

Über das 1,2,4-Triacetylbenzol

Kurze Mitteilung

R. Riemschneider* und T. Wons

Institut für Biochemie, Freie Universität Berlin, D-1000 Berlin 45

(Eingegangen 27. Juni 1983. Angenommen 25. Juli 1983)

On 1,2,4-Triacetylbenzene (Short Communication)

The oxidation of 1,4-dimethylnaphthaline to 1,2-diacetylbenzene¹ may be transferred to suitably substituted 1,4-dimethylnaphthalines as well.

(*Keywords:* CrO₃ Oxidation)

5- und 6-substituierte 1,4-Dimethylnaphthaline sind bisher nicht einer Oxidation unterzogen worden mit dem Ziel, substituierte 1,2-Diacetylbenzole zu erhalten.

Das durch *Friedel-Crafts*-Acetylierung von 1,4-Dimethylnaphthalin² zugängliche 6-Acetyl-1,4-dimethylnaphthalin (**1**) läßt sich mit CrO₃ in 80%iger Essigsäure zu 1,2,4-Triacetylbenzol (**2**) oxidieren. Die Ausbeuten liegen dabei in der Größenordnung wie bei der Permanganat-Oxidation³ des 2,4-Diethylacetophenons (**3**).

Da **2** bisher spektroskopisch nicht charakterisiert wurde, geben wir die spektroskopischen Daten mit ihren Zuordnungen nachfolgend an.

Experimenteller Teil

1,2,4-Triacetylbenzol aus 6-Acetyl-1,4-dimethylnaphthalin

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden in 100 ml 90%iger Essigsäure 8,1 g 6-Acetyl-1,4-dimethylnaphthalin vom Schmelzpunkt 77,5°C gelöst. Man erwärmt auf 50—52°C und tropft innerhalb von 30 min eine Lösung von 16 g CrO₃ in 50 ml 80%iger Essigsäure (kalt angesetzt) zu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reduktion des überschüssigen CrO₃ werden 3 ml Methylalkohol zugegeben. Aus dem dunkelgrünen Reaktions-

gemischt wird die Essigsäure im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der zähe braune Rückstand in ca. 40 ml Wasser aufgenommen. Anschließend wird das Gemisch im Perforator mit Ether erschöpfend extrahiert. Die etherische Phase wird mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und mit dest. Wasser salzfrei gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird der Ether abdestilliert und der ölige Rückstand im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Die gebildeten Kristalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und aus Ether umkristallisiert. Ausbeute 3,1 g (40% d. Th.) 1,2,4-Triacetylbenzol. Farblose Nadeln (aus Ether), wl. in Wasser, ll. in Ether, Aceton, CHCl_3 , Benzol; Schmelzpunkt 75°C ; Siedepunkt $138\text{--}142^\circ\text{C}$ bei 0,013 mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 1,55 (s, 3H, CH_3 von 4-Acetyl), 1,62 (s, 3H, CH_3 von 1-Acetyl), 1,67 (s, 3H, CH_3 von 2-Acetyl), 7,59 (q, 1H, $J_{3,6} = 0,4$ Hz, 6-Phenyl), 8,12 (q, 1H, $J_{3,5} = 2$ Hz, $J_{5,6} = 9$ Hz, 5-Phenyl), 8,22 (d, 1H, $J_{3,5} = 2$ Hz, 3-Phenyl).

MS (70eV, 50°C): 204 [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3)_3$, Molekülion], 189 [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3)_2\text{CO}$], 161 [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3)_2$], 147 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCH}_3)\text{CO}$], 133 [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3)\text{CH}_3$, nach Rekombination], 119 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$, nach Umlagerung), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$), 91 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, nach Rekombination).

Literatur

- ¹ Riemschneider R., Nolde K, Hennig K., Monatsh. Chem. **104**, 987 (1973).
- ² Hopff H., Grasshoff J., Helv. chim. Acta **47**, 1333 (1964).
- ³ Gore P. H., Hoskins J. A., J. Chem. Soc. (C) London **1971**, 3347.