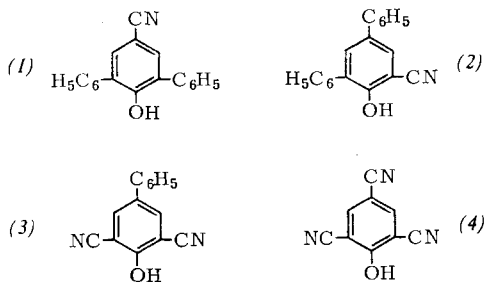


2.6-Dicyan-4-phenylphenol (3) entsteht aus 4-Hydroxydiphenyl, indem man es mit Formaldehyd zum 2.6-Dihydroxy-methyl-4-phenylphenol kondensiert, dieses methyliert, zur Dicarbonsäure oxydiert, über das Amid dehydratisiert und schließlich entmethyliert. Mit Bleitetraacetat in Eisessig wird (3) zu einem blauen, noch nicht näher untersuchten Radikal oxydiert.

Schließlich gelang es uns auch, 2.4.6-Tricyanphenol (4) herzustellen, indem wir Methoxytrimesinsäure in das Triamid umwandelten, dehydratisierten und den Methyläther spalteten. (4) ist eine starke Säure, ($pK_c = 1,0$ bei 20°C und einer Ionenstärke $\mu = 0,02$), ähnlich wie Pikrinsäure. (4) ließ sich bisher nicht oxydieren.



Die Halbstufenpotentiale wurden von F. W. Steuber [3] polarographisch mit einer rotierenden Graphitelektrode in Acetonitril/Wasser 9:1, das $0,01\text{ M N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ enthält, gegen eine Silber/Silberchlorid-Elektrode gemessen. Die Potentiale nehmen mit zunehmender Cyanierung stark zu (Tabelle 1).

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale.

Verbindung	Fp [$^\circ\text{C}$]	E _{1/2} [mV]	Farbe des Radikals
2.4.6-Triphenylphenol [4]	149–150	+ 211	rot
4-Cyan-2.6-diphenylphenol	165–166,5	+ 549	grün
2-Cyan-4.6-diphenylphenol	138–139	+ 593	rot
2.6-Dicyan-4-phenylphenol	215 (Zers.)	>+ 800	blau
2.4.6-Tricyanphenol	185 (Zers.)	—	—

Für die Stabilität der Phenoxy-Radikale ist es also nicht erforderlich, daß die Substituenten in 2.4- und 6-Stellung besonders groß sind. Alle Radikale wurden durch ESR-Messungen charakterisiert [5].

Eingegangen am 24. März 1964 [Z 707]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] D. Schminke, Dissertation, Universität Marburg, 1961.
[2] Die Vorstufen untersuchte K. Schromm.
[3] F. W. Steuber, Dissertation, Universität Marburg, 1963; F. W. Steuber u. K. Dimroth, Tagung für moderne elektrochemische Analysemethoden, Eisenach, April 1964.
[4] K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell u. K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 (1959).
[5] Gemessen von F. Bär, Marburg.

Die Konstitution des dimeren 2.4.6-Triphenyl-phenoxyls

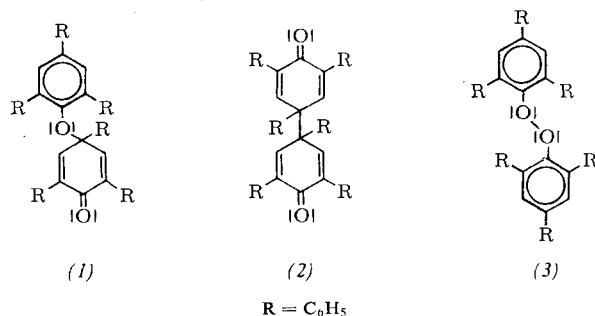
Von Prof. Dr. K. Dimroth und Dipl.-Chem. A. Berndt
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

2.4.6-Triphenylphenol läßt sich leicht zu einem roten, gegen Sauerstoff völlig stabilen Radikal dehydrieren [1], das als farbloses Dimeres auskristallisiert. In Lösung zerfällt das Dimere zum Teil in 2.4.6-Triphenylphenoxyl-Radikale (Dissoziationskonstante in Benzol $4 \cdot 10^{-5}$ bei 20°C , Dissoziationswärme $\approx 10\text{ kcal/Mol}$). Das Gleichgewicht zwischen dem

farblosen Dimeren und dem roten Monomeren stellt sich so schnell ein, daß man Lösungen des Dimeren z. B. mit einer Hydrochinon-Lösung glatt redoxitrieren kann.

