

KURT LEY, EUGEN MÜLLER und GEORG SCHLECHTE

Über Sauerstoffradikale, VII¹⁾

DAS 2-TERT.-BUTYLOXY-4.6-DI-TERT.-BUTYL-PHENOXYL-(1)²⁾

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 11. April 1957)

Es wird über ein Verfahren berichtet, mehrwertige Phenole in guten Ausbeuten in die entsprechenden Mono-tert.-butyl-äther überzuführen. Herstellung sowie einige chemische und physikalische Eigenschaften des neuen 2-tert.-Butyloxy-4.6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) werden beschrieben. Die Formulierung des festen „dimeren“ Radikals als Chinoläther bzw. Oxoniumoxylat wird erörtert.

In der VI. Mitteilung haben wir über das 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(1) berichtet¹⁾. Um die Konstitutionsbedingungen für Sauerstoffradikale näher kennen zu lernen, wählten wir als weitere Untersuchungsbeispiele andere tert.-butylierte Di- und Triphenole, deren eine Hydroxylgruppe durch die tert.-Butylgruppe verschlossen ist. Im folgenden sei zunächst über die Herstellung solcher tert.-Butyloxy-phenole berichtet.

HERSTELLUNG VON TERT.-BUTYLOXY-PHENOLEN³⁾

Die bekanntlich recht schwierige Verätherung von Phenolen zu tert.-Butyloxyphenolen verläuft mittels Isobutylens und wenig konz. Schwefelsäure als Katalysator in Petroläther dann in sehr guten Ausbeuten, wenn erstens die Konkurrenzreaktion — die Kernalkylierung — nicht stattfinden kann, d. h. wenn die entsprechenden Stellen bereits durch andere Gruppen — im vorliegenden Fall mit tert.-Butylresten — besetzt sind. Die zweite Bedingung für den glatten Reaktionsverlauf ist die Anwesenheit von einer oder von zwei Hydroxygruppen in *p*- bzw. *o*-Stellung zu dem zu veräthernden phenolischen Hydroxyl. Die Verätherung erfolgt dann an der sterisch günstigsten Hydroxylgruppe (freieste Lage).

So gelingt es, die Butyloxy-phenole I (4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenol)⁴⁾, II (2-tert.-Butyloxy-4.6-di-tert.-butyl-phenol) und III (2-tert.-Butyloxy-4.6-di-tert.-butyl-resorcin) in sehr guten Ausbeuten herzustellen.

Die analytischen Befunde (Elementaranalyse, Mol.-Gew. und Zerewitinoff-Reaktion) sprechen für das Vorliegen solcher Phenole.

Im IR-Spektrum von II erscheint die sterisch behinderte OH-Bande scharf ausgeprägt bei 2.87 μ . D. R. STEVENS³⁾ gibt die Lage der tert.-Butyl-phenoläther-Bande bei 1170 cm^{-1} (8.55 μ) an. Auch im Spektrum von II erscheint die Bande in diesem Bereich.

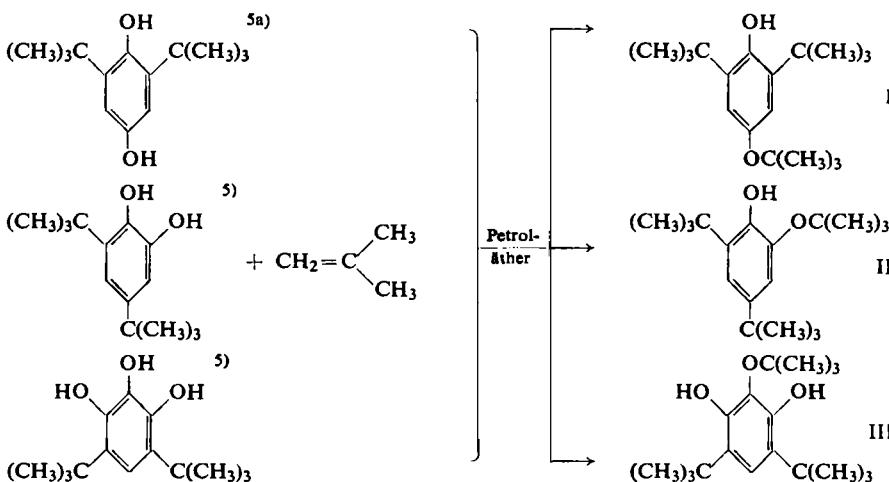
¹⁾ VI. Mitteil.: E. MÜLLER, K. LEY und W. SCHMIDHUBER, Chem. Ber. **89**, 1738 [1956].

