

EUGEN MÜLLER, ANTON RIEKER, KURT LEY, RUDI MAYER
und KLAUS SCHEFFLER

Über Sauerstoffradikale, XII¹⁾

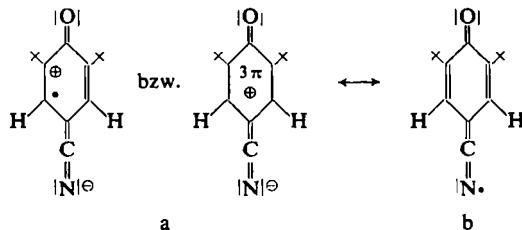
Das 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen
(Eingegangen am 1. Juni 1959)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. St. Goldschmidt, dem erfolgreichen Bearbeiter der Radikalchemie, zum 70. Geburtstag gewidmet

Am Beispiel des 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) wird gezeigt, daß eine experimentell nachweisbare Mesomeriebeteiligung negativer Substituenten zur allgemeinen Stabilisierung von Sauerstoffradikalen nicht ausreicht. Das freie, in Lösung befindliche, intensiv farbige Aroxyl zersetzt sich rasch, während es im festen Zustand als farblose, diamagnetische, beständige Verbindung vorliegt. Zur Deutung wird, wie auch im Falle des 4-Butyloxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1), eine „Elektronen-Disproportionierung“ des Radikals beim Übergang: gelöst → fest vorgeschlagen. Weitere Eigenschaften des neuen Radikals werden beschrieben. Für die Formulierung der chinoliden Derivate des Aroxyls wird eine *ortho*-chinolide Struktur diskutiert.

In unserer X. Mitteilung²⁾ berichteten wir zusammenfassend über Aroxyle, die Substituenten mit vorwiegend positiv mesomerem Effekt enthalten. Durch Einführung von Substituenten mit überwiegend negativ mesomerem Effekt³⁾ sollte sich das Elektronensystem der Aroxyle weitgehend umstimmen lassen. Dies ist auch in der Tat der Fall, wie im folgenden am Beispiel des 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) gezeigt werden kann⁴⁾. Auf Grund des starken Elektronenzugs der Nitrilgruppe haben wir hier neben den klassischen Aroxyl- bzw. Ketomethylformen mit der Beteiligung weiterer mesomerer Formen der nachstehenden Art zu rechnen:

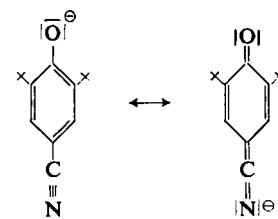


- ¹⁾ XI. Mitteil.: E. MÜLLER, A. SCHICK und K. SCHEFFLER, Chem. Ber. 92, 474 [1959].
²⁾ E. MÜLLER, K. LEY, K. SCHEFFLER und R. MAYER, Chem. Ber. 91, 2682 [1958].
³⁾ Zur Definition siehe EUGEN MÜLLER, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 376, ff. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1957.
⁴⁾ Vgl. K. LEY, K. SCHEFFLER, A. RIEKER und E. MÜLLER, Z. Naturforsch. 13b, 460 [1958].

Durch die mögliche Mitbeteiligung solcher mesomeren Formen vor allem von b mit dem Einzelelektron am Stickstoffatom der Nitrilgruppe sollte man daher zu einem neuen Typus von freien Radikalen gelangen, einem mesomeren Sauerstoff-Kohlenstoff-Stickstoff-Radikal⁵⁾.

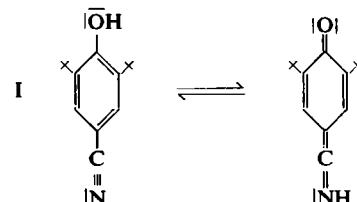
A. 4-CYAN-2,6-DI-TERT.-BUTYL-PHENOL (I)

I wurde nach L. A. COHEN⁶⁾ durch Wasserabspaltung aus dem entsprechenden Oxim erhalten. Es zeigt einige für stark sterisch behinderte Phenole recht ungewöhnliche Eigenschaften. Einmal löst es sich etwa im Gegensatz zum 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol schon in wäßrigem Alkali, und zum andern reagiert es auch mit Diazomethan unter Bildung des ebenfalls sterisch behinderten *O*-Methyläthers. Auch bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Phenolat von I erfolgt der Angriff am Sauerstoffatom unter Bildung des *O*-Esters, dessen Konstitution eindeutig aus den analytischen Befunden und dem IR-Spektrum hervorgeht. Diese Reaktionen bringen eine im Vergleich zum 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol stark erhöhte Acidität des 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenols zum Ausdruck, die sowohl auf der induktiven Erleichterung der Ablösung des Protons durch die Cyan-Gruppe als auch auf deren Teilnahme an der Mesomerie des Phenolatanions beruht, z. B. wie obenstehend.



Durch die Beteiligung der Nitrilgruppe an der Mesomerie des Phenolatanions lässt sich auch die erschwerte alkalische Verseifbarkeit dieser Gruppe, die nur bis zur Amidstufe führt, erklären.

Bei keiner der bisher durchgeföhrten Reaktionen von I hat sich ein Hinweis auf eine Tautomerie der nebenstehenden Art ergeben, wie sie von K. LEY⁷⁾ für den entsprechenden Aldehyd experimentell nachgewiesen wurde. Auch das IR-Spektrum von I (Abbild. a, Fehlen einer NH-Schwingung sowie der für den Chinonmethidzustand charakteristischen Doppelbande bei 1670/cm), spricht gegen die Existenz merklicher Mengen tautomerer Formen.



Bemerkenswert ist außerdem die Tatsache, daß bei allen durchgeföhrten Reaktionen, besonders bei oxydativen Angriffen, im Gegensatz zu ähnlichen Verbindungen, z. B. mit *p*-ständiger Formyl- oder Carboxylgruppe⁸⁾, keine Abspaltung der Nitrilgruppe beobachtet wird.

5) Über ein ionisches Analogon, ein mesomeres Oxonium-Carbenium-Azenium-Kation, hat vor kurzen H. MEERWEIN berichtet; Chem. Ber. 89, 2063, 2072 [1956] und GDCh-Vorträge in Tübingen und München 1958.

