

EINE ABNORMALE FRIEDEL-CRAFTS-ACYLIERUNG

Wolfram Schäfer und Richard Leute

Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Received 9 April 1965)

1.2.4.5-Tetramethoxybenzol (Ia), 2,5-Dimethoxy-1.4-diacetoxymethoxybenzol (Ib) und 1.4-Dihydroxy-2.5-dimethoxybenzol (Ic) können in Übereinstimmung mit¹⁾ und im Gegensatz zu²⁾ Literaturangaben nicht zu den entsprechenden tetrasubstituierten Acetophenonen III acyliert werden. Wir haben die Verbindungen vom Typ III inzwischen in hoher Ausbeute auf anderem Wege dargestellt³⁾.

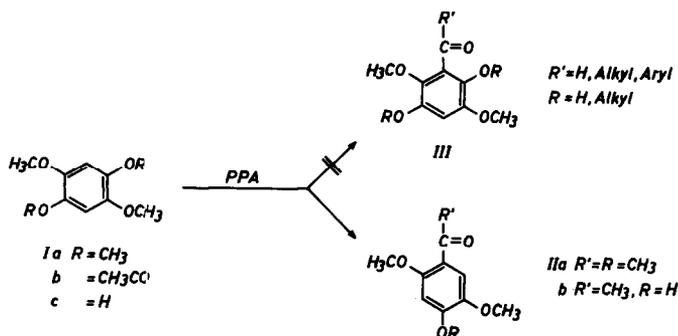
Bei der Umsetzung von Ia mit Eisessig/Polyphosphorsäure unter verschiedenen Bedingungen (TABELLE 1) isoliert man neben Ausgangsmaterial (Ia) 2.4.5-Trimethoxy-acetophenon (IIa) (FplOlo) und in Ausbeuten unter 1% 4-Hydroxy-2,5-dimethoxy-acetophenon (IIb) und zwei weitere Verbindungen noch unbekannter Konstitution.

TABELLE 1: Umsetzung von 1.2.4.5-Tetramethoxybenzol mit Eisessig/Polyphosphorsäure.

Zeit Stdn.	Rkt-Temp. °C	Ia ⁺	Ausbeute % IIa ⁺⁺
5	80	33	13
16	80	21	16.5
24	80	16	14
44	70	2	11

+) Ausbeute bezogen auf eingesetztes Ia

++) Ausbeute bezogen auf umgesetztes Ia



Der Strukturbeweis für IIa stützt sich auf den Schmelzpunkt⁴⁾ die Analyse, das IR-Spektrum in CHCl_3 : $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 6.01μ und das KMR-Spektrum in CDCl_3 : CH_3CO 2.6ppm (3 sing.), $-\text{OCH}_3$ 3.85-3.95ppm (3x3 sing.) Ar-H 6.55ppm (1 sing.) 7.45ppm (1 sing.).

Diese abnormale Friedel-Crafts-Acylierung, bei der offenbar eine Sauerstoff-Aryl-Bindung gespalten wird, wurde unseres Wissens bisher nicht beobachtet. Die Reaktion ist mit einer Oxydation gekoppelt: aus den Reaktionsansätzen wurden (auch beim Arbeiten unter N_2) pro Mol entstandenem IIa 1.2; 1.43; 1.65 Mol 2,5-Dimethoxy-p-benzochinon isoliert.

In analoger Weise entstehen aus Ib in Polyphosphorsäure und aus Ic in Eisessig/Polyphosphorsäure 4-Hydroxy-2,5-dimethoxy-acetophenon (IIb), 2,5-Dimethoxy-p-benzochinon und in geringer Ausbeute zwei noch nicht identifizierte Verbindungen. Die Struktur IIb ist durch folgende Umsetzungen und physikal. Daten gesichert: IIb gibt mit Acetanhydrid ein Monoacetat

$C_{12}H_{14}O_5$; Ätherspaltung führt zum 2.4.5-Trihydroxy-acetophenon, dessen IR-Spektrum mit einer unabhängig gewonnenen Vergleichsprobe identisch ist; IR-Spektrum in $CHCl_3$ ν_{OH} 2.83 μ , $\nu_{C=O}$ 5.98 μ ; KMR-Spektrum in $CDCl_3$ CH_3CO 2.6ppm (3 sing.), OCH_3 3.9ppm (6 sing.), Ar-H 6.62ppm (1 sing.) 7.47ppm (1 sing.), OH 6.25ppm (1 sing.).

- 1) W.Baker, J.Chem.Soc. (London) 1941, 662
- 2) G.R.Ramage, C.V.Stead, J.Chem.Soc. (London) 1953, 1393
- 3) W.Schäfer, und R.Leute, Chem.Ber. in Vorbereitung.
- 4) J.Reigrodski und J.Tambor, Ber.dtsch.Chem.Ges. 43, 1964 (1910)