²⁾ Diese Verbindung wurde in einer zusammenfassenden Arbeit erstmals kurz erwähnt: E. MÜLLER und K. LEY, Chemiker-Ztg. **80**, 622 [1956].

³⁾ Vgl. hierzu auch D. R. STEVENS, J. org. Chemistry **20**, 1232 [1955].

⁴⁾ Andere Darstellungsverfahren, Folgeprodukte bei der Oxydation und IR-Spektrum von I s. l.c.).

Im IR-Spektrum von III findet sich nur eine scharf ausgeprägte Hydroxylbande bei 2.85μ . Die Ätherbande liegt bei 8.6μ .



Über die Dehydrierung von I zu dem entsprechenden Aroxyl hatten wir bereits in dieser Zeitschrift berichtet¹⁾. Daher beschränken wir uns in dieser Mitteilung auf die Beschreibung des aus II darstellbaren Aroxyls und werden in einer späteren Veröffentlichung über die aus III entstehenden Oxydationsprodukte berichten.

2-TERT.-BUTYLOXY-4,6-DI-TERT.-BUTYL-PHENOXYL-(I) (IV)

1. Herstellung

Dehydriert man eine Lösung von II in Lösungsmitteln wie Benzol oder Äther unter Reinststickstoff mit einer wäßrig-alkalischen Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung, so färbt sich das organische Solvens augenblicklich blaugrün. Bei der Aufarbeitung hinterbleibt ein grünes, zähes Öl, das langsam zu zitronengelben Kristallen erstarrt. Diese gelbe Verbindung löst sich in unpolaren Lösungsmitteln, z. B. Benzol oder Äther mit blaugrüner Farbe. Bereits 10° unterhalb des Schmelzbereiches färbt sich die Substanz grün und zersetzt sich von $92-99^\circ$ zu einer blauen Schmelze. Die Analyse zeigt, daß IV ein Monodehydroprodukt von II ist. Die unter Stickstoff durchgeführte Mol.-Gewichtsbestimmung ergibt, daß IV auch in verdünnter Lösung fast vollständig dimer vorliegt. Erwärmt man eine Lösung von IV, z. B. in Benzol, so erfolgt deutliche Farbvertiefung nach Blau. Beim Abkühlen tritt Farbaufhellung ein. Selbst unter Stickstoff zersetzen sich die Radikallösungen langsam bei längerem Aufbewahren. Alle Operationen mit IV müssen unter Reinststickstoff durchgeführt werden, da seine Lösungen sauerstoffempfindlich sind. Im festen Zustand ist IV einige Zeit an der Luft haltbar. Die quantitative Bestimmung von IV wurde wie früher¹⁾ jodometrisch durch-

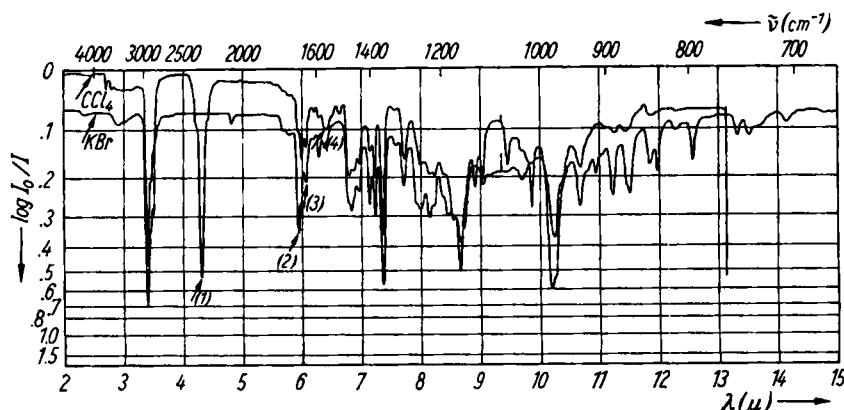
¹⁾ H. SCHULZE und W. FLAIG, Liebigs Ann. Chem. **575**, 231 [1952].

