

Die Oxydation von I mit Bleidioxyd oder einer wäßrig-alkalischen Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung färbt das organische Solvens (Benzol oder Äther) sofort tief moosgrün. Daraus läßt sich eine kristalline, tiefgrüne Verbindung isolieren. Die vorläufige magnetische Messung nach der Gouyschen Methode ergab starken Paramagnetismus entsprechend einem Radikalgehalt von 80 %. In Übereinstimmung damit stehen die paramagnetischen Elektronenspektrenmessungen. Im IR-Spektrum erhält man bei  $6,4 \mu$  die für Phenoxyle charakteristische Bande. Das Radikal entspricht in seinem Oxydationspotential dem des 2.4.6-Tri-tert.-butylphenoxy-(1).

Oxydiert man das Phenol in Eisessig mit Salpetersäure, so entsteht unter Verlust einer tert. Butylgruppe eine rote, schön kristallisierende Verbindung, der die Konstitution des entsprechenden o-Chinons zukommt (II).

Eingegangen am 30. Dezember 1957 [Z 559]

<sup>1)</sup> Über Kondensationen von Phenolen mit Triphenylcarbinol s. C. A. Mc Kenzie u. G. Chuchani, J. org. Chemistry 20, 336 [1955].

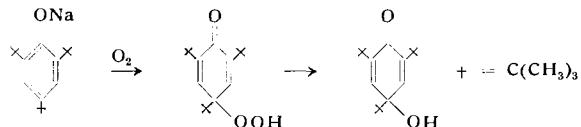
### Umsetzung sterisch behinderter Phenolate mit molekularem Sauerstoff

Von Dr. K. LEY

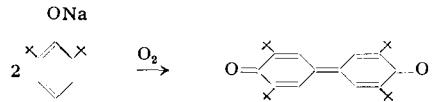
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Neuere Arbeiten<sup>1)</sup> veranlassen mich, vorläufige Ergebnisse zu veröffentlichen.

Bei Umsetzung sterisch behinderter Phenolate mit Sauerstoff erhält man, je nach Konstitution der Ausgangsverbindung verschiedene Reaktionstypen. Sind o- und p-Stellungen zum Sauerstoff besetzt, so entstehen entweder Peroxyde oder, wohl als Folgeprodukte, Chinole:



Steht in p-Stellung eine Methoxy-Gruppe, so bilden sich unter  $\text{CH}_3$ -Verlust p-Benzochinone. Unbesetzte p-Stellung ergibt Dimerisation:



Die Phenolate gewinnt man durch Umsetzung der Phenole mit Triphenylmethyl-natrium in absol. Äther. Die Phenolate werden, in Tetrahydrofuran gelöst, mit reinem Sauerstoff umgesetzt.

Eingegangen am 30. Dezember 1957 [Z 562]

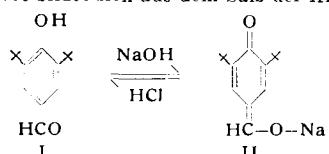
<sup>1)</sup> A. F. Bickel u. H. R. Gersman, Proc. chem. Soc. 1957, 231; M. S. Kharasch u. B. S. Yoshi, J. org. Chemistry 22, 1439 [1957].

### Eine Phenolaldehyd-Hydroxy-methylenchinon-Tautomerie

Von Dr. K. LEY

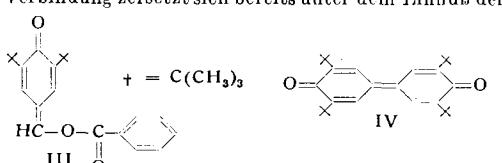
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Eine Arbeit von L. A. Cohen<sup>1)</sup> ist der Anlaß, über Untersuchungen am 3.5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzaldehyd<sup>2)</sup> zu berichten. Dieser Aldehyd löst sich leicht in mäßig konz. Natronlauge<sup>3)</sup>. Im IR-Spektrum des Salzes ist die Carbonyl-Bande, die beim Aldehyd bei  $5,95 \mu$  liegt, nach  $6,2 \mu$  verschoben. Dies entspricht unseren Erfahrungen an anderen chinolinen Systemen. Beim Ansäuern mit 2 n/Salzsäure bildet sich aus dem Salz der Aldehyd zurück.



