

EUGEN MÜLLER, KURT LEY und GEORG SCHLECHTE

Über Sauerstoffradikale, VIII¹⁾

ÜBER DIE DEHYDRIERUNG VON PHENOLEN^{1a)}

Aus dem Institut für Angewandte Chemie und dem Chemischen Institut
der Universität Tübingen
(Eingegangen am 19. August 1957)

Durch Dehydrierung von Phenolen und Naphtholen mittels stabiler Aroxyle entstehen neben dem „Aroxylphenol“ intermediär „instabile“ Aroxyle, die sich mit noch unverändertem stabilem Aroxyl zu Chinoläthern zusammenlagern. Dies wird an einer Reihe von Beispielen verschiedener stabiler Aroxyle mit verschiedenen Mono-, Di- und Triphenolen sowie Naphtholen aufgezeigt. Reduktion, optisches Verhalten (IR- und UV-Spektren) sowie eine neue Synthese sichern die angenommene Konstitution dieser Verbindungen als Chinoläther. Die Mesomeriemöglichkeiten der „instabilen“ Aroxyle lassen sich zu einer weiteren Chinoläthersynthese ausnutzen. Abschließend werden Fragen der Mesomerie der Aroxyle in Bezug auf ihre Bedeutung für die Konstitution der neuen Chinoläther erörtert.

Vor einiger Zeit hatten wir die Beobachtung mitgeteilt, daß Phenol, substituierte Phenole und β -Naphthol die intensiv gefärbten Lösungen von Sauerstoffradikalalen entfärben²⁾, wobei auf 2 Moll. des eingesetzten Aroxyls stets 1 Mol. des zugesetzten Phenols verbraucht wurde. Durch Wahl geeigneter Phenolkomponenten und einer geeigneten Versuchstechnik ist es gelungen, neben dem dem eingesetzten Aroxyl entsprechenden Phenol auch den zweiten Aroxylanteil in Form kristallisierter Verbindungen mit der Phenolkomponente aufzufinden. Wir berichten im folgenden über diese Dehydrierung von Phenolen mit Aroxyleen und über die Strukturermittlung der zweiten, bislang noch unbekannten Komponente aus Aroxyl und Phenol.

I. DEHYDRIERUNG VON PHENOLEN MIT AROXYLEN

Als erstes Beispiel besprechen wir die Umsetzung von 4-tert.-Butyl-phenol (R_1H) mit dem blauen Aroxyl (2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy-(1))²⁾ (Ar_1): Bei Zugabe von R_1H , gelöst in Benzol, zu der tiefblauen, benzolischen Lösung von Ar_1 unter Reinststickstoff erfolgt Verfärbung der Lösung nach Gelb. Die Reaktion gestaltet sich wie eine Titration, bei der auf zwei Radikale (Ar_1) ein Phenol (R_1H) verbraucht wird. Bei der Wiederoxydation der gelben Lösung mit wäßrig-alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung erscheint erneut die blaue Farbe von Ar_1 , d. h. es muß bei obiger Umsetzung das dem Radikal Ar_1 entsprechende Phenol (2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol) zurückgebildet worden sein.

¹⁾ VII. Mitteil.: K. LEY, E. MÜLLER und G. SCHLECHTE, Chem. Ber. 90, 1530 [1957].

^{1a)} Vorläufige Mitteil.: E. MÜLLER, K. LEY und G. SCHLECHTE, Angew. Chem. 69, 204 [1957].

²⁾ E. MÜLLER und K. LEY, Chem. Ber. 87, 927 [1954].

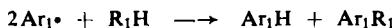
Der Gedanke liegt nahe, daß unter dem dehydrierenden Einfluß von Ar_1 zunächst ein instabiles Phenoxy-Radikal $\text{R}_1\cdot$ entsteht:



Dieses „instabile“ Sauerstoffradikal $\text{R}_1\cdot$ könnte sich dann mit einem zweiten „stabilen“ Phenoxy „dimerisieren“:



Die Gesamtreaktion würde sich wie folgt gestalten:



Um die experimentell schwierige Trennung von Phenol Ar_1H und „dimerer“ Verbindung zu umgehen, wurden die Reaktionsgemische, die zunächst die Hälfte des eingesetzten blauen Aroxyls als entsprechendes Phenol (Ar_1H) enthalten, mehrmals erneut dehydriert und mit dem Phenol R_1H immer wieder austitriert. Durch diesen Kunstgriff erhält man bei der Aufarbeitung fast reines $\text{Ar}_1\text{--}\text{R}_1$.

Die Umsetzung läßt sich auch auf mehrwertige Phenole übertragen, bei denen die Hydroxylgruppen in *meta*-Stellung zueinander sich befinden (Resorcin, Phloroglucin). In diesen Fällen wurde auf eine Wiederoxydation der Lösungen verzichtet, da sich die entstehenden Verbindungen, auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in Methanol, vom mitentstandenen Tri-tert.-butylphenol leicht abtrennen lassen.

Hydrochinon- und Brenzcatechin-Derivate als RH-Komponente werden dagegen zu den entsprechenden *p*- bzw. *o*-Chinonen dehydriert.

Übersicht über die Umsetzungen von Phenolen und β -Naphthol mit Aroxylen

Aroxyl	Phenol bzw. Naphthol	Bezeichnung von ArR	Schmp. in °C	Farbe
Ar_1	4-tert.-Butyl-phenol (R_1H)	I	91–92	gelb
Ar_1	2.4-Di-tert.-butyl-phenol (R_2H)	II	109–110 (Zers.)	farblos
Ar_1	4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenol (R_3H)	III	145–146 (Zers.)	farblos
Ar_1	2.4.6-Tribrom-phenol (R_4H)	IV	124–125 (Zers.)	schwach grün-gelb
Ar_1	β -Naphthol (R_5H)	V	75–76	gelb
Ar_1	Resorcin (R_6H)	VI	120–130 (Zers.)	gelb
Ar_1	Phloroglucin (R_7H)	VII	130–140 (Zers.)	gelb
Ar_2	4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenol (R_3H)	VIII	97–98 (Zers.)	gelb
Ar_2	β -Naphthol (R_5H)	IX	91–92.5	gelb
Ar_3	4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenol (R_3H)	X	100–102 (Zers.)	gelb

Außer dem Phenolderivat R_1H wurde eine Reihe weiterer Phenole mit dem blauen Aroxyl zur Reaktion gebracht. Schließlich variierten wir auch die Aroxylkomponente

und setzten das 4-tert.-Butyloxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1)³⁾ (Ar_2) sowie das 2-tert.-Butyloxy-4,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1)¹⁾ (Ar_3) mit Phenolen um. Die voranstehende Tabelle gibt eine Übersicht unserer Versuchsergebnisse.

