

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 (Braunviolettfräbung), 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. NaHCO₃-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 CaCl₂-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 N₂-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 NaHCO₃-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) *CrO₃-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 CrO₃ in 500 ml 80proz. Essigsäure (kalt angesetzt) zu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch weitere 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Zur Reduktion des überschüss. CrO₃ 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).