^{5a)} E. MÜLLER und K. LEY, Chem. Ber. **88**, 606 [1955].

geführt. Dabei zeigt sich, daß bei der Oxydation von II völlige Dehydrierung stattgefunden hat.

2. Infrarotspektren

Im Infrarotspektrum von IV, gemessen in Kaliumbromid, erscheint bei 5.95μ (2) und 6.07μ (3) die für den chinoliden Zustand charakteristische Doppelbande. Die phenolische OH-Bande des Ausgangsphenols II ist nicht mehr vorhanden. Bei der Messung in Lösung (Tetrachlorkohlenstoff unter Kohlendioxydatmosphäre; die Bande (1) stammt von dem Schutzgas) ändert sich das Spektrum nur ganz wenig. Die wahrscheinlich für Sauerstoffradikale charakteristische Bande bei ca. 6.4μ (4) erscheint nur andeutungsweise. Daraus folgt, daß in der intensiv farbigen Lösung nur geringe Dissoziation in Radikale stattfindet. Dieser Befund steht im Einklang mit den Mol.-Gewichtsbestimmungen (die gefundenen Werte sprechen für eine dimere Verbindung auch in verdünnter Lösung) und den weiter unten angegebenen magnetischen Meßergebnissen.



IR-Spektrum von IV, gemessen in Kaliumbromid und in Tetrachlorkohlenstoff

3. Magnetisches Verhalten

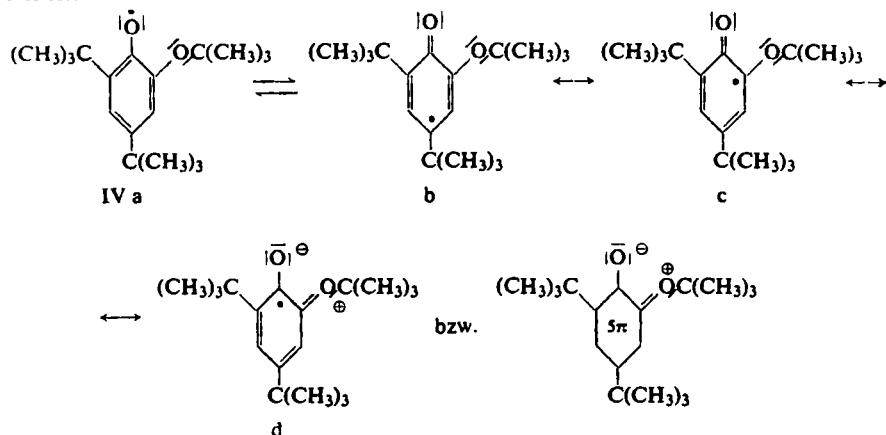
Die magnetische Messung einer 5.5-proz. benzolischen Lösung von IV nach der Gouyschen Methode gibt bei Zimmertemperatur einen Radikalgehalt von etwa 2%. Beim Erwärmen auf 65° vertieft sich die Farbe der Lösung nach Blau, und gleichzeitig tritt ein beträchtlicher Paramagnetismus, entsprechend einem Radikalgehalt von 26% auf. Schon während der Messung bei dieser Temperatur erfolgt langsame Zersetzung von IV. Bei länger andauernden Messungen bei höheren Temperaturen beobachtet man einen allmählichen Abfall des Paramagnetismus (vgl. dazu die Tab. mit den magnetischen Meßergebnissen).

Die gelbe feste Verbindung IV ist diamagnetisch.

4. Zur Konstitution von IV

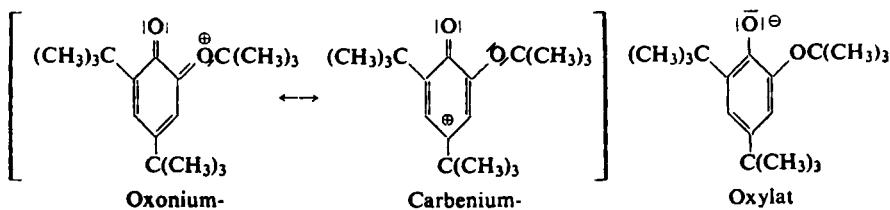
Die magnetischen Messungen beweisen, daß IV in verdünnter Lösung und bei höheren Temperaturen teilweise als Radikal vorliegt. Für dieses Aroxyl lassen sich

gemäß unsereren früheren Ausführungen u. a. die folgenden mesomeren Formeln aufstellen:



Im Gegensatz zu dem in festem Zustand farblosen 4-tert.-Butyloxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1), das beim Lösen in unpolaren Lösungsmitteln zu 100% in tief gefärbte Radikale zerfällt, dissoziiert IV nur noch im geringen Maße. Des weiteren ist IV instabiler als das entsprechende 4-tert.-Butyloxy-phenoxy. Die weitgehende „Dimerisation“ lässt sich durch die geringere sterische Hinderung⁶⁾ erklären.

Die mesomere Form IV d, die als zusätzlicher stabilisierender Faktor (im Vergleich zu Trialkyl-phenoxylen, z. B. dem Tri-tert.-butyl-phenoxy) auftritt, scheint nicht so wirksam zu sein, wie wenn diese Gruppe sich in 4-Stellung des Systems befindet:



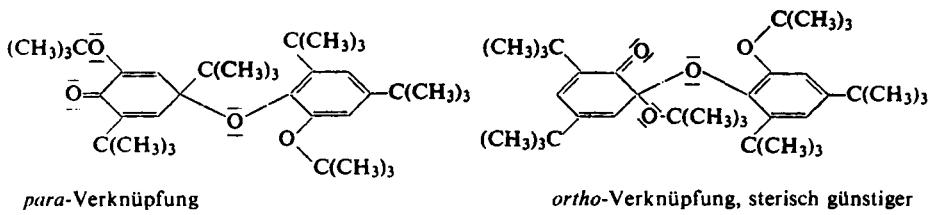
Da es sich hier um eine „quasi“-chinoide Struktur handelt, kann man in dem labilen Verhalten von IV eine gewisse Verwandtschaft zu den meist nicht sehr stabilen *ortho*-Chinonen erblicken, während beim 4-tert.-Butyloxy-phenoxy die entsprechende mesomere Form zu den beständigeren *para*-Chinonen hinweist.

In der letzten Mitteilung¹⁾ versuchten wir das Verhalten des dort beschriebenen Radikals durch eine Elektronendisproportionierung zu erklären. Auf Grund unserer neuesten Untersuchungen neigen wir zu der Auffassung, daß bei der „Dimerisation“ von Sauerstoffradikalen auch die Formulierung der entstehenden Verbindungen als Chinoläther²⁾ in Betracht gezogen werden muß. Diese „Dimeren“ können je nach

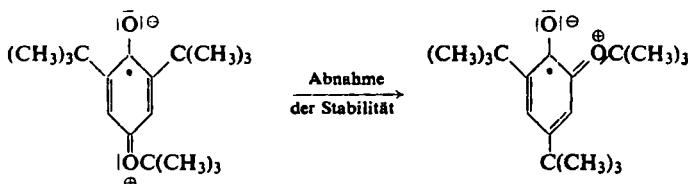
⁶⁾ Statt einer sperrigen tertären Butylgruppe befindet sich in Nachbarschaft zum „Radikalsauerstoff“ eine tert.-Butyloxy-Gruppe, die durch die Winklung am Äthersauerstoff viel weniger abschirmend wirkt.

⁷⁾ Vgl. dazu die in Kürze in der gleichen Zeitschrift erscheinende VIII. Mitteil.

Konstitution mehr oder weniger leicht in „mesomere“ Sauerstoffradikale dissoziieren. Im vorliegenden Fall führt dies zu den folgenden Formulierungsmöglichkeiten für das „Dimere“ von IV:



Eine Unterscheidung zwischen *para*- und *ortho*-Chinoläther war bisher noch nicht möglich. Im übrigen bleibt die Formulierungsmöglichkeit der „Chinoläther“ als durch „Elektronen-Disproportionierung“ entstandene „Salze“ (Oxonium- bzw. Carbenium-oxylate) durchaus bestehen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es auch Übergänge



zwischen beiden Verbindungstypen, Chinoläther \rightleftharpoons Oxonium- bzw. Carbenium-oxylat gibt.