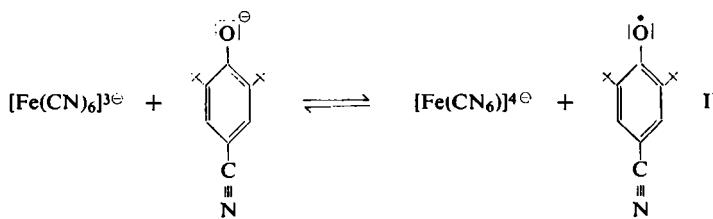
6) J. org. Chemistry 22, 1333 [1957].

7) K. LEY, Angew. Chem. 70, 74 [1958].

8) CL. D. COOK, E. S. ENGLISH und B. J. WILSON, J. org. Chemistry 23, 755 [1958], sowie unveröffentlichte Beobachtungen von K. LEY.

B. DARSTELLUNG DES 4-CYAN-2,6-DI-TERT.-BUTYL-PHENOXYLS-(I) (II)
(ISOLIERUNG DES DIMEREN IIa *)

Die in üblicher Weise mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung oder mit Bleidioxyd in Benzol durchgeführte Dehydrierung von I liefert in polaren Lösungsmitteln blaue, in unpolaren dagegen intensiv grüne Lösungen, deren durch Titration festgestellter Radikalgehalt maximal 50—60% beträgt. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich eine farblose Verbindung vom Schmp. 111° isolieren (IIa), die sich rückläufig in unpolaren Lösungsmitteln mit grüner bzw. in polaren mit blauer Farbe löst. Man gelangt auf diese Weise aber nur zu einer unvollständigen Dehydrierung von I, außerdem entfärben sich solche Lösungen selbst bei völligem Sauerstoffausschluß, offenbar durch Selbstzersetzung, recht rasch. Auf der Suche nach einer besseren Methode zur Darstellung des neuen Aroxyls ließen wir uns von folgendem Gedankengang leiten: Faßt man in Übereinstimmung mit den Ansichten von J. KENNER⁹⁾ die alkalische Dehydrierung eines Phenols als Elektronenübergangsgleichgewicht folgender Art auf:



dann könnte der hier relativ geringe Dehydrierungsgrad darauf beruhen, daß das Oxydationspotential des entstandenen Aroxyls dem des Kaliumhexacyanoferrats(III) vergleichbar ist. Ein höherer Dehydrierungsgrad, das heißt also eine höhere Ausbeute an Aroxyl, könnte sich dann nur durch eine in geeigneter Weise vorzunehmende Verschiebung dieses Gleichgewichtes auf die Phenoxyseite erreichen lassen. Eine derartige Verschiebung ist z. B. durch Ausfällen des entstehenden Aroxyls in irgendeiner schwer löslichen Form und dadurch Entfernen von II aus dem Gleichgewicht bis zur praktisch vollständigen Umsetzung denkbar. Dies läßt sich tatsächlich beim Arbeiten in methanolisch-wäßrigem Milieu erreichen. Hierbei erhält man in quantitativer Ausbeute ein farbloses Pulver vom Schmp. 111°, das identisch mit dem oben beschriebenen Stoff IIa ist.

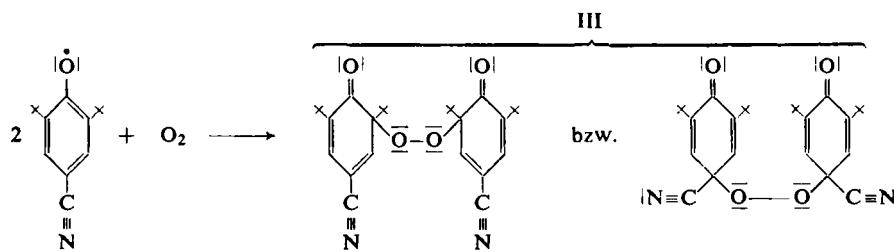
C. EIGENSCHAFTEN DES 4-CYAN-2,6-DI-TERT.-BUTYL-PHENOXYLS-(I) (II)

a) *Umsetzung von II mit molekularem Sauerstoff (Peroxydbildung):* Das Aroxyl II reagiert ziemlich rasch mit Sauerstoff; in benzolischer Lösung nimmt es im Verlauf von etwa 1 Stde. bis zu 90% d. Th. an Sauerstoff auf. Infolge der oben erwähnten gleichzeitig erfolgenden Zersetzung von II kann das Reaktionsprodukt jedoch nur in 12-proz. Ausbeute erhalten werden. Die analytischen Befunde sowie das IR-Spektrum (Nitrilbande bei 2220/cm, chinolide Doppelbande bei 1680 bzw. 1635/cm, keine OH-Bande) zeigen, daß es sich bei III um ein chinolides Peroxyd handelt.

⁹⁾ Tetrahedron, 3, 78 [1958].

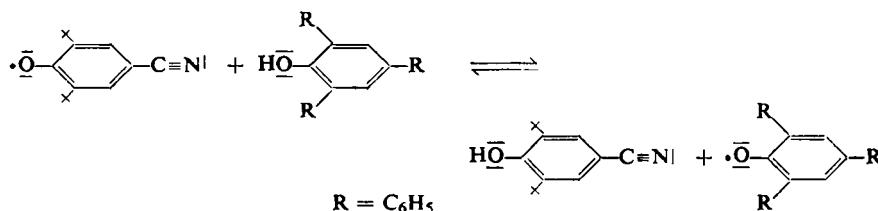
^{*}) Vorgeschlagene Formulierung s. S. 2287.

Eine Entscheidung zwischen *ortho*- und *para*-chinolider Formulierung kann nicht getroffen werden. Aus weiter unten dargelegten Gründen neigen wir aber zur Annahme einer *ortho*-chinoliden Struktur von III.



b) *Reduktion von IIa*: Der feste Stoff IIa lässt sich in Suspension mit Natriumjodid/Eisessig sowie mit Kaliumhexacyanoferrat(II) (Umkehrung der Darstellungsbedingungen) mit Ausbeuten von rund 90% zum Ausgangsphenol reduzieren. Reduziert man II bzw. IIa mit Lithiumaluminiumhydrid oder Natriumborhydrid, so erhält man je nach den Arbeitsbedingungen entweder das Ausgangsphenol I oder das 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-benzylamin.

c) *Reaktion von II mit Phenolen*: Unser neues Radikal setzt alle bisher bekannten stabilen Sauerstoffradikale aus den entsprechenden Phenolen irreversibel in Freiheit. Lediglich beim 2,4,6-Triphenyl-phenoxyt stellt sich, wie z.B. im Falle des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyts und des 4-Methoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenols, ein Gleichgewicht ein, das von beiden Seiten her erreichbar ist:



