

# 1,2,4-Triacetoxybenzol

## Geräte:

500-mL-Dreihalsrundkolben, 250-mL-Dreihalsrundkolben, Rückflusskühler, langes Schlifftthermometer, Schliffstopfen, Messzylinder, Waage, Schliffstopfen, Messzylinder, Wasserbad

## Chemikalien:

Hydrochinon (C, N, Xi, Xn)

Wasserstoffperoxid 12% (C, Xi)

Iod (N, Xi, Xn)

Isopropanol (F, Xi)

Essigsäureanhydrid (C, F, T)

Schwefelsäure konz. (C)

Zwischenprodukt:

p-Benzochinon (N, T)

Endprodukt:

1,2,4-Triacetoxybenzol

**Hinweis:** p-Benzochinon ist blutschädigend und steht im Verdacht Leukämie zu erzeugen!

Essigsäureanhydrid bildet gesundheitsschädliche Dämpfe.

Es sollte unter dem Abzug gearbeitet werden, da das giftige p-Benzochinon über die Atemwege aufgenommen werden kann. Das Tragen von Schutzhandschuhen ist beim Arbeiten mit p-Benzochinon, Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure empfehlenswert. Es ist keine Resorption des p-Benzochinons über die intakte Haut bekannt, es besteht aber die Gefahr von Fleckenbildung durch das in der Reaktionslösung enthaltene Iod und auch das p-Benzochinon selbst.

## Durchführung:

### p-Benzochinon

In einem 500-mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 27,52 g Hydrochinon sowie ca. 100 mL Isopropanol vorgelegt. Es werden 0,295 g Iod zugegeben (laut Literatur sollten 0,15 g verwendet werden) und das Gemisch mit 100 g Wasserstoffperoxid 12 % versetzt. Ein Thermometer wird so in den Kolben eingesetzt, dass es in die Flüssigkeit eintaucht.

Dann wird der Kolbeninhalt auf ca. 80°C erwärmt, bis das Gemisch nach kurzer Zeit von selbst zu sieden beginnt. Hierauf wird die Heizung entfernt und gewartet, bis der Kolbeninhalt auf knapp unter 50 °C abgekühlt ist. Dabei scheiden sich bereits erste Kristalle ab. Der Kolben wird in ein Eisbad gestellt (T bei meinem Versuch 7-8 °C), bis das Thermometer im Kolben ca. 17 °C anzeigt. Dann wird mit Hilfe einer Saugflasche abfiltriert und die bräunlich gefärbten Kristalle mit ca. 80 mL kaltem Isopropanol gewaschen. Das Produkt wird im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

Es wurden 20,10 g (74,4 % d. Th.) feine, gelborangene Kristallnadeln erhalten, welche bei 114,5 °C

Artikel im Web: <http://illumina-chemie.de/124-triacetoxybenzol-t4188.html>

Schmelzen (Lit.: 115,7 °C).

Copyright illumina-chemie.de, Autor: Cumarinderivat, Geschrieben am 27.02.2016

**1,2,4-Triacetoxybenzol**

In einem 250 mL-Dreihals-Rundkolben werden 48 mL Essigsäureanhydrid vorgelegt und langsam ca. 1,8 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugetropft. Dann wird das gepulverte p-Benzochinon (16,0 g) unter Rühren in kleinen Portionen während 15 Minuten zugegeben. Die Temperatur steigt während der Zugabe von 30 °C zu Beginn auf bis zu 50 °C an. Es wird gekühlt, um die Temperatur bei 40-45 °C zu halten. Nach Ende der Zugabe wird für weitere 5 Minuten gerührt und die orangefarbene Lösung dann über 310 g Eis gegossen. Es wird über Nacht stehen gelassen, wobei sich das Produkt langsam absetzt. Anschließend wird mittels einer Saugflasche abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert, beim Waschen des Niederschlags mit Wasser fiel bei meinem Versuch aus dem Filtrat noch eine größere Menge Produkt aus (ca. 1/3 der Gesamtmenge nach Augenmaß). Das Abfiltrieren dieses Niederschlags gestaltete sich als recht schwierig, da er sehr fein war und so als gelartige Masse auf dem Filter lag, gelang aber letztendlich mit viel Geduld.

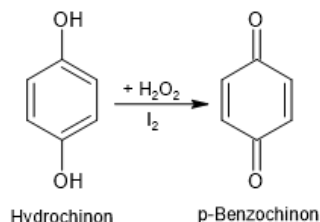
Ausbeute: 35,0 g (93,8 % der Theorie).

**Entsorgung:**

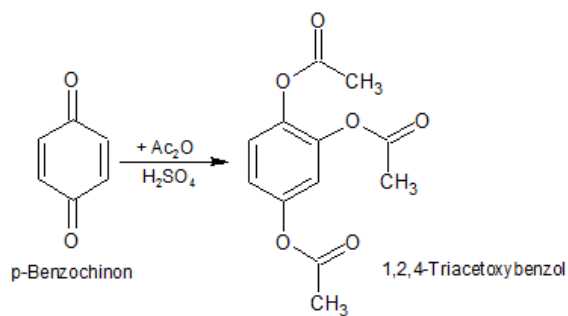
Die iodhaltige Reaktionslösung aus dem ersten Schritt wird so lange mit Natriumthiosulfat versetzt, bis eine vollständige Entfärbung eintritt. Anschließend wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und die Lösung verdünnt in den Ausguss gegeben. Das p-Benzochinon wird entweder aufbewahrt oder zu den organischen Feststoffabfällen gegeben. Die Reaktionslösung aus dem zweiten Schritt wird verdünnt in den Ausguss gegeben. Das 1,2,4-Triacetoxybenzol wird entweder aufbewahrt oder zu den organischen Feststoffabfällen gegeben.

**Erklärung:**

Das Hydrochinon wird durch das Wasserstoffperoxid zum Benzochinon oxidiert. Dabei fungiert Iod als Katalysator.

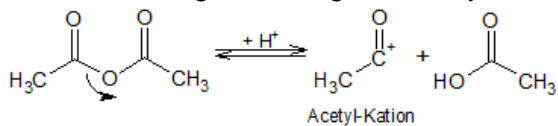


Das Benzochinon wird durch das Essigsäureanhydrid mit Schwefelsäure als Katalysator verestert, sowie in Position 3 acetoxyliert. Diese Reaktion wird auch als Thiele-Winter-Acetylierung oder Thiele-Acetoxylierung bezeichnet.

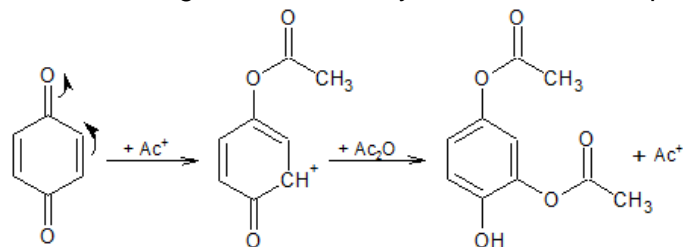


Reaktionsmechanismus:

1. Protonierung des Essigsäureanhydrids



2. Veresterung durch das Acetylkation und nucleophiler Angriff des Acetanhydrids



3. Veresterung der verbleibenden Hydroxygruppe durch Acetanhydrid

