

Die Oxydation von I mit Bleidioxid 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 Elektronenresonanzmessungen. Im IR-Spektrum erhält man bei 6,4 μ die für Phenoxyle charakteristische Bande. Das Radikal entspricht in seinem Oxydationspotential dem des 2,4,6-Tri-tert.-butylphenoxyl-(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]

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

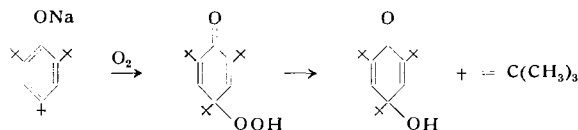
Umsetzung sterisch behinderter Phenolate mit molekularem Sauerstoff

Von Dr. K. LEY

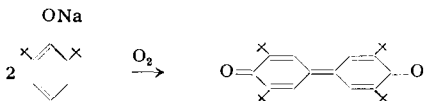
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Neuere Arbeiten¹⁾ 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 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]

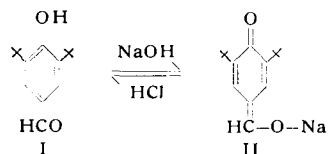
¹⁾ A. F. Bickel u. H. R. Gersman, Proc. chem. Soc. 1957, 231; M. S. Kharasch u. B. S. Yoshi, J. org. Chemistry 22, 1439 [1957].

Eine Phenolaldehyd-Hydroxy-methylenchinon-Tautomerie

Von Dr. K. LEY

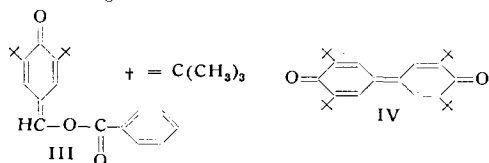
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Eine Arbeit von L. A. Cohen¹⁾ ist der Anlaß, über Untersuchungen am 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzaldehyd²⁾ zu berichten. Dieser Aldehyd löst sich leicht in mäßig konz. Natronlauge³⁾. Im IR-Spektrum des Salzes ist die Carbonyl-Bande, die beim Aldehyd bei 5,95 μ liegt, nach 6,2 μ verschoben. Dies entspricht unseren Erfahrungen an anderen chinoliden 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 zersetzt sich bereits unter dem Einfluß der Luft-



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

den kann. Die chinolide Doppelbande befindet sich bei 6,12; 6,22 μ . Reduktion von III mit Lithiumalanat ergibt den 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzylalkohol⁴⁾.

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 Stoffe überein. Es liegt somit kein Grund vor, an der Tautomeriemöglichkeit solcher 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]

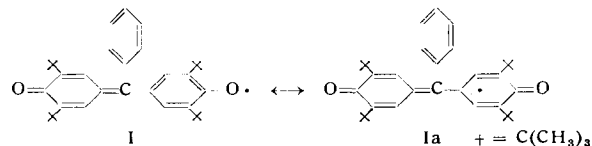
¹⁾ L. A. Cohen, J. org. Chemistry 22, 1333 [1957]. — ²⁾ T. W. Campbell u. G. M. Coppinger, J. Amer. chem. Soc. 74, 1469 [1952]. — ³⁾ G. R. Yohe, J. E. Dunbar, R. L. Pesotti, F. M. Schmidt, F. G. H. Lee u. E. C. Smith, J. org. Chemistry 21, 1289 [1956]. — ⁴⁾ G. M. Coppinger u. T. W. Campbell, J. Amer.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

Zur Unterscheidung möglicher mesomerer Grenzzustände bei „Aroxylen“

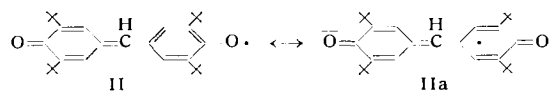
Von Dr. K. LEY, Prof. Dr. EUGEN MÜLLER
und Dipl.-Phys. K. SCHEFFLER

Chemisches Institut der Universität Tübingen

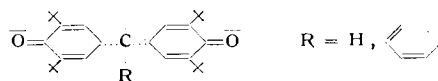
Bei der Oxydation des Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]-phenylmethans¹⁾ mit wäßriger alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung färbt sich das organische Lösungsmittel (Benzol oder Äther) sofort rotbraun. Es läßt sich eine grün-gelbe, feste, stark paramagnetische Verbindung (I) isolieren. Magnetische Messungen des festen Radikals nach der Gouyschen Methode ergeben einen Radikalgehalt von 85 %.



Im IR-Spektrum erhält man bei 6,4 μ die für solche Radikale charakteristische Bande. Die phenolische Hydroxy-Bande ist nicht mehr vorhanden. Die paramagnetischen Elektronenresonanz-Messungen (E-P-R) des Coppinger-Kharasch-Yoshi-Ra-

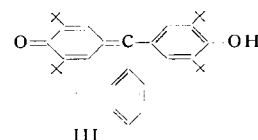


dikals²⁾ (g-Faktor 2,006) können wir bestätigen. Auch I zeigt starke paramagnetische Elektronenresonanzabsorption in Übereinstimmung mit unseren magnetischen Messungen nach der Gouyschen Methode. Der Vergleich der EPR-Spektren von I und II (Proton am Methan-Kohlenstoff) zeigt, daß bei II und in Analogie dazu wahrscheinlich auch bei I die Elektronendichte am Methankohlenstoff größer ist als in den benachbarten aromatischen bzw. chinoliden Kernen, d. h., daß die folgende mesomere Grenz-anordnung 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 chinoliden 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