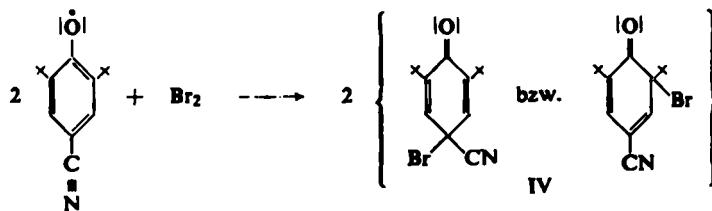
Wie mit dem 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyt-(1) lassen sich auch solche Phenole dehydrieren, die keine stabilen Aroxyle bilden. Wegen der Zersetzung von II lässt sich die Reaktion allerdings nur mit solchen Phenolen oder Thiophenolen ausführen, die relativ rasch reagieren. Die Umsetzung führt in den bisher untersuchten Fällen zu Dimeren des betreffenden Phenols oder Thiophenols und nicht, wie im Falle des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyts, zu gemischten Chinoläthern. So erhält man aus Thiophenol in fast quantitativer Ausbeute Diphenyldisulfid. 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol liefert, wenn die Reaktion in Methanol durchgeführt wird, neben 50% Tetra-tert.-butyl-stilben-chinon noch 25% 4-Methoxymethyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol. Die Reaktion entspricht in ihrem Verlauf früheren Befunden von CL. D. COOK¹⁰⁾ bei der Dehydrierung des *p*-Kresolderivates mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung. Die Bildung von 4-Methoxymethyl-phenol kommt hierbei durch Addition von Methanol an intermediär auftretendes Chinonmethid zustande. Eine analog

¹⁰⁾ CL. D. COOK, N. G. NASH und H. R. FLANAGAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 1783 [1955].

durchgeführte Dehydrierung in benzolischer Lösung ergibt daher nur das Stilben-chinonderivat.

Die Dehydrierung von Anthron führt auch bei Anwendung von überschüssigem Aroxyl II nur bis zur Stufe des Dihydrodianthrons.

d) *Umsetzung von II mit Brom:* Das Radikal II nimmt in benzolischer Lösung unter rascher Verfärbung nach Gelb Brom auf. Aus solchen Ansätzen läßt sich eine gelbe Verbindung isolieren, der auf Grund des IR-Spektrums (Nitrilbande bei 2220/cm, chinolide Doppelbande bei 1680 bzw. 1625/cm, keine OH-Bande) und der analytischen Befunde die Struktur eines chinoliden Bromids zukommen muß. Ob es sich dabei um eine *o*- oder *p*-chinolide Verknüpfung handelt, läßt sich auf Grund der Spektren allein nicht entscheiden:



Die Tatsache jedoch, daß bei der Einwirkung von molekularem Silber das Phenoxyl II und nicht, wie z. B. im Falle des 4,4-Dibrom-2,6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-ons-(1)¹¹), das Tetra-tert.-butyl-diphenochinon entsteht, sowie die später zu erörternden Befunde an anderen chinoliden Halogenverbindungen (vgl. S. 2284) könnten auf eine *o*-chinolide Struktur von IV hinweisen. Durch Licht läßt sich das Halogen ebenfalls leicht unter Rückbildung des Aroxyls II abspalten.

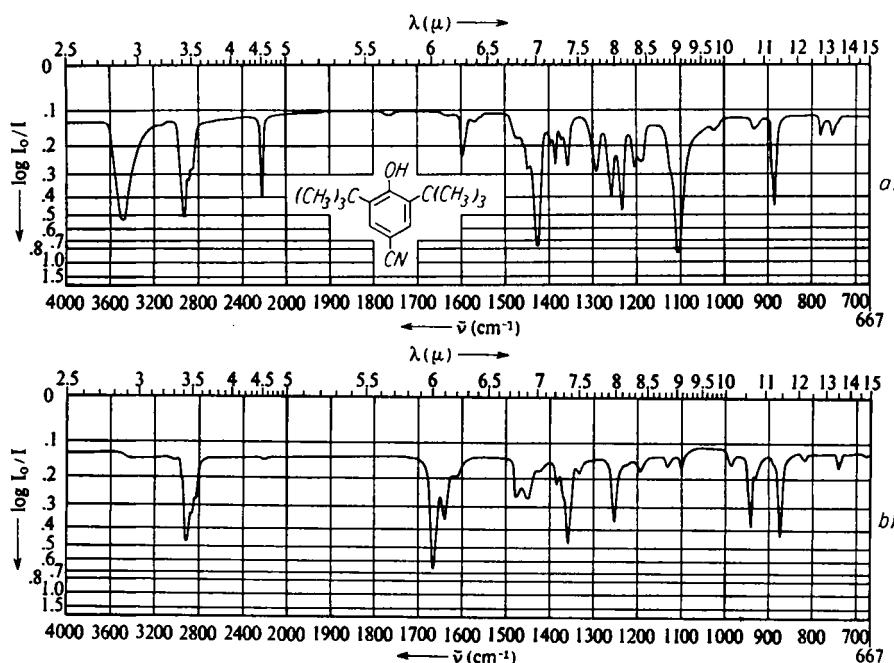
e) *Zersetzung von II:* Die Ergebnisse der jodometrischen Titration verschiedener Radikallösungen zeigen einen starken zeitlichen Abfall der Radikalkonzentration, auch bei strengem Ausschluß von Luftsauerstoff¹². Aus den entfärbten Lösungen lassen sich Verbindungen isolieren, denen wir die Struktur von tert.-butylierten *o*-Hydroxy-diphenyläthern zuschreiben. Bei ihrer Dehydrierung entstehen neue, relativ stabile, violettfarbte Aroxyle, über die wir in einer anderen Mitteilung berichten werden.

f) *IR- und EPR-Spektren von II bzw. IIa*

1. *IR-Spektrum von IIa:* Infolge der raschen Selbstzersetzung von II in den verschiedensten Lösungsmitteln gelingt es nicht, ein IR-Spektrum von II in Lösung aufzunehmen. Das IR-Spektrum der festen, farblosen Verbindung IIa (Abbild. b) zeigt sowohl in Kaliumbromid als auch in Suspension in Benzol nur eine Andeutung einer Nitrilbande bei 2220/cm, dagegen sehr ausgeprägt die chinolide Doppelbande bei 1670 bzw. 1615/cm. Die Aufnahme von IIa in benzolischer Suspension läßt ferner auch eine Bande bei etwa 1560/cm erkennen, was einer geringen Dissoziation von IIa in das freie Radikal II zugeschrieben werden könnte.