Die vorliegende Untersuchung zeigt wiederum sehr deutlich, daß für die Stabilität von Sauerstoffradikalen -- und im weiteren Umfange für Radikale allgemein -- sterische Effekte und Mesomeriefaktoren die entscheidende Rolle spielen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten mit dem Radikal IV wurden unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt^{8).} Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf Rohprodukte.

Herstellung von tert.-Butyloxy-phenolen

a) 4-*tert*.-*Butyloxy*-2,6-di-*tert*.-*butyl-phenol* (**1**): 3.4 g 2,6-Di-*tert*.-*butyl-hydrochinon*^{5a}), in 250 ccm Petroläther (Sdp. 50 – 70°) gelöst, gibt man zu 20 ccm kondensiertem Isobutylen, fügt 2 Tropfen konz. Schwefelsäure zu und läßt unter kräftigem Rühren langsam auf Zimmer-temperatur kommen. Während 3 Std. leitet man einen langsamen Strom von *Isobutylen* durch, schüttelt dann mit 2 n NaOH durch, wäscht mit Wasser nach und trocknet über Natriumsulfat. Nach Abziehen des Petroläthers hinterbleiben fast farblose Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol von 99 – 100° schmelzen. Ausb. 3.05 g (72% d. Th.).

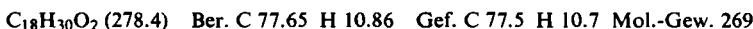
$C_{18}H_{30}O_2$ (278.4) Ber. C 77.65 H 10.86 Gef. C 77.7 H 10.8 Mol.-Gew. 268

(nach RAST in Camphen)

⁸⁾ F.-R. MEYER und G. RONDE, Angew. Chem. **52**, 637 [1939].

139.5 mg Sbst. geben nach ZEREWITINOFF²⁾ (in Anisol) 13.4 ccm CH₄ bei 734 Torr und 25°. Ber. akt. Wasserstoff 12.2 ccm CH₄; gef. akt. Wasserstoff 11.75 ccm CH₄ (96% d.Th.).

b) 2-*tert.-Butyloxy-4,6-di-tert.-butyl-phenol* (*II*): 3.5 g 4,6-*Di-tert.-butyl-brenzcatechin*⁵⁾ werden wie unter a) umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 3.5 g schwachgrüne Kristalle. Diese werden unter mäßigem Erwärmen mit alkalischer H₂O₂-Lösung behandelt. Dadurch läßt sich die anhaftende grünliche Schmiere entfernen. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol ergibt eine farblose Substanz, die von 46—48° schmilzt. Ausb. 3.5 g (80% d. Th.). Vereinzelt wurden Ausbeuten bis zu 90% erreicht.

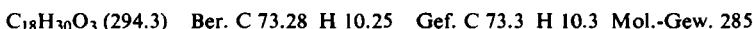


(nach RAST in Camphen)

441.5 mg Sbst. geben bei 22° und 733 Torr nach Zerewitinoff (in Anisol) 45.9 ccm CH₄. Ber. akt. Wasserstoff 35.6 ccm CH₄; gef. akt. Wasserstoff 39.9 ccm CH₄ (112% d. Th.). Der hohe Wert ist darauf zurückzuführen, daß gleichzeitig Ätherspaltung an *II* stattfindet.

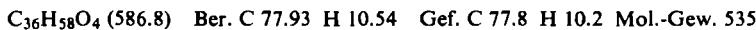
Oxydation von II: Zu 0.55 g *II* in 10 ccm Eisessig gibt man unter Röhren 3 ccm konz. Salpetersäure. Das Reaktionsgemisch färbt sich augenblicklich tiefrot. Nach 1/2 Min. gießt man in 200 ccm Wasser. Es scheiden sich rote Kristalle ab, die nach Umlösen aus Methanol von 112—113° schmelzen und mit 4,6-*Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,2)*¹⁰⁾ keine Schmelzpunktsdepression zeigen. Ausb. 0.3 g (68.5% d. Th.). Arbeitet man in der Hitze, so gelangt man zum 3-*Nitro-4,6-di-tert.-butyl-benzochinon-(1,2)*¹⁰⁾.

c) 2-*tert.-Butyloxy-4,6-di-tert.-butyl-resorcin* (*III*): 3 g 4,6-*Di-tert.-butyl-pyrogallol*⁵⁾ werden wie unter a) und b) zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhält farblose Kristalle, die nach zweimaligem Umlösen aus Methanol von 97—98° schmelzen. Ausb. 3.1 g (83.5% d. Th.).