Die Umsetzung von Ar_1 mit α -Naphthol läuft zunächst in üblicher Weise ab. Die austitrierte gelbe Lösung färbt sich jedoch nach wenigen Minuten blauviolett. Nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung eines blauschwarzen Pulvers. Es ist sicher, daß diese Reaktion aus dem Rahmen der bisher beschriebenen herausfällt. Wir berichten über diese und inzwischen aufgefundene ähnliche Sekundärreaktionen in einer weiteren Mitteilung.

2. REDUKTION DER „DIMEREN“ VERBINDUNGEN (ArR)

Die gewonnenen Substanzen lassen sich mit Natriumjodid/Eisessig zu den entsprechenden Phenolen, d. h. also ArH und RH , reduzieren. Auch mit katalytisch erregtem Wasserstoff erreicht man bei höherer Temperatur in einigen Fällen eine, wenn auch langsame Reduktion zu den Ausgangskomponenten. Die im Prinzip gleichen Spaltprodukte entstehen als Phenolate bei der Einwirkung einer flüssigen K-Na-Legierung.

3. OPTISCHES VERHALTEN

a) IR-Spektren: Im IR-Spektrum der Verbindungen von Typus ArR ist keine phenolische Hydroxylbande mehr vorhanden. Bei allen Verbindungen tritt bei etwa 6μ (1) (2) die für den chinoliden Zustand charakteristische Doppelbande auf.

Aromatische Äther zeigen bei $\sim 8\mu$ und $\sim 10\mu$ je eine Bande. Diese beiden Banden finden sich in ausgeprägter Form auch in den Spektren der Verbindungen ArR (3) (4). Als Beispiele seien die Spektren von I und IV wiedergegeben (zur Bezeichnung siehe weiter unten).

b) UV-Spektren: Die ersten Absorptionsmaxima von 1 und 2 (vgl. Abbild. 3) liegen bei etwa 2300 \AA mit einem $\log \epsilon \sim 4.25 - 4.15$, diejenigen von 3 und 4 bei 2400 bzw. 2375 \AA mit einem $\log \epsilon \sim 4.25 - 4.15$. 3 und 4 lassen ein weiteres längerwelliges Maximum bei etwa 2900 \AA , $\log \epsilon \sim 3.7 - 3.8$, deutlich erkennen, während 1 und 2 diese Bande bei 2800 \AA ($\log \epsilon \sim 3.7$ bzw. 3.4) nicht so ausgeprägt aufweisen und dazu noch eine weitere, noch längerwellige „Schulter“ enthalten. Damit steht zunächst die weitgehende Ähnlichkeit im Aufbau der Verbindungen 1 und 2 bzw. 3 und 4 in Übereinstimmung. Die Lage und Intensität der stärksten Banden ($\lambda_{\max} \sim 2300 - 2400$, $\log \epsilon \sim 4.2$) entspricht den bekannten Chinonbanden^{3a)} (*p*-Benzochinon: $\lambda_{\max} = 2380\text{ \AA}$, $\log \epsilon = 4.3$; *p*-Xylochinon: $\lambda_{\max} = 2500\text{ \AA}$, $\log \epsilon \sim 4.3$), die Bande bei 2800 bis 2900 \AA ($\log \epsilon \sim 3.3 - 3.8$) läßt sich versuchsweise der Phenyläthergruppierung zuordnen (Diphenyläther: λ_{\max} bei $2700 - 2800\text{ \AA}$, $\log \epsilon \sim 3.3$). Nach den eingehenden

³⁾ E. MÜLLER, K. LEY und W. SCHMIDHUBER, Chem. Ber. **89**, 1738 [1956].

^{3a)} Vgl. hierzu M. PESTEMER und D. BRÜCK, Absorptions-Spektroskopie im Sichtbaren und Ultravioletten, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. III/2, S. 631, 679, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1953. — Ferner H. HARTMANN und E. LORENZ, Z. Naturforsch. **7a**, 360 [1952], und R. A. MORTON und W. T. EARLAM, J. chem. Soc. [London] **1941**, 159.

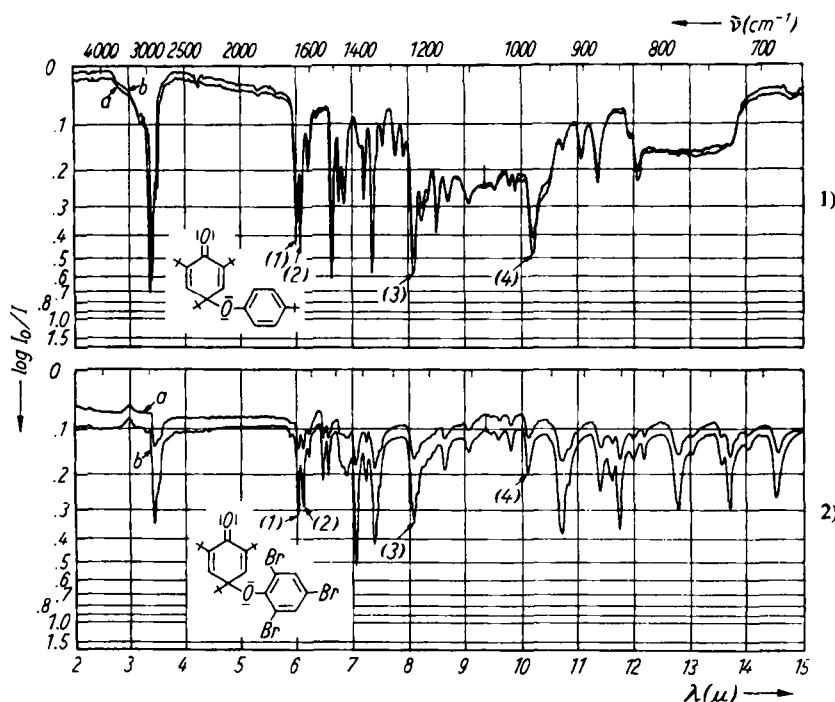


Abbildung 1. IR-Spektrum von I, gemessen in Tetrachlorkohlenstoff. Kurve b) zeigt das Spektrum von I, wobei I auf einem anderen Wege synthetisiert wurde (vgl. dazu weiter unten)