¹¹) Unveröffentlichte Beobachtungen von R. MAYER.

¹²) Das gleiche läßt sich mittels des EPR-Spektrums feststellen (vgl. S. 2283).



IR-Spektren a) von 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenol (I) und b) des dimeren 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(I) (IIa) (fest in KBr)

2. EPR-Spektrum von II: Die Messung der paramagnetischen Elektronenresonanz der blauen bzw. grünen Lösungen von II zeigt eindeutig das Vorliegen eines freien Radikals an. Man erhält ein Signal, das aus 9 Linien mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:2:1:2:1:2:1:1 besteht. Dieser Befund läßt sich nur so deuten, daß das Einzel-elektron von II auch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Stickstoffkern (Kern-spin $I = 1$) besitzt. Die von den beiden äquivalenten Kernprotonen herührende Aufspaltung in drei Linien wird durch die magnetische Wechselwirkung des Elektrons mit dem Stickstoffkern verdreifacht, so daß 9 Linien entstehen. Im übrigen zeigen die durch Dehydrierung von I mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung erhaltenen gefärbten Lösungen dasselbe EPR-Spektrum, wie man es durch Auflösen der festen Substanz IIa erhält.

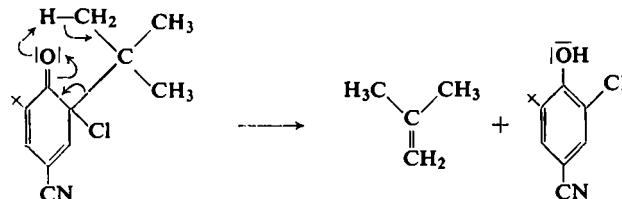
Die Zersetzung von II, die auch in einem raschen Abklingen des EPR-Signals zum Ausdruck kommt, verhindert die Durchführung der Messung des Paramagnetismus nach der Gouyschen Methode. Der feste Stoff IIa ist diamagnetisch, zeigt jedoch ein ganz schwaches Signal im EPR-Spektrum, was auf eine geringe Radikalaufspaltung schon bei Zimmertemperatur und im festen Zustand hinweist.

D. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN WEITERER CHINOLIDER HALOGENVERBINDUNGEN VON II

Chinolide Halogenverbindungen von II lassen sich nicht nur wie das im vorangehenden beschriebene chinolide Bromid durch Einwirkung von Halogen auf das Aroxyl II, sondern unter geeigneten experimentellen Bedingungen auch unmittelbar

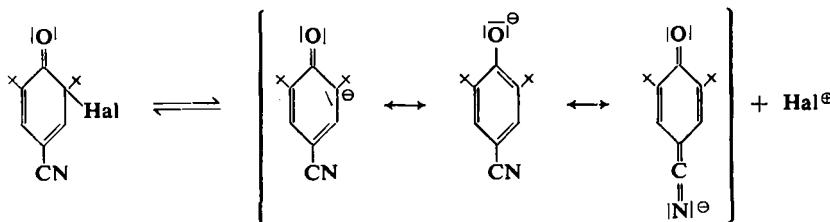
aus dem Ausgangsphenol I erhalten. So erhält man eine chinolide Chlorverbindung der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}ClNO$ bzw. die schon früher beschriebene chinolide Bromverbindung $C_{15}H_{20}BrNO$. Daß es sich um chinolide Halogenverbindungen handelt, wird u. a. durch das IR-Spektrum bestätigt, in dem man stets die chinolide Doppelbande bei 1675 bzw. 1625/cm sowie die Nitrilbande bei 2220/cm findet. Eine OH-Bande ist nicht mehr vorhanden. Ändert man die Versuchsbedingungen nur geringfügig (vgl. den Versuchsteil), so erhält man das 6-Chlor-4-cyan-2-tert.-butyl-phenol bzw. das 6-Brom-4-cyan-2-tert.-butyl-phenol. Zugabe eines Überschusses von Brom führt in letzterem Falle zur Abspaltung beider tert.-Butyl-Gruppen unter Bildung von 2,6-Dibrom-4-cyan-phenol.

Für die Struktur der chinoliden Halogenverbindungen als *ortho*-Chinonderivate ergibt sich ein weiterer interessanter Hinweis aus der Tatsache, daß das chinolide Chlorid beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure, bei längerem Liegen und vor allem beim Schmelzen unter Abspaltung von Isobutylen quantitativ in das 6-Chlor-4-cyan-2-tert.-butyl-phenol übergeht. Die Reaktion läßt sich zwangsläufig mit der Annahme einer *ortho*-chinoliden Struktur des Ausgangsstoffes durch intramolekulare Umlagerung deuten:



In benzolischer Lösung liefern die chinoliden Halogenverbindungen bei Bestrahlung mit UV-Licht oder beim Behandeln mit aktivem Silberpulver das grüne Phenoxyll II. Wie zu erwarten, reagiert das chinolide Bromid rascher und unter mildereren Bedingungen als das chinolide Chlorid.

Die Einwirkung von Methylat- oder Hydroxylanionen führt nicht, wie z. B. beim 4-Brom-2,4,6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(1), zum entsprechenden Chinoläther oder Chinol, sondern über die aus der intermediären Grünfärbung erkennbare Radikalstufe in geringer Ausbeute zum Phenol I als einzigem isolierbarem Produkt. Diese Reaktion läßt sich durch eine kationische Ablösung des Halogens deuten¹³⁾.



