schicht wurde die wässrige Phase zweimal mit je 300 ml Äther ausgeschüttelt. Die gereinigten Extrakte wurden neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und, nach Abdestillieren des Äthers und Schwefelkohlenstoffs, im Vakuum destilliert. Dabei gingen bei 114,5–116°/10 Torr 165 g (94% d. Th.) IV über.  $n_D^{20} = 1,5225$ .

$C_{12}H_{16}O$  (176) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,50 H 9,11%

Semicarbazon von IV: farblose Kristalle vom Smp. 126° (aus Äthanol).

*Oxydation des 2,4-Diäthyl-acetophenons.* – a) *Mit alkalischer Permanganatlösung zu Trimellithsäure.* 5 g (0,028 Mol) 2,4-Diäthylacetophenon wurden 4 Std. mit einer Lösung von 60 g (0,38 Mol) Kaliumpermanganat und 3 g NaOH in 1,2 l Wasser gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit 40-proz. Schwefelsäure stark angesäuert und dann der ausgefallene Braunstein durch Zugabe von Natriumhydrogensulfit aufgelöst. Die saure Lösung wurde zweimal ausgeäthert und dann 5 Std. kontinuierlich mit Äthylacetat extrahiert. Der Extrakt wurde zur Entfernung der Schwefelsäure 5mal mit wenig Wasser ausgeschüttelt und eingedampft. Der farblose kristalline Rückstand lieferte aus heissem Wasser feine Nadeln vom Smp. 216° der *Trimellithsäure* (Lit. Smp. 216° [7]); Misch-Smp. mit Trimellithsäure ebenso. Ausbeute: 4,6 g (84,5%).

$C_9H_8O_6$  (210) Ber. C 51,44 H 2,88 O 45,68% Gef. C 51,33 H 2,82 O 45,53%

b) *Mit gepuffter Permanganatlösung: 4-Äthyl-1,2-diacetylbenzol (V) und 1,2,4-Triacetylbenzol (III).* 40 g (0,23 Mol) 2,4-Diäthylacetophenon wurden durch intensives Rühren in einer Lösung von 144 g Magnesiumnitrat in 600 ml Wasser emulgiert. Innerhalb von 4 $\frac{1}{2}$  Std. wurden bei 65° 72 g (0,46 Mol) fein gepulvertes Kaliumpermanganat portionsweise eingetragen. Nach einer weiteren halben Stunde war die Reaktion beendet. Der auf 40° abgekühlte Kolbeninhalt wurde abgesaugt und der Braunstein zweimal mit je 150 ml heissem Wasser, dann mit 200 ml Äther gewaschen. Die ätherische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Anschliessend wurde sie 24 Std. mit Äther extrahiert. Das Extrakt wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vakuum eingedampft. Es blieb rohes 1,2,4-Triacetylbenzol als schwach gefärbte Kristallmasse zurück. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther wurden 3,2 g blassrosa gefärbte Nadeln vom Smp. 75° erhalten.

$C_{12}H_{12}O_3$  (204) Ber. C 70,57 H 5,92 O 23,50% Gef. C 70,31 H 5,78 O 23,65%

Die vereinigten und über Natriumsulfat getrockneten ersten Ätherauszüge wurden abgedampft und im Hochvakuum in Stickstoffatmosphäre fraktioniert. Hauptfraktionen: 1. 24,2 g vom Sdp. 74–76°/0,05 Torr; 2. 4,2 g vom Sdp. 109–112°/0,01 Torr; 3. 3,7 g vom Sdp. 138–142°/0,01 Torr.

Fraktion 1 erwies sich als reines Ausgangsmaterial.

Bei Fraktion 2 handelte es sich um 4-Äthyl-1,2-diacetylbenzol (V) (4,2 g, 24,5% bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial).  $n_D^{20} = 1,5394$ .

$C_{12}H_{14}O_2$  (190) Ber. C 75,76 H 7,35% Gef. C 75,53 H 7,14%

Bis-semicarbazon von V: Smp. 254° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{20}O_2N_6$  (304) Ber. N 27,62% Gef. N 27,54%

Fraktion 3 erstarrte nach kurzer Zeit. Aus Äther farblose Nadeln von 1,2,4-Triacetylbenzol (Smp. und Misch-Smp., Farbreaktionen mit Aminosäuren). Gesamtausbeute an reinem Triacetylbenzol: 6,5 g (35% bezogen auf umgesetztes 2,4-Diäthylacetophenon).

#### SUMMARY

The unknown 1,2,4-triacetylbenzene has been prepared by oxidation of 2,4-diethylacetophenone with aqueous potassium permanganate. With amino acids in low concentrations, it gives deeply coloured solutions.

Technisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. CLAISEN & N. STYLOS, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 1144 (1888).
- [2] R. RIEMSCHEIDER, Gazz. chim. it. 81, 479 (1951).
- [3] D. T. MOWRY, J. Amer. chem. Soc. 67, 1050 (1945).
- [4] R. RIEMSCHEIDER, Liebigs Ann. Chem. 646, 18 (1961).
- [5] F. LÖCHNER, ETH Zürich, Privatmitteilung (1964).
- [6] R. RIEMSCHEIDER, Monatshefte 86, 201 (1955).
- [7] W. SCHULTZE, Liebigs Ann. Chem. 359, 142 (1908).