Abbildung 2. IR-Spektrum von IV, gemessen in Kaliumbromid. Kurve b) zeigt das Spektrum von auf andere Weise hergestelltem IV (vgl. weiter unten)

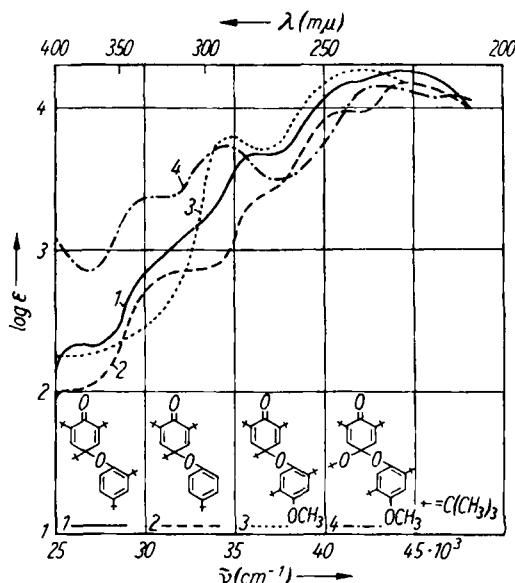
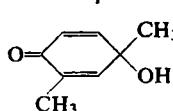


Abbildung 3
UV-Spektren
von Chinoläthern
(I, II, III, VIII)
in Methanol

Untersuchungen der UV-Spektren alkylsubstituierter Benzochinone von W. FLAIG, TH. PLOETZ und A. KULLMER^{3b)} könnte es sich hierbei auch um das zweite Maximum der Chinonabsorption ($\lambda_{\max} \sim 2800 - 3300 \text{ \AA}$, $\log \epsilon \sim 2.2 - 3.0$) bzw. um eine Überlagerung der Banden beider Systeme handeln. Der Habitus der Absorptionskurven spricht ferner für das Vorhandensein *p*-chinoider Systeme in Übereinstimmung

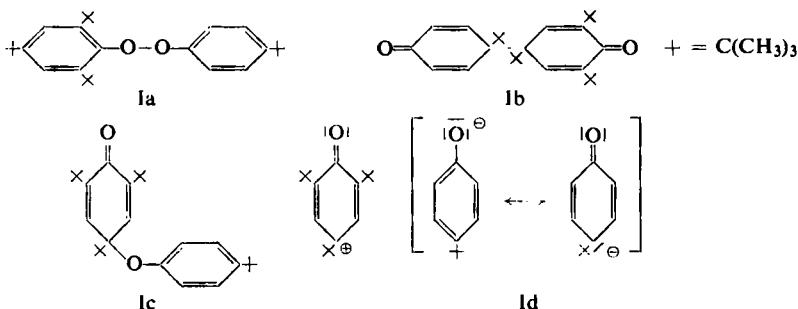


mit der angenommenen Konstitution unserer Chinoläther^{3c)}. Mit dieser Deutung stimmt auch die UV-Absorption von Chinolen, z. B. des Dimethylchinols^{3d)} (nebenstehende Formel) überein. Diese Verbindung zeigt ein „chinoides“ λ_{\max} bei 2300 \AA mit einem $\log \epsilon \sim 4.12$, außerdem eine „Schulter“ bei $\lambda = 2700 \text{ \AA}$ mit einem $\log \epsilon \sim 3.14$. Zu genaueren Aussagen sind noch weitere Vergleichsspektren aufzunehmen.

Insgesamt bestätigen die UV- wie auch die IR-Spektren die von uns auf Grund der chemischen Befunde unserer neuen Verbindungen zuerteilte Konstitution.

4. ZUR KONSTITUTION DER „DIMEREN“

Für die „dimeren“ Verbindungen lassen sich verschiedene Formulierungen geben, wie am Beispiel der aus Ar_1 und R_1H entstehenden Substanz gezeigt sei.



Das Peroxyddimere Ia mit seinem rein aromatischen Charakter glauben wir auf Grund der IR- und UV-spektroskopischen Befunde (chinolische Doppelbande bei 6μ bzw. $2300 - 2400 \text{ \AA}$) sicher ausschließen zu können. Die Bande bei 6μ haben wir an einer Reihe von Verbindungen gefunden, bei denen wir sicher beweisen konnten, daß im Molekül ein chinolider bzw. chinoider Zustand vorliegt. In gleicher Weise wird die Doppelbande bei 6μ an ähnlichen Verbindungen von anderen Autoren⁴⁾ gedeutet.

Ib ist aus energetischen (beide Kerne chinolid) und sterischen Gründen (zwei tert.-Butylgruppen benachbart) nicht sehr wahrscheinlich.

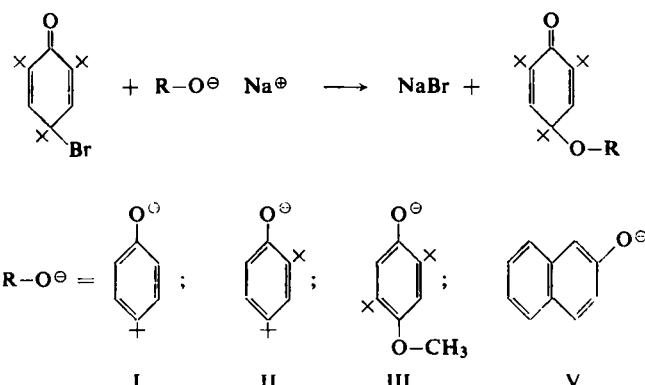
^{3b)} Z. Naturforsch. **10b**, 668 [1955].