(nach RAST in Camphen)

Herstellung von IV bzw. seines Dimeren: 1.0 g *II* wird in 50 ccm Benzol unter Stickstoff gelöst. Dazu fügt man 5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 50 ccm sauerstofffreie 2 n KOH. Beim Umschütteln färbt sich das organische Lösungsmittel tief blaugrün. Nach 10 Min. langer Einwirkung des Oxydationsmittels (Schütteln mit der Hand) werden die beiden Schichten unter Stickstoff getrennt, die benzol. Lösung solange mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen, bis die wäßrige Phase farblos bleibt und keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Die benzolische Lösung überführt man in ein bereits mit Stickstoff gefülltes Doppel-Schlenk-Rohr. Unter Evakuieren (14 Torr) und gleichzeitigem Kühlen mit Aceton/Trockeneis wird zugeschmolzen und in den anderen Schenkel filtriert. Durch Kühlen (—80°) des einen Schenkels des Reaktionsgefäßes und gelindes Erwärmen des anderen (nicht über 20°) destilliert man das Benzol ab. Noch anhaftende Lösungsmittelreste werden i. Hochvak. abgezogen. Es hinterbleibt ein grünes Öl, das langsam zu gelben Kristallen erstarrt. Die anhaftende grüne Schmiere entfernt man durch Zugeben der doppelten Menge Petroläther, worauf *IV* (nach Kühlen auf —80°) als feines gelbes Pulver anfällt. Die feste Substanz schmilzt von 92—99° unter Zersetzung und tiefer Blaufärbung. Bereits 10° unterhalb des Schmelzbereiches färbt sich die Verbindung grün. Die Farbe vertieft sich dann bis zum Schmelzen mehr und mehr nach Blau.



(unter Stickstoff, nach BECKMANN in Benzol)

Die jodometrischen Titrationen werden, wie früher beschrieben¹⁾, durchgeführt und ergeben stets Werte von 95—100% Radikalgehalt. Aus den austitrierten Lösungen kann man das Ausgangsphenol *II* praktisch quantitativ isolieren.

¹⁰⁾ K. LEY und E. MÜLLER, Chem. Ber. 89, 1402 [1956].

Magnetische Meßergebnisse

a) Lösungen von IV
(Die Werte beziehen sich auf den monomeren Zustand)

Nr.	Konz. d. Lösung in %	T in °K	Erwärmungszeit in Min.	$\chi_{\text{mol.}} \times 10^6$ gef.	$\chi_{\text{mol.dia}} \times 10^6$ n. Pascal ber. (s. Tab. b)	$\chi_{\text{mol.dia}} \times 10^6$ gef.	$\chi_{\text{mol.para}} \times 10^6$ gef.	$\chi_{\text{mol.para}} \times 10^6$ ber.	Radikal- gehalt in % magn.	Radikal- gehalt in % jodom.
I	5.56	338	55	77.2	—205.5 (benzoid) —185 (chinoid)	—205	282	1110	25 ± 3	99
I	5.56	338	105	63.4	—205.5 (benzoid) —185 (chinoid)	—205	268	1110	24 ± 5	
I	5.56	338	155	—32.4	—205.5 (benzoid) —185 (chinoid)	—205	173	1110	15 ± 7	
2	5.12	338	65	89.4	—205.5 (benzoid) —185 (chinoid)	—205	294	1110	26 ± 3	99
2	5.12	338	110	35.2	—205.5 (benzoid) —185 (chinoid)	—205	240	1110	22 ± 5	
2	5.12	338	152	—40.6	—205.5 (benzoid) —185 (chinoid)	—205	165	1110	15 ± 7	

b) Fester Stoff

Bezeichnung	T in °K	$\chi_{\text{mol.}} \times 10^6$ gef.	$\chi_{\text{mol.dia}} \times 10^6$ n. Pascal ber.	Bemerkungen
II	338	—213 ± 3	—208.5	
IV (dimer)	293	—410 ± 6	—411 (benzoid) —370 (chinoid)	Der Radikalgehalt des gelösten Stoffes wurde jodom. zu 99 % bestimmt.