Über den feineren Mechanismus der Reaktion soll damit nichts gesagt werden. Wie zu erwarten, erhält man beim Behandeln der chinoliden Halogenide mit Natrium-

¹³⁾ Hierbei kann das Vorliegen sehr geringer Mengen eines entsprechenden „Hypohalogenits“ in einem „Tautomerie“-Gleichgewicht mit dem *ortho*-chinoliden Halogenid nicht ausgeschlossen werden.

jodid/Eisessig das Phenol I und elementares Jod in praktisch quantitativer Umsetzung. Setzt man das chinolide Bromid in methanolisch-wäßrigem Milieu nur mit Natriumjodid um, dann findet man neben 42% Phenol I 56% d. Th. des Stoffes IIa. Hierbei fällt das Radikal in fester Form als IIa aus und kann so abgefangen werden. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen könnte hier das Phenolat anion in einer Konkurrenzreaktion auch teilweise mit dem Bromkation unter Bildung des Radikals reagieren:

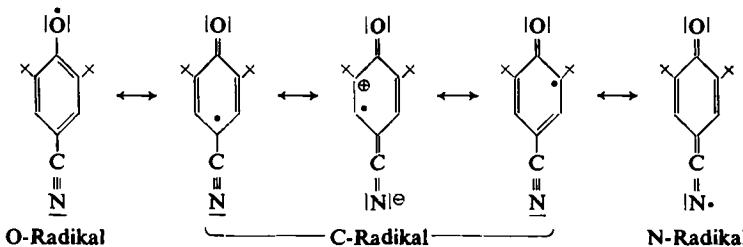


Läßt man dementsprechend kationisches Brom in Form von Hypobromit auf das Phenolat einwirken, so erhält man in quantitativer Ausbeute IIa, was für die oben gegebene Deutung spricht. Die Einwirkung von Hypochlorit führt dagegen zu einem Gemisch von IIa und chinolidem Chlorid.

E. ZUR FRAGE DER KONSTITUTION VON II UND IIa

Da die Aufnahme eines EPR-Spektrums in wenigen Minuten durchführbar ist, gelingt es so einwandfrei, den Nachweis des Radikalzustands von II trotz der raschen Selbstzersetzung des gelösten Stoffes zu führen. Darauf hinaus ergibt das EPR-Spektrum den sicheren Nachweis für das Vorhandensein eines $3\pi^{\pm}$ - bzw. $5\pi^{\pm}$ -Systems sowie die Beteiligung des Stickstoffatoms als Träger des Einzelelektrons.

Zur Mesomerie dieses neuen Aroxyls II gehören demnach wieder bestimmte polare, experimentell nachweisbare mesomere Grenzzustände. Da auch das Stickstoffatom der Nitrilgruppe als Träger des Einzelelektrons auftritt, ist hier der neuartige Fall eines mesomeren Sauerstoff-Kohlenstoff-Stickstoff-Radikals verwirklicht:

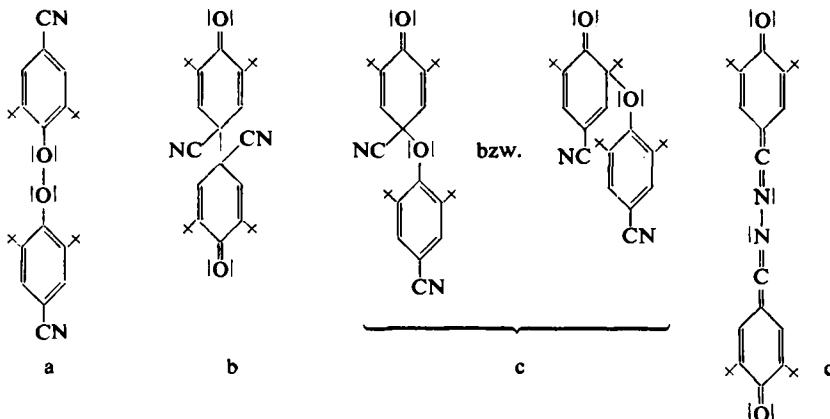


In quantitativer Hinsicht, also über das Gewicht der einzelnen Formen, können auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials dagegen keine Angaben gemacht werden.

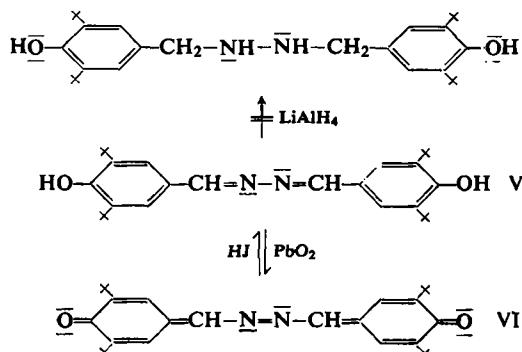
Schwieriger und unsicherer ist es, etwas über die Konstitution des festen Stoffes IIa auszusagen. Grundsätzlich könnte es sich um eine dimere oder eine höhere assozierte Verbindung handeln. Gegen das Vorliegen eines höheren Polymerisats spricht nicht nur der relativ niedrige Schmelzpunkt, sondern auch die Tatsache, daß es sich um ein monovalentes Dehydrierungsprodukt von I mit einer chinoliden Gruppierung (Doppelbande bei 1670 bzw. 1625/cm) handelt. Zur Diskussion der Frage der Konstitution von IIa stehen somit die Struktur als Dimeres oder als höhere assozierte Verbindung zur Wahl.

Eine Entscheidung mittels einer Molekulargewichtsbestimmung gelingt nicht, da IIa sich, wenn überhaupt, nur als monomeres, sehr zersetzliches Radikal II löst.

Für die Formulierung einer dimeren Verbindung gibt es z.B. folgende Möglichkeiten:



Struktur a als aromatisches Peroxyd scheidet wegen der Anwesenheit chinoider Gruppierungen im Molekül sicher aus. Bei Annahme einer unmittelbaren Kernverknüpfung über C-C-Atome b sollte ebenso wie bei der Chinolätherstruktur c die Nitrilbande bei 2220/cm im IR-Spektrum deutlich sichtbar sein, was nicht der Fall ist. Gegen eine Formulierung d kann man anführen, daß die bei ähnlich aufgebauten Ketenimiden¹⁴⁾ beobachtete „Allenbande“ bei 2000/cm in unserem Fall nicht auftritt. Des weiteren haben alle Versuche, durch schonende Reduktion von IIa ein Hydrazinderivat zu erhalten, nur zu dem Ausgangsphenol I bzw. seinem weiteren Hydrierungsprodukt, dem entsprechenden Benzylaminderivat, geführt. Auch das als Zwischenprodukt der Reduktion von d denkbare Azinderivat V ist unter unseren



Bedingungen nicht zum Hydrazin- oder Benzylaminderivat reduzierbar. Die Dehydrierung dieses Azins führt auch nicht zu dem farblosen Stoff IIa, sondern in einer Ausweichreaktion zu dem violettschwarzen hochschmelzenden Azofarbstoff VI.