^{3c)} Der ortho-chinoide Charakter findet nach FLAIG^{3b)} dagegen seinen Niederschlag in einem zweiten Maximum bei 4000 \AA und einem $\log \epsilon \sim 3.2 - 3.3$.

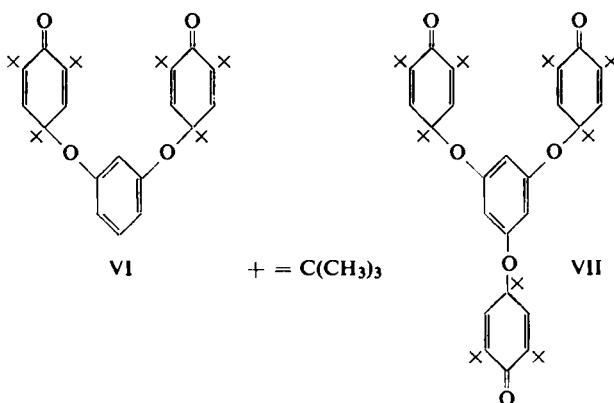
^{3d)} L. Ruzicka, S. L. Cohen, M. Furter und F. Ch. van der Sluys-Veer, Helv. chim. Acta **21**, 1737 [1938]. – Ältere Messungen an Toluchinol und Xylochinol s. J. Lifschitz, Recueil Trav. chim. Pay-Bas **43**, 404 [1924].

⁴⁾ L. E. Forman und W. C. Sears, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4977 [1954]; H. E. Albert und W. C. Sears, ebenda **76**, 4979 [1954]; T. W. Campbell und G. M. Coppinger, ebenda **74**, 1469 [1952]; H. Hoyer und G. Schmidutz, Mh. Chem. **84**, 1167 [1955]; G. M. Coppinger,

Die Chinolätherstruktur Ic, eine Formulierung, wie sie bereits R. PUMMERER für die Dehydrierungsprodukte von nicht sterisch behinderten Phenolen angenommen hat, könnte ebenso wie die durch Elektronen-Disproportionierungen zustande kommende Formulierung Id zutreffen. Wir versuchten daher, Chinoläther dieses Typus synthetisch aus geeigneten Stoffen herzustellen. Setzt man z. B. das 4-tert.-Butyl-natriumphenolat mit 4-Brom-2,4,6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(1) in Tetra-



hydrofuran (die Phenolate sind im Tetrahydrofuran gut löslich) um, so gelangt man in fast quantitativer Ausbeute zu einer Verbindung, die in allen Eigenschaften, auch dem IR-Spektrum (vgl. dazu Abbild. 1, Kurve b), mit der aus Ar₁ und R₁H entstehenden übereinstimmt. Entsprechend gelang die Herstellung der Verbindungen I, II, III und V.



J. Amer. chem. Soc. 79, 2758 [1957]. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch das von K. DIMROTH und G. NEUBAUER (Angew. Chem. 69, 95 [1957]) isolierte und als aromatisches Peroxyd angesprochene feste „dimere“ 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl nach eigenen Untersuchungen eine charakteristische Doppelbande bei 6,0, 6,1 μ zeigt. Nach allen bisherigen Erfahrungen handelt es sich daher nicht um ein aromatisches Peroxyd, sondern um einen Chinoläther im Sinne unserer obigen Formulierungen.

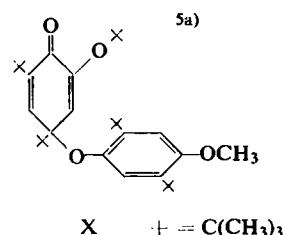
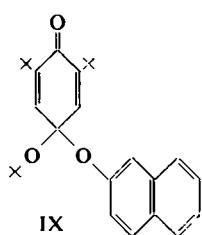
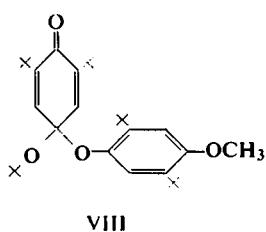
Anm. b. d. Korr.: Auch nach dem Erscheinen der Arbeit von K. DIMROTH und Mitarbb., Chem. Ber. 90, 2058 [1957], bleiben wir bei unserer Ansicht.

Für VI und VII ergeben sich dann aus Analogiegründen die vorstehenden Formulierungen (nicht auf dem zweiten Weg synthetisiert).

Daß in diesen Verbindungen VI und VII tatsächlich chinolide Systeme vorhanden sind, läßt sich wiederum den betreffenden IR-Spektren entnehmen. VI zeigt die Doppelbande bei 6.0, 6.1 μ , VII bei 6.02, 6.1 μ .

Die Verbindungen VIII-X konnten nicht auf dem zweiten Weg gewonnen werden, da die entsprechenden chinoliden Halogenverbindungen nicht darstellbar sind (bei der Einwirkung von Brom auf die tert.-Butyloxy-phenole erfolgt Oxydation unter gleichzeitiger Ätherspaltung zu den entsprechenden *p*- bzw. *o*-Chinonen). Alle dargestellten Chinoläther zeigen eine gewisse Instabilität, besonders diejenigen, die am „stabilen“ Aroxylteil noch eine Äthergruppierung enthalten. Beim Erwärmen in organischen Lösungsmitteln tritt die Farbe des stabilen Aroxyls auf (Blau oder Rot). Dieser Zerfall geht umso leichter vor sich (intensivere Färbung), je sperriger der zweite Phenoxyrest ist.

Obwohl VIII-X nur aus Aroxyl und Phenol hergestellt werden konnten, darf man auf Grund des gleichen chemischen Verhaltens und der ähnlichen Spektren wohl auch eine Chinolätherstruktur annehmen:



In der verschiedenen Darstellungsmöglichkeit dieser Chinoläther tritt die gleiche Erscheinung auf, wie wir sie bei der Herstellung der stabilen Aroxyle gefunden haben. Die Phenoyle sind als typisch mesomere Stoffe mittlerer Oxydationsstufe („innere“ Semichinone) sowohl aus den entsprechenden aromatischen, wie chinoliden Verbindungen zugänglich⁵⁾. Dies trifft auch für die Bildung der Umsetzungsprodukte von Aroxylen mit „Dehydrophenolen“ bzw. den chinoliden Bromiden mit den betreffenden Phenolaten zu.