Ii gibt mit Benzoylchlorid gelbe Kristalle von III.

III ist sehr säureempfindlich und bildet wieder I. Die entspr. Acetyl-Verbindung zerstetzt sich bereits unter dem Einfluß der Luft-



feuchtigkeit. IR-spektroskopisch zeigt III bei  $5,75 \mu$  eine Bande, die der Carbonyl-Gruppe in der Estergruppierung zugeordnet wer-

den kann. Die chinolide Doppelbande befindet sich bei  $6,12$ ;  $6,22 \mu$ . Reduktion von III mit Lithiummalat ergibt den 3.5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzylalkohol<sup>4)</sup>.

Die Befunde von Cohen über die Bildung der Anisole bei der Methylierung der „Enolate“ sterisch behinderter Phenole mit Methyljodid stimmen mit den Erfahrungen bei der analogen Methylierung und Acylierung tautomeriefähiger Phenolaldehyde zu zweifeln. II gibt bei der Oxydation in wäßrig-alkalischem Milieu mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung unter Eliminierung der Aldehyd-Gruppe sofort das 3.5.3'.5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon (IV).

Die weiteren Untersuchungen sollen den Mechanismus dieser Reaktion klären und die Allgemeingültigkeit der beschriebenen Tautomerie an sterisch behinderten Phenolen mit p-ständiger Carbonyl-Gruppe prüfen.

Eingegangen am 7. Januar 1958 [Z 560]

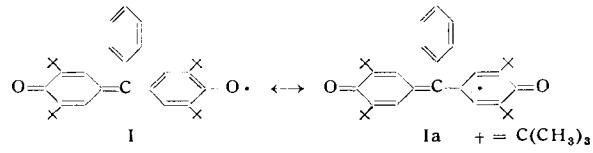
<sup>1)</sup> L. A. Cohen, J. org. Chemistry 22, 1333 [1957]. — <sup>2)</sup> T. W. Campbell u. G. M. Coppinger, J. Amer. chem. Soc. 74, 1469 [1952]. — <sup>3)</sup> G. R. Yohe, J. E. Dunbar, R. L. Pesotti, F. M. Schmidt, F. G. H. Lee u. E. C. Smith, J. org. Chemistry 21, 1289 [1956]. — <sup>4)</sup> G. M. Coppinger u. T. W. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 75, 734 [1953].

### Zur Unterscheidung möglicher mesomerer Grenzzustände bei „Aroxylen“

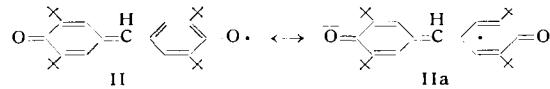
Von Dr. K. LEY, Prof. Dr. EUGEN MÜLLER  
und Dipl.-Phys. K. SCHEFFLER

Chemisches Institut der Universität Tübingen

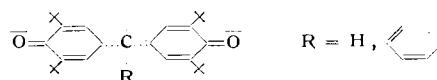
Bei der Oxydation des Bis-[3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl]-phenylmethans<sup>1)</sup> mit wäßriger alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung färbt sich das organische Lösungsmittel (Benzol oder Äther) sofort rotbraun. Es läßt sich eine grün-gelbe, feste, stark paramagnetische Verbindung (I) isolieren. Magnetische Messungen des festen Radikals nach der Gouyschen Methode ergeben einen Radikalgehalt von 85 %.