¹⁴⁾ C. L. STEVENS und J. C. FRENCH, J. Amer. chem. Soc. 75, 657 [1953].

Ähnlich wie im Falle des 4-tert.-Butyloxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyls¹⁵⁾ möchten wir daher als eine mögliche Formulierung der festen, farblosen, leicht in Radikale dissoziierenden Verbindung IIa eine polare Formulierung als Azenium-Azeniat vorschlagen, wobei die polare Beziehung dieser beiden N-Atome nicht als Extrem, sondern, im Übergang zur homöopolaren Bindung stehend, durchaus denkbar ist:



Diese Ionenpaare könnten im festen Zustand für eine höhere, wenn auch schwache Assoziation und damit für die aufgefundenen physikalischen und chemischen Eigenschaften von IIa mit verantwortlich sein. Wir werden uns bemühen, weitere Fälle dieser Art aufzufinden, um dann mit anderen Methoden den Bindungszustand dieser festen Stoffe zu untersuchen.

Die Ergebnisse an unserem neuen Phenoxyl II zeigen deutlich, daß trotz Erhöhung der Mesomerie durch Einführung der Nitrilgruppe in das System des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls kein stabileres, sondern im Gegenteil ein instabileres Radikal entsteht. Dies läßt sich auf den negativen mesomeren Effekt in Verbindung mit dem gleichsinnig wirkenden induktiven Effekt der Nitrilgruppe zurückführen. Beide bewirken eine Elektronenverarmung des aromatischen Systems, das wir als den eigentlichen „Träger“ des Radikalzustandes ansehen dürfen, und dadurch eine starke Tendenz zur Aufnahme negativer Ladung, d. h. zum Übergang des Phenoxyls in das Phenolat, eine Eigenschaft, die ihrerseits als Ursache der starken und einsinnig erfolgenden Dehydrierungswirkung dieses Aroxyls betrachtet werden muß. Der induktive und vor allem der mesomere Effekt der Nitrilgruppe bewirken fernerhin, daß Reaktionen des Aroxyls mit molekularem Sauerstoff und Halogenen offenbar in der 4-Stellung nicht begünstigt sind, so daß die Tendenz zur Ausbildung *ortho*-chinolider Derivate im Gegensatz zu den Aroxylen mit positiv mesomeren Substituenten in 4-Stellung vorherrschend sein dürfte. Dafür scheint uns insbesondere der leichte Übergang des chinoliden Chlorids von II in das *ortho*-Chlorphenolderivat einen Hinweis zu geben, wenn auch die definitive Entscheidung über die Konstitution dieser Verbindungen zur Zeit noch nicht getroffen werden kann.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Bereitstellung von Apparaten und Mitteln für die Durchführung dieser Arbeit. Auch der Direktion der FARBFABRIKEN BAYER AG., insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, sind wir für ihre Unterstützung sehr dankbar. Herrn Dr. STROH, Farbenfabriken Bayer AG. Leverkusen, sowie der DEUTSCHEN SHELL-AG. Hamburg sind wir für die Überlassung von 4-Methyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten mit dem Radikal wurden unter Reinststickstoff durchgeführt¹⁶⁾. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Ausbeuten beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf Rohprodukte.

15) E. MÜLLER, K. LEY und W. SCHMIDHUBER, Chem. Ber. 89, 1744 [1956].

16) F. MEYER und G. RONGE, Angew. Chem. 52, 637 [1939].

A. 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenol (I) und Umwandlungsprodukte

1. 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenol (I) wird zweckmäßig unter Verbesserung des COHEN-schen Verfahrens⁶⁾ in einem Einstufenverfahren erhalten: 72g (0.307 Mol) 4-Formyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol erhitzt man unter gelegentlichem Umschütteln mit 42g (0.6 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid, 96g Pyridin und 180ccm Äthanol 3 Stdn. auf 100°. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Wasser, wenig Äther und etwas NaCl und trennt die obere oximhaltige Phase ab, die nunmehr sofort, ohne zu trocknen, nach vorsichtigem Zusatz von 110ccm Acetanhydrid 1 Stde. bei 100° gehalten wird, wobei ein Teil der vorhandenen Lösungsmittel abdestilliert. Beim Erkalten der Mischung kristallisieren 60g I vom Schmp. 138—140° aus. Aus der Mutterlauge isoliert man weitere 5g, zusammen also 65g (91% d. Th.). Nach Kristallisation aus Petroläther, Äthanol oder Eisessig und Sublimation i. Vak. schmilzt die Substanz bei 145°. (Lit.⁶⁾: Schmp. 147°).

2. 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-anisol: Eine Diazomethanlösung, hergestellt aus 10g (0.1 Mol) Nitrosomethylharnstoff, in 100ccm Äther läßt man 7—9 Tage mit 2.3g (10^{-2} Mol) I im Dunkeln stehen. Die nach Abziehen des Äthers hinterbleibende Kristallmasse wird in 50ccm Methanol unter Zusatz von 5g Natriumhydroxyd gelöst und die Lösung langsam mit Wasser auf etwa 600ccm verdünnt. Es fallen farblose Körner aus, die nach Sublimation i. Vak. und Kristallisation aus Methanol bzw. Petroläther bei 74—75° schmelzen. Ausb. 1.67g (68% d. Th.). Ansäuern des Filtrats liefert 0.7g (30% d. Th.) I. Schmp. nach Umkristallisation aus Petroläther: 143—144°.

Schmp., IR-Spektrum und Analyse beweisen die Identität dieses Äthers mit dem von COHEN⁶⁾ aus dem Phenolat und Methyljodid unter Druck erhaltenen Präparat. Eine Reaktion von I mit Diazomethan konnte COHEN nicht beobachten.

3. Benzoesäure-[4-cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenylester]: 2.31g (10^{-2} Mol) I fügt man zu einer Lösung von 0.57g Natriumhydroxyd in 50ccm Methanol, befreit die klare Lösung i. Vak. vom Methanol, wobei die letzten Reste mit flächennder Flamme entfernt werden, und suspendiert den Rückstand durch kräftiges Rühren in 50ccm absol. Dioxan. Dazu gibt man tropfenweise 1.4g (10^{-2} Mol) Benzoylchlorid in 10ccm Dioxan und röhrt 1 Stde. bei 60—80° weiter. Nunmehr gießt man in Wasser und behandelt die ausgefallene Masse wie unter 2. mit wässr.-methanol. Alkali. Die ausgeschiedenen Nadeln werden aus Äthanol oder Petroläther umkristallisiert. Schmp. 179—180.5°. Reinausbeute 670mg (20% d. Th.). Durch Ansäuern des Filtrats gewinnt man das nicht umgesetzte Phenol I zurück.