Die Mesomeriebeziehungen lassen sich in gewisser Weise auch auf den „instabilen“ Aroxylteil übertragen, denn bei der Umsetzung des Tribromphenolbroms⁶⁾ mit Ar₁ ge-

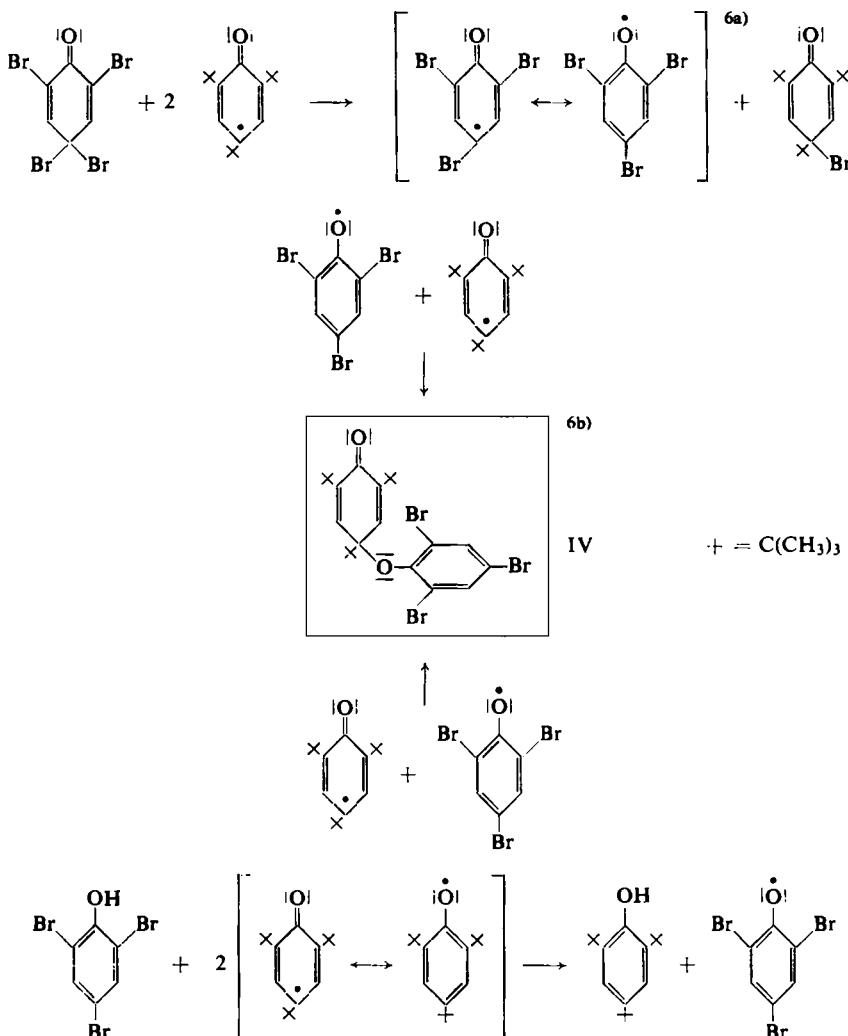
5) E. MÜLLER, K. LEY und W. KIEDAISCH, Chem. Ber. 87, 1605 [1954].

5a) Bei X ist u. U. auch eine *ortho*-Verknüpfung möglich.

Anm. b. d. Korr.: Über Chinoläther bzw. Chinolacetale ähnlichen Typus vgl. auch C. MARTIUS und H. EILINGSFELD, Liebigs Ann. Chem. 607, 159 [1957].

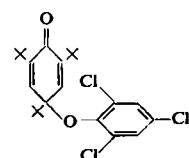
6) Daß es sich hierbei um eine chinolide Verbindung und nicht um ein Hypobromit handelt, konnte in gesonderten Versuchen festgestellt werden. Dissertat. K. LEY, Univ. Tübingen 1955; vgl. dazu auch J. A. PRICE, J. Amer. chem. Soc. 77, 5436 [1955]; s. a. L. DENIVELLE und R. FORT, Bull. Soc. chim. France 23, 1834 [1956].

langt man zu dem gleichen Chinoläther (IV), wie er aus 2,4,6-Tribrom-phenol und Ar₁ entsteht. Das Aroxyl Ar₁ wirkt enthalogenierend auf das chinolide Bromid und bildet dabei das 4-Brom-2,4,6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(1). Das bei dieser Reaktion entstehende Tribromketomethyl-Radikal reagiert dann als Tribromphenoxyyl mit noch vorhandenem Ar₁ unter Bildung von IV weiter:

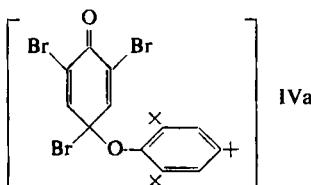


^{6a)} Bei genauer Betrachtungsweise ist dieser Mesomerie eine Valenztautomerie überlagert.

^{6b)} Anm. b. d. Korr.: In der Zwischenzeit konnte auch die analoge Chlorverbindung hergestellt werden (nebenstehend).