Im IR-Spektrum erhält man bei  $6,4 \mu$  die für solche Radikale charakteristische Bande. Die phenolische Hydroxy-Bande ist nicht mehr vorhanden. Die para-magnetischen Elektronenspektren (E-P-R) des Coppinger-Kharasch-Yoshi-Ra-

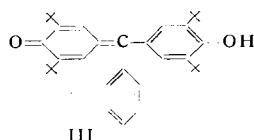


dikals<sup>2)</sup> ( $\text{g}$ -Faktor 2,006) können wir bestätigen. Auch I zeigt starke paramagnetische Elektronenspektrenabsorption in Übereinstimmung mit unseren magnetischen Messungen nach der Gouyschen Methode. Der Vergleich der EPR-Spektren von I und II (Proton am Methan-Kohlenstoff) zeigt, daß bei II und in Analogie dazu wahrscheinlich auch bei I die Elektronendichte am Methankohlenstoff größer ist als in den benachbarten aromatischen bzw. chinolinen Kernen, d. h., daß die folgende mesomere Grenzanzordnung von besonderer Bedeutung ist:



Über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Sauerstoff läßt sich vorläufig noch nichts aussagen.

Das phenolische Zwischenprodukt der Oxydation (III) besitzt, trotz der starken sterischen Behinderung, ein saures Wasserstoffatom. Mit Alkali oder organischen Basen wie Piperidin, Dimethylamin u. a. erhält man mit dem in Äthanol gelösten III sofort eine



intensive Blaufärbung. Wir erklären die leichte Abspaltbarkeit des Protons durch die Aromatisierungstendenz des chinolinen Kerns und den dadurch hervorgerufenen Elektronenzug. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe und erscheint bei Zugabe von Äthanol wieder. Die Substanz ist in ihrem Verhalten

vergleichbar dem Benzaurin<sup>3</sup>). Im IR-Spektrum von III, gemessen in CCl<sub>4</sub>, erscheint die phenolische Hydroxy-Gruppe bei 2,75 μ, während die chinolide Doppelbande nach 6,15; 6,25 μ verschoben ist.

Eingegangen am 30. Dezember 1957 [Z 567]

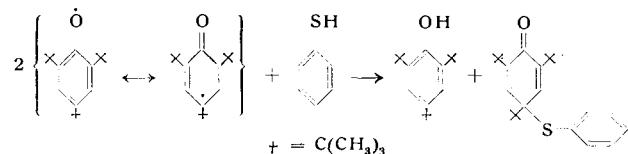
<sup>1)</sup> T. H. Coffield, A. H. Filbey, G. G. Ecke u. A. J. Kolka, J. Amer. chem. Soc. 79, 5019 [1957]. — <sup>2)</sup> G. M. Copping, ebenda 79, 501 [1957]. — <sup>3)</sup> B. S. Yoshi, Chem. and Ind. 77, 525 [1957]. — <sup>4)</sup> P. Karrer: Lehrb. der org. Chemie, 12. Aufl., Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1954, S. 588.

## Herstellung von Thiochinoläthern mit Sauerstoff-Radikalen

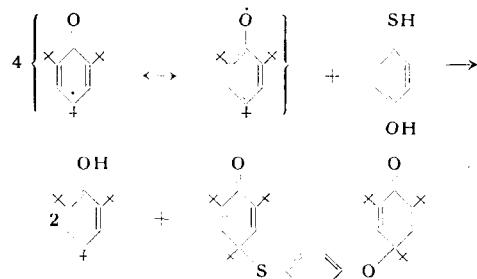
Von Dr. K. LEY, Prof. Dr. EUGEN MÜLLER  
und Dipl.-Chem. W. SCHMIDHUBER

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Wir zeigten, daß Sauerstoff-Radikale Phenole und Naphthole dehydrieren und den instabilen Aroxyl-Teil in Form der Chinoläther konservieren<sup>1)</sup>. Diese Umsetzung läßt sich entspr. auf Thionaphthalen übertragen und ergibt die Thiochinoläther als schön kristallisierende Verbindungen:



Die Reaktion spielt sich wie eine Titration ab und ergibt etwa 90% Ausbeute. Analog bilden sich die entspr. Thionaphthal-chinoläther. Sie sind völlig stabil. Hier kommt das unterschiedliche Verhalten von Sauerstoff gegenüber Schwefel (Einfach- bzw. Doppelbindungstendenz) sehr deutlich zum Ausdruck (vgl.<sup>1</sup>). Während Hydrochinone von Aroxylen zu Chinonen dehydriert werden, entsteht mit p-Hydroxy-thiophenol ein gemischter Chinol-thio-chinoläther:



## Versammlungsberichte

### Deutsche Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik

28. September bis 3. Oktober 1957 in Regensburg

W. KATNER, Leipzig: Anti-Aphrodisiaca.

Über die Geschichte der Anti- oder in einem Worte „Antaphrodisiaca“ ist bisher sowohl von Medizin- als auch von Pharmaziehistorikern so gut wie nicht gearbeitet worden, obgleich die Behandlung der schon von dem Byzantiner Paulus von Ägina im 7. nachchristlichen Jahrhundert als hirnkrank hingestellten Liebenden bis in die Neuzeit hinein bei den Ärzten eine wichtige Angelegenheit war. Man ging den verschiedenen vermeintlichen „Liebeskrankheiten“, als welche vom 17. Jahrhundert an zur Haupsache die jetzt verschwundene „Bleichsucht“ oder Chlorose der jungen Mädchen angesehen wurde, bis zur Liebestollheit, also bis zur Satyriasis und Nymphomanie hin, mit allen erdenklichen Methoden zu Leibe, von denen der Gebrauch von Heilpflanzen und Drogen mit am ältesten ist. So wurden z. T. vom Altertum an bis in die Jetzzeit hinein eine ganze Reihe von Mitteln wie etwa Lattich, Hanf, Keuschlamm (*Agnus castus*), Seerosen, Kampfer, Hopfen, Kaffee und Soda zur Dämpfung der Libido angewandt, ohne daß ihnen — vielleicht mit Ausnahme des u. U. östrogen-artige Substanzen enthalten Hopfens — eine sichere antaphrodisierende Wirkung zugesprochen werden kann.

Französische Kliniker unterschieden im vorigen Jahrhundert die lediglich dämpfenden „Antaphrodisiaca“ von den jeden Liebestrieb im Keime ersticken „Anaphrodisiaca“, von denen die ersten bei zu Triebstarken, die letzteren aber bei venerisch Er-

krankten sowie bei den oft für ihre Umgebung gefährlichen Triebabartigen indiziert sind. Als Antaphrodisiaca stehen heute alle kräftigen Sedativa zur Verfügung, von denen sich besonders Brom-Präparate bewähren, während als völlig und mit absoluter Sicherheit anaphrodisierend nach *de Boor* Östrogene wie z. B. Östron, Östradiolbenzoat und Stilbostrol bei Männern (bzw. entspr. Präparate aus männlichen Sexualhormonen bei Frauen) anzusehen sind.

E. H. SCHULZ, Dortmund: Die Möglichkeit eines Zusammenhangs zwischen „Dreckapotheke“ und Stahl-Härtungsmitteln.

Mittelalterliche Rezeptbücher empfehlen die in der Dreckapotheke benutzten Mittel (Blut, menschliche und tierische Exkremente usw.) auch als Flüssigkeiten für das Härteln des Stahles durch ein Abschrecken. Eine besondere Wirkung wurde nach unseren heutigen Kenntnissen dadurch nicht erzielt, jedoch lag offenbar diesen Empfehlungen eine — allerdings irgende — Schlüssefolgerung aus praktisch richtigen Beobachtungen und Erfahrungen zugrunde. Weiches Eisen wird nämlich durch langzeitiges Glühen in Holzkohle oder sehr Kohlenstoff-reichen Stoffen infolge Eindiffundieren von Kohlenstoff härter und für ein Härteln durch Abschrecken besonders geeignet. Diese Behandlung war bereits in sehr frühen Zeiten üblich; dabei wurden auch die oben genannten organischen Stoffe benutzt, und zwar mit besonders gutem Erfolg, weil aus ihnen neben dem Kohlenstoff auch Stickstoff in das Eisen überging, der die Härtung stark erhöhte. Hier übten also Mittel der Dreckapotheke in der Technik tatsächlich eine überaus günstige Wirkung aus, wodurch vielleicht ihre Einschätzung ganz allgemein gesteigert wurde.

[VB 986]