Die Substitution des zentralen Kerns des Triphenylphenols durch große Gruppen (Brom, ein oder zwei Phenylreste) verschiebt die Lage des Gleichgewichtes stark zugunsten des Dimeren und setzt die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung herab. Diese Beobachtungen ließen uns an der Formel (1) für das Dimere zweifeln. Zwar findet man im IR-Spektrum des Dimeren eine Doppelbande bei 1665 und 1642 cm^{-1} , die der C=O-Schwingung eines Chinols zugeordnet werden könnte [2], doch auch ein Dichinol (2) stünde mit diesem Befund in Einklang. Eine Bande bei 958 cm^{-1} , also im Bereich der Peroxyd-Absorptionen, deutet auf die Phenolperoxyd-Formel (3) [3]. Die Formulierung als Ionenpaar [4] scheidet dagegen aus, da weder das Anion noch das Kation [5] im Bereich der Doppelbande absorbieren.



Durch Umsetzen von 2.4.6-Triphenylbenzol-diazonium-fluoroborat mit $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ [*] und Spaltung des Methyläthers mit Pyridinhydrochlorid erhielten wir [^{18}O]-2.4.6-Triphenylphenol und hieraus durch Oxydation das Dimere mit ca. 55 At.-% ^{18}O . Die Verschiebungen der IR-Absorptionsbanden (Tabelle 1) zeigen, daß die Doppelbande bei 1665 und 1642 cm^{-1} von einer C=O-Schwingung herrührt. Die Peroxyd-Struktur (3) scheidet damit aus, zumal die Bande bei 958 cm^{-1} nicht wesentlich verschoben wird. Das Auftreten einer Verschiebung im Ätherbereich schließt die Struktur (2) aus.

Tabelle 1. Charakteristische Banden des dimeren [^{16}O]- und [^{18}O]-2.4.6-Triphenylphenoxyls (1) (ca. 55 At.-% [^{18}O]) in CCl_4 .

$\tilde{\nu}[\text{O}^{16}]- (1)$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}[\text{O}^{16}] + [\text{O}^{18}]- (1)$ [cm^{-1}]	$\Delta\tilde{\nu}$
1665	1665, 1620	46
1642	1642, 1597	45
1201	1185	16
958	956	2

Damit ist die Chinol-Struktur (1) (oder eine aus diesen Versuchen nicht auszuschließende, allerdings weniger wahrscheinliche o-Chinol-Struktur) gesichert. Zur Spaltung der C–O-Bindung in Lösung zur Bildung des Radikals ist also nur eine sehr kleine Aktivierungsenergie erforderlich.

Die Ergebnisse werden durch eine Röntgenstrukturanalyse des dimeren 3-Brom-2.4.6-triphenyl-phenoxyls bestätigt, aus der zusätzlich hervorgeht, daß es sich um das p-Chinol-Derivat handelt [6].

Eingegangen am 24. März 1964 [Z 708]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell u. K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 (1959).
[2] E. Müller, K. Ley u. G. Schlechte, Chem. Ber. 90, 2660 (1957).
[3] St. Goldschmidt u. Ch. Steigerwald, Liebigs Ann. Chem. 438, 202 (1924).
[4] E. Müller, K. Ley u. W. Schmidhuber, Chem. Ber. 89, 1738 (1956).
[5] W. Umbach, Dissertation, Universität Marburg, 1962.
[6] R. Allmann, persönliche Mitteilung.
[*] Prof. D. Samuel, Rehovoth, Israel, danken wir für das markierte Methanol.