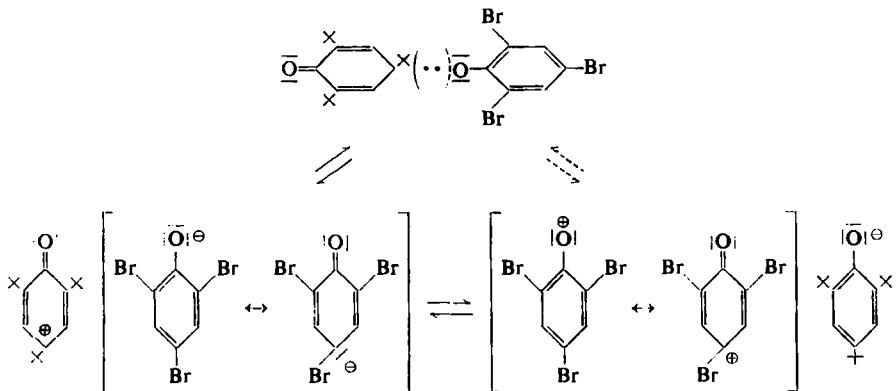


Infolge der Mesomeriemöglichkeiten der Aroxyle ist es aber auch denkbar, daß den isolierten Chinoläthern wie z. B. IV eine, bezüglich des chinoliden und benzoiden Anteils, umgekehrte Formulierung zukommt. Mit Sicherheit läßt sich diese umgekehrte Formulierung der Chinoläther (aromatischer und chinolider Anteil ver-



tauscht) z. B. IV und IVa, nicht ausschließen. Nach den bisherigen Befunden, die noch ergänzt werden sollen, möchten wir annehmen, daß jeweils das weniger sterisch behinderte Phenoxyl (also das instabile Radikal) sich über den Sauerstoff mit den stabilen Radikalen Ar₁, Ar₂ und Ar₃ in der Ketomethylform verknüpft.

Es ist weiterhin denkbar, daß die gebildeten Chinoläther, vor allem diejenigen, die auch im instabilen Aroxylteil noch sterisch behindert sind, gemäß ihrer Konstitution – zumindest im Augenblick ihrer Bildung – in einem Gleichgewicht mit den durch „Elektronen-Disproportionierung“ entstandenen Oxonium-Oxylat bzw. Carbenium-Oxylat-Formen sich befinden, wie wir es für den Fall des festen 4-tert.-Butyloxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1)³) angenommen hatten:



Nimmt man wenigstens intermediär eine solche Zerfallsmöglichkeit an, so würden die Zerfallsprodukte letztthin identisch und damit immer nur *ein* Chinoläther, eben der jeweils energetisch begünstigte, also auch sterisch am wenigsten behinderte, gebildet werden.

Die im voranstehenden beschriebenen Reaktionen zwischen stabilen Aroxylen und Phenolen zeigen die Abfangmöglichkeit und Stabilisierung instabiler Aroxyle in Form der betreffenden Chinoläther. Damit ist im Sinne der PUMMERERSCHEN Versuche ein weiterer wichtiger Beweis dafür geliefert, daß bei der Dehydrierung auch sterisch nicht gehinderter Phenole als erster Schritt instabile Sauerstoffradikale gebildet werden. Diese Beobachtungen werfen zugleich ein Licht auf den Primärvor-

gang der Inhibitorwirkung von Aroxylen bei der Polymerisation und der Wirkung der diesen Aroxylen zu Grunde liegenden Phenole als Antioxydantien.

Die „Dehydrierungs-Abfangreaktion“ lässt sich auch auf Thiophenole übertragen. Wir berichten darüber in Kürze.

Unser Dank gilt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, die durch Bereitstellung von Mitteln und Apparaten diese Untersuchungen gefördert haben. Ferner sind wir der Direktion der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, insbesondere den Herren Proff. Dr. WURSTER und Dr. REPPE für ihre Unterstützung sehr dankbar.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche mit den Radikalalen Ar_1 , Ar_2 und Ar_3 werden unter Reinststickstoff durchgeführt. Zur Zurückhaltung von Sauerstoff leistet der von F. MEYER und G. RONGE⁷⁾ beschriebene Reinigungsturm gute Dienste. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Ausbeuten beziehen sich auf Rohprodukte. Die Lösungen von Ar_1 ²⁾, Ar_2 ³⁾ und Ar_3 ¹⁾ werden durch Oxydation der entsprechenden Phenole mit wäßrig alkalischer Kaliumhexacyanosferrat(III)-Lösung hergestellt.

I. Herstellung der Chinoläther

a) Mit Hilfe von Sauerstoffradikalen

1. 4-[4-tert.-Butyl-phenoxy]-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(I) (I): Eine Benzol-Lösung von Ar_1 (2.61 g) wird unter Stickstoff mit einer 0.1*n* Benzol-Lösung von 4-tert.-Butyl-phenol (R_1H) (hergestellt durch Einwaage von schmelzpunktsreinem R_1H) titriert. Nach Zugabe von 49 ccm ist die blaue Lösung von Ar_1 schwach grün geworden. Das Reaktionsgemisch wird nunmehr mit alkalischer Kaliumhexacyanosferrat(III)-Lösung oxydiert. Dabei färbt sich das organische Solvens blau. Nach Abtrennen der Oxydationsschicht wäscht man die Benzol-Lösung mehrmals mit Sauerstoff-freiem Wasser nach. Bei der anschließenden Titration mit 0.1*n* Lösung von R_1H werden 23 ccm verbraucht. Die gesamte Operation wird nochmals wiederholt.

Verbr. an R_1H in ccm ber. 50, 25, 12.5; gef. 49, 23, 10.8

Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt eine gelbe Schmiere, die nach Anreiben mit Methanol kristallin erstarrt. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol ergibt gelbe Kristalle, die bei 91 – 92° schmelzen. Bei stärkerem Erwärmen wird die Schmelze blau (Farbe von Ar_1). Ausb. 3.05 g (89 % d. Th.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2$ (410.6) Ber. C 81.90 H 10.31

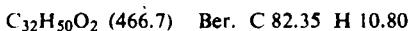
Gef. C 81.8 H 10.2 Mol.-Gew. (nach BECKMANN in Benzol) 411

2. 4-[2.4-Di-tert.-butyl-phenoxy]-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(II) (II): 2.61 g Ar_1 werden wie unter 1. mit einer 0.1*n* Lösung von R_2H ⁸⁾ austitriert (Verbr. 53, 22, 11 ccm). Hier ist der Farbumschlag nicht sehr scharf, da der entstehende Chinoläther II selbst bei Zimmertemperatur in Lösung eine gewisse Dissoziation aufweist. Nach Aufarbeitung wie bei 1. wird die hinterbleibende gelbe Schmiere mit Methanol digeriert. Dabei bilden sich

⁷⁾ Angew. Chem. 52, 637 [1939].