$C_{22}H_{25}NO_2$ (335.4) Ber. C 78.78 H 7.54 N 4.17 Gef. C 78.85 H 7.51 N 4.11

Mol.-Gew. (nach RAST in Campher) 343

4. 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-benzamid: 2g ($8.7 \cdot 10^{-3}$ Mol) I werden mit 4g Natriumhydroxyd und 40ccm Wasser 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Danach säuert man an und zieht den entstandenen Niederschlag nach intensivem Trocknen mit Petroläther (50—70°) aus. Die Petrolätherfraktion gibt nach dem Kühlen 0.75g (37% d. Th.) I vom Schmp. 144—145°. Aus dem petrolätherunlöslichen Rückstand erhält man nach Umlösen aus Methanol/Wasser farblose Nadeln des Amids Schmp. 264—266°. Ausb. 0.85g (39% d. Th.).

$C_{15}H_{23}NO_2$ (249.3) Ber. C 72.25 H 9.30 N 5.62 Gef. C 72.21 H 9.00 N 5.60

Mol.-Gew. (nach RAST in Campher) 243, 255

Die Einwirkung wäsr.-alkohol. Kalilauge bei Zimmertemperatur (2 Tage) oder 80° (6 Stdn.) verändert das Phenol I nicht.

B. Dimeres 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(I) (IIa)

2.3 g (10^{-2} Mol) reines I löst man in 50ccm Methanol (für max. Dehydrierungsgrad unter Reinstickstoff) und gibt unter Röhren und schwacher Kühlung 6 g festes Natriumhydroxyd und dann 900ccm Wasser zu. In die klare Lösung läßt man bei intensivem Röhren die Lösung von 10g Kaliumhexacyanoferrat(III) in etwa 100ccm Wasser eintropfen, saugt das ausgefallene Pulver an der Luft ab, wäscht es mehrfach mit Wasser aus und trocknet i. Vak. Schmp. 111° unter spontaner Zers.; Ausb. 2.3 g (100% d. Th.).

$C_{30}H_{40}N_2O_2$ (460.6) Ber. C 78.22 H 8.75 N 6.08 Gef. C 78.15 H 8.56 N 5.92

Die direkte Gewinnung analysenreiner Präparate bedarf einer gewissen Erfahrung, da zu grobe Pulver Einschlüsse von Kaliumhexacyanoferrat(III) enthalten, zu feine sich schlecht abfiltrieren lassen. Das Präparat bleibt an der Luft monatelang völlig unverändert.

C. Eigenschaften des 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(I) (II)**1. Umsetzung mit molekularem Sauerstoff**

Bis-[1,3-di-tert.-butyl-5-cyan-cyclohexadien-(3,5)-on-(2)]-I-peroxyd (III): 3.0 g ($6.5 \cdot 10^{-3}$ Mol)¹⁷⁾ Dimeres IIa suspendiert man in 100ccm Benzol und verfolgt mittels einer für katalytische Hydrierungen üblichen Schüttelapparatur die Sauerstoffaufnahme. Insgesamt werden bei 22°/737 Torr 155ccm (92% d. Th.) Sauerstoff aufgenommen. Beim Abziehen des Benzols i. Vak. verbleibt eine braungrüne, übelriechende Schmiede, aus der beim Digerieren mit Methanol gelbes Peroxyd ausflockt. Gelbe Rauten (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 110° unter spontaner Zers.; Ausb. 0.4 g (12.4% d. Th.).

$C_{30}H_{40}N_2O_4$ (492.6) Ber. C 73.18 H 8.19 N 5.68 Gef. C 73.45 H 7.93 N 5.60

Mol.-Gew. (nach BECKMANN in Benzol) 474

Die Substanz verharzt im Licht sofort, im Dunkeln nach einigen Tagen.

2. Reduktion von IIa und von II

a) *Mit Natriumjodid in Eisessig:* 200–300mg Dimeres IIa, 1g Natriumjodid und ein Stückchen Trockeneis übergießt man mit 20ccm gegen Permanganat stabilem Eisessig und läßt bei Luftausschluß 10 Min. stehen. Nunmehr verdünnt man mit Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod wie üblich mit $n/10$ $Na_2S_2O_3$. Man findet so Gehalte von 95–100%, im Mittel 98%. Führt man die Titration des Dimeren unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff in benzol. Lösungen durch, dann findet man stets geringere Dehydrierungsgrade, z. B. 1 Stde. nach Lösung des Dimeren noch knapp 50%.

b) *Reduktion mit essigsaurer Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung:* 2.3 g ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol) Dimeres IIa suspendiert man unter Stickstoff in einer Mischung von 500ccm Wasser, 10ccm Eisessig und 10g Kaliumhexacyanoferrat(II) und gibt dann unter heftigem Röhren 200ccm Benzol zu. Nach 5–7 Min. trennt man die entfärbte Benzolphase ab. Sie liefert grünliche Kristalle des Phenols I. Schmp. 143–144.5° nach Umkristallisation aus Petroläther. Ausb. 2.05 g (89% d. Th.).

c) *Die Reduktionen mit $LiAlH_4$ und $NaBH_4$* führt man wie üblich in $10^{-2} m$ Ansätzen aus. Das Hydrid wird vorgelegt ($LiAlH_4$ in Äther, $NaBH_4$ in wäßrigem Methanol), die zu reduzierenden Substanzen werden in Lösung tropfenweise zugegeben oder im Falle des Dimeren IIa in fester Form hinzugefügt. Die Zersetzung erfolgt alkalisch ($LiAlH_4$) oder sauer ($NaBH_4$).

¹⁷⁾ Beziglich der molaren Gewichtsverhältnisse ist zu beachten, daß jede Molekel des Dimeren IIa sich wie zwei monomere Phenoxyle II verhält.