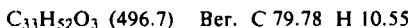
⁸⁾ V. N. IPATIEFF, H. PINES und B. S. FRIEDMAN, J. Amer. chem. Soc. 60, 2496 [1938]; G. H. STILLSON, P. W. SAWYER und C. K. HUNT, ebenda 67, 303 [1945]; siehe dort auch Darstellung des 4-tert.-Butyl-phenols.

gelbe Kristalle, die nach zweimaligem, sehr vorsichtigem Umlösen aus Methanol farblos werden und von 109–110° (Zers.) schmelzen. Ausb. 2.9 g (72 % d. Th.).



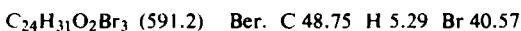
Gef. C 82.4 H 10.8 Mol.-Gew. 448 (nach RAST in Camphen)

3. 4-*Methoxy*-2.5-di-*tert.-butyl-phenoxy*-2.4.6-tri-*tert.-butyl-cyclohexadien*-(2.5)-on-(1) (III): 2.61 g Ar₁ werden wie oben mit einer 0.1*n* Lösung von R₃H⁹⁾ austitriert (48, 21, 10 ccm). Bei der Aufarbeitung erhält man eine gelbe Verbindung, die nach zweimaligem Umlösen aus Methanol farblose Kristalle liefert, die bei 145–146° (Zers.) schmelzen. Ausb. 3.9 g (99 % d. Th.).



Gef. C 79.7 H 10.3 Mol.-Gew. 496 (nach BECKMANN in Benzol)

4. 4-*Tribrom-phenoxy*-2.4.6-tri-*tert.-butyl-cyclohexadien*-(2.5)-on-(1) (IV): 2.61 g Ar₁ werden wie unter 3. mit einer 0.1*n* Lösung von R₄H austitriert (51 ccm). Auf eine Wiederoxydation wurde verzichtet. Nach Abziehen des Benzols i. Vak. hinterbleibt eine grüngelbe Kristallmasse, die mit Methanol digeriert wird. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol ergibt eine Verbindung vom Schmp. 124–125°; die klare Schmelze erstarrt bei 127° (Zers.) wieder. Ausb. 2.4 g (81 % d. Th.).

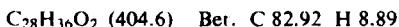


Gef. C 48.7 H 5.3 Br 40.4 Mol.-Gew. 575

(nach BECKMANN in Benzol)

Aus der methanol. Lösung läßt sich nach dem Einengen und Abkühlen eine Verbindung isolieren, die als 2.4.6-*Tri-tert.-butyl-phenol* erkannt wurde. Ausb. 1.1 g (80.5 % d. Th.).

5. 4-*β-Naphthoxy*-2.4.6-tri-*tert.-butyl-cyclohexadien*-(2.5)-on-(1) (V): 2.61 g Ar₁ werden wie oben mit 0.1*n* R₅H austitriert (48, 22, 10 ccm). Die Aufarbeitung ergibt gelbe Kristalle, die nach Umlösen aus Methanol von 75–76° schmelzen. Ausb. 3.19 g (95 % d. Th.).



Gef. C 83.1 H 8.9 Mol.-Gew. 394 (nach RAST in Camphen)

6. 4.4'-*Phendioxy*-(1.3)-*bis*-(2.4.6-tri-*tert.-butyl-cyclohexadien*-(2.5)-on-(1)) (VI): Zu 2.61 g Ar₁ in Benzol gibt man unter kräftigem Schütteln langsam eine 0.1*n* Lösung von Resorcin (R₆H) in Äther hinzu. Nach Verbrauch von 26 ccm (ber. 25 ccm) ist die Lösung schwach grün geworden. Auf eine Wiederoxydation wurde verzichtet. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird der krist. Rückstand längere Zeit mit mäßig warmem Methanol digeriert. Die zurückbleibenden gelben Kristalle schmelzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol von 120–130° unter langsamer Zersetzung. Ausb. 1.25 g (79 % d. Th.).



Gef. C 79.6 H 10.1 Mol.-Gew. 610 (nach RAST in Camphen)

7. 4.4'-4''-*Phentrioxo*-(1.3.5)-*tris*-(2.4.6-tri-*tert.-butyl-cyclohexadien*-(2.5)-on-(1)) (VII): 5.22 g Ar₁ werden mit einer 0.1*n* äther. Lösung von Phloroglucin (R₇H) lange und kräftig geschüttelt. Nach Zugabe von 36 ccm (ber. 33.2 ccm) ist die Lösung gelb geworden. Die nach Aufarbeitung wie unter 6. entstehenden gelben Kristalle schmelzen nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol von 130–140° unter langsamer Zersetzung. Ausb. 2.7 g (75 % d. Th.).



Gef. C 79.5 H 10.2 Mol.-Gew. 913 (nach RAST in Camphen)

⁹⁾ CL. D. COOK und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 77, 1672 [1955].

8. 4-/4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenoxy]-4-tert.-butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (VIII): 2.77 g Ar₂ in Benzol werden mit 0.1*n* R₃H wie üblich mehrmals austitriert (48, 22, 9.5 ccm). Nach der Aufarbeitung hinterbleibt eine rotgelbe Schmiere, die durch längeres Digerieren in Methanol kristallin wird. Umlösen aus Methanol liefert gelbe Kristalle, die von 97–98° (Zers.) schmelzen. Ausb. 3.28 g (81 % d. Th.).

C₃₃H₅₂O₄ (512.7) Ber. C 77.29 H 10.22

Gef. C 77.3 H 10.3 Mol.-Gew. 503 (nach BECKMANN in Benzol)

9. 4-[(β -Naphthoxy)-4-tert.-butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (IX): 2.77 g von Ar₂ werden mit 0.1*n* R₃H in üblicher Weise umgesetzt (47, 24, 11 ccm). Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelbe Schmiere, die erst nach längerem Anreien mit Methanol kristallisiert. Umkristallisation aus dem gleichen Lösungsmittel liefert gelbe Kristalle vom Schmp. 91–92.5° (Zers.). Ausb. 2.42 g (70 % d. Th.).

C₂₈H₃₆O₃ (420.6) Ber. C 79.97 H 8.61

Gef. C 80.1 H 8.7 Mol.-Gew. 407 (nach RAST in Camphen)

10. 4-[4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenoxy]-2-tert.-butyloxy-4.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (X): 2.77 g Ar₃ werden mit 0.1*n* R₃H mehrmals titriert (47, 22, 10 ccm). Die Aufarbeitung ergibt gelbe Kristalle, die nach Umlösen aus Methanol von 100–102° (Zers.) schmelzen. Ausb. 3.13 g (78 % d. Th.).

C₃₃H₅₂O₄ (512.7) Ber. C 77.29 H 10.22

Gef. C 77.0 H 10.3 Mol.-Gew. 507 (nach RAST in Camphen)

b) Aus 4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) und Phenolaten

Herstellung von I: 1.75 g 4-tert.-Butyl-natriumphenolat, gelöst in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran, werden mit 3.4 g des in der Überschrift genannten chinoliden Bromadduktes 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dabei scheidet sich Natriumbromid ab und die Lösung färbt sich intermediär blau. Nachdem die blaue Farbe in Gelb umgeschlagen ist, läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen und gießt anschließend in 300 ccm Wasser. Das Kaliumbromid löst sich auf, und gleichzeitig scheidet sich ein gelbes Öl ab, das nach Anreien mit Methanol kristallin erstarrt. Zweimaliges Umlösen aus Methanol ergibt gelbe Kristalle vom Schmp. 91–92°, die mit nach a) hergestelltem I keine Schmp.-Depression geben. Ausb. 3.69 g (85 % d. Th.).

Auf die gleiche Weise wurden mit den entsprechenden Phenolaten die Verbindungen II, III und V hergestellt. Bei der Bildung von II scheidet sich das Natriumbromid schon bei Zimmertemperatur ab. Ausb. II: 90 % d. Th.; III: 85 % d. Th.; V: 82 % d. Th.

c) IV aus Tribromphenolbrom und Ar₁: 2.61 g Ar₁ in Benzol werden mit 2.05 g Tribromphenolbrom 1 Stde. unter Stickstoff geschüttelt. Dabei wird die tiefblaue Lösung gelbgrün. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleiben gelbgrüne Kristalle, die mit Methanol digeriert werden. Die zurückbleibende Substanz schmilzt nach zweimaligem Umlösen aus Methanol von 124–125° und gibt mit nach a) hergestelltem IV keine Schmp.-Depression. Ausb. 3.6 g (76 % d. Th.).

Aus der methanolischen Lösung isoliert man das 4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1). Ausb. 0.95 g (79 % d. Th.).

II. Reduktion der Chinoläther

a) Mit Natriumjodid in Eisessig: 1.44 g I werden in 100 ccm Eisessig, in dem sich 2 g Natriumjodid befinden, 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dabei scheidet sich Jod ab. Der Verbrauch von 70.8 ccm 0.1*n* Thiosulfat entspricht 101 % d. Th. Während der Titration

fällt eine weiße Substanz aus, die abfiltriert wird. Anschließend werden der Eisessig und das Wasser i. Vak. abgezogen. Die zurückbleibende krist. Masse wird mit Wasser versetzt, und dann schüttelt man mit Petroläther aus. Nunmehr wird mit der abfiltrierten Substanz vereinigt (diese wird in dem Petroläther gleichfalls gelöst). Die Petroläther-Lösung schüttelt man mehrfach mit 10-proz. Kalilauge aus. Durch Ansäuern der alkalischen Auszüge mit Salzsäure gewinnt man daraus eine gelbliche Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther von 97–98° schmilzt und mit R_1H keine Schmp.-Depression zeigt. Ausb. 310 mg (60 % d. Th.). Nach Abziehen des Petroläthers hinterbleiben Kristalle, die als *Tri-tert.-butyl-phenol* erkannt wurden. Ausb. 910 mg (99 % d. Th.).

Auf die gleiche Weise wurde *II* gespalten. Ausb. 2.4.6-*Tri-tert.-butyl-phenol* 92 % d. Th.; R_2H 80 % d. Th.

b) *Mit katalytisch erregtem Wasserstoff*: 1.5 g *I* werden in 200 ccm Methanol gelöst und mit Platin als Katalysator bei 55° hydriert. Die grünblaue Lösung nimmt langsam Wasserstoff auf und ist nach 20 Stdn. entfärbt. Nach Abtrennen des Katalysators und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelbe Schmiede, die nach Aufnehmen in Petroläther wie unter a) aufgearbeitet wird. Ausb. an 4-*tert.-Butyl-phenol* 380 mg (70 % d. Th.), *Tri-tert.-butyl-phenol* 995 mg (100 % d. Th.).

Auf die gleiche Weise wurde *III* reduziert. Ausb. R_3H 64 % d. Th., *Tri-tert.-butyl-phenol* 100 % d. Th.

c) *Mit K/Na-Legierung*: 0.5 g eines Gemisches von Kalium und Natrium (2:1) werden unter Stickstoff nach Zugabe von Benzol zerdrückt, bis eine flüssige Legierung entsteht. Dazu fügt man 0.47 g von *I* in 50 ccm Benzol. Dabei tritt die blaue Farbe von Ar_1 auf. Unter gelegentlichem Erwärmen auf 50° wird 8 Stdn. geschüttelt. Nunmehr wird die überschüss. Legierung mit Methanol vorsichtig zersetzt. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird der Rückstand wie unter a) und b) aufgearbeitet. Ausb. R_1H 122 mg (71 % d. Th.), *Tri-tert.-butyl-phenol* 300 mg (100 % d. Th.).

Auf die gleiche Weise wurden *II* und *III* gespalten. Zur Trennung von *Tri-tert.-butyl-phenol* von R_2H schüttelt man mit Claisen-Lauge aus. Ausb. R_2H (33 % d. Th.), *Tri-tert.-butyl-phenol* 98 % d. Th.

Ausb. an R_3H 82 % d. Th., *Tri-tert.-butyl-phenol* 98 % d. Th.