Übersicht über die Reduktionsversuche

Red.-Mittel	Lösungs-mittel	Substanz	Mol.-Ver-hältnis	Temp.	Dauer (Min.)	Produkt	Ausb. (% d. Th.)
LiAlH ₄	Äther	Nitril (I)	6:1	20°	30	Amin Nitril (I)	52 21
LiAlH ₄	Äther	Dimeres (IIa)	10:1	20°	75	Amin Nitril (I)	52 4
LiAlH ₄	Äther	Dimeres (IIa)	1:1	0°	5	Nitril (I)	59
LiAlH ₄	Äther	Azin (V)	2:1	20°	300	Azin (V)	87
NaBH ₄	Methanol/ Wasser (12:1)	Dimeres (IIa)	2.4:1	20°	90	Nitril (I)	90

Das aus I und IIa erhaltene 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-benzylamin schmilzt bei 160° unter Umwandlung in einen neuen Stoff unbekannter Konstitution.

C₁₅H₂₅NO (235.4) Ber. C 76.53 H 10.70 N 5.95 Gef. C 76.88 H 10.58 N 5.85

Mol.-Gew. (nach BECKMANN in Benzol) 234

d) Das 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-benzaldazin (V) erhält man in bekannter Weise aus dem zugehörigen Aldehyd und Hydrazinhydrat in Äthanol bei 100° (3 Stdn.). Ausb. 93% d. Th.; Schmp. nach Umkristallisation aus Äthanol: 256.5—257°.

C₃₀H₄₄N₂O₂ (464.7) Ber. C 77.54 H 9.54 N 6.02 Gef. C 77.60 H 9.30 N 5.88

Beim Oxydieren des Azins V mit Bleidioxyd in Benzol entsteht quantitativ der Azofarbstoff VI. Violettschwarze Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 223—223.5°. Mit Natriumjodid in Eisessig lässt sich VI wieder quantitativ in V überführen.

C₃₀H₄₂N₂O₂ (462.7) Ber. C 77.88 H 9.14 N 6.05 Gef. C 77.45 H 9.50 N 6.10

Mol.-Gew. (nach BECKMANN in Benzol) 424

3. Reaktion von IIa mit Phenolen

a) Mit Thiophenol: Eine Suspension von 2.3 g (5·10⁻³ Mol) Dimerem IIa in 200ccm Benzol versetzt man unter Stickstoff sofort nach der Herstellung mit 1.1 g (10⁻² Mol) Thiophenol. Sobald die Lösung hellgelb geworden ist, zieht man das Benzol i. Vak. ab und behandelt den Rückstand nach A 2. unter Stickstoff mit methanol.-währ. Alkali. Der unlösliche Anteil ist Diphenyldisulfid. Ausb. 1.05 g (95% d.Th.). Schmp. nach Kristallisation aus Methanol 59—60.5° (Lit.: Schmp. 61°). Durch Ansäuern des Filtrats gewinnt man 2.1 g (91% d. Th.) Phenol I. Schmp. 144—145° (aus Petroläther).

b) Mit 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol: 1.5 g (3.26·10⁻³ Mol) Dimeres IIa suspendiert man unter Stickstoff in 150ccm Methanol und versetzt unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0.7 g (3.1·10⁻³ Mol) 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol in 25ccm Methanol. Die entstehende braungelbe Lösung wird mit 0.5 n NaOH aufs Zehnfache verdünnt. Der ausfallende Niederschlag (0.6 g), aus dessen Filtrat beim Ansäuern das Phenol I ausflockt, wird aus Methanol umkristallisiert und anschließend i. Vak. sublimiert. Ausb. 360 mg (50% d. Th.) Tetra-tert.-butyl-stilben-chinon. Schmp. nach starkem Sintern: 310° (Lit.¹⁰: 315—316°). Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer authent. Probe völlig überein. Aus der methanol. Mutterlauge erhält man beim Konzentrieren 200 mg (25% d. Th.) 4-Methoxymethyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol. Schmp. 97—99°. Mischprobe und IR-Spektrum beweisen die Identität mit einer nach M. S. KHARASCH und B. S. JOSHI¹⁸ hergestellten Probe. Führt man die Umsetzung

¹⁸) J. org. Chemistry 22, 1435 [1957].

in Benzol aus, dann isoliert man bei Anwendung von drei Äquivalenten II nur das Stilben-chinon neben der entsprechenden Menge I.

c) *Mit Anthon:* 1.75 g ($3.8 \cdot 10^{-3}$ Mol) *Dimeres IIa* lässt man mit 1.47 g ($7.6 \cdot 10^{-3}$ Mol) *Anthon* in 100ccm Benzol 12 Stdn. unter Stickstoff stehen. Die hellgrüne Lösung wird i. Vak. vom Benzol befreit, der Rückstand mehrfach mit wenig Methanol digeriert; dabei bleiben 1.13 g (77 % d. Th.) Kristalle mit dem Zers.-P. 240–250° (nach Umkristallisieren aus Aceton) zurück. Zur sicheren Identifizierung wurde das IR-Spektrum der farblosen Substanz mit dem auf anderem Wege hergestellten *Dihydrodianthon* verglichen. Beide Spektren sind identisch. Die vereinigten methanol. und aceton. Mutterlaugen werden vom Solvens befreit und dann i. Vak. sublimiert. Ausb. 1.02 g (60 % d. Th.) *Phenol I*, Schmp. 143–145°.

Der Versuch mit der doppelten Menge Dimerem IIa führt wiederum zu 77 % d. Th. *Dihydrodianthon*.

4. Umsetzung mit Brom

2 (oder 4?) -Brom-4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(1) (IV): 4.6 g (10^{-2} Mol) *Dimeres IIa* werden in Benzol unter Stickstoff suspendiert und unter Röhren mit der Lösung von 3 g (ca. $2 \cdot 10^{-2}$ Mol) *Brom* in Benzol versetzt. Sobald die Farbe nach Braun umschlägt, zieht man das Benzol i. Vak. ab und digeriert die hinterbleibende braune Kristallmasse mit Petroläther (50–70°); es verbleiben ungelöst 5.2 g (85 % d. Th.) chinolides Bromid, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 100–101° schmilzt.

$C_{15}H_{20}BrNO$ (310.2) Ber. C 58.06 H 6.50 Br 25.76 N 4.52
Gef. C 58.06 H 6.70 Br 25.85 N 4.53
Mol.-Gew. (nach RAST in Camphen) 312

D. Weitere chinolide Halogenverbindungen von II

a) Herstellung

1. 2 (oder 4?) -Brom-4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(1) (IV) (zweites Verfahren): 4.6 g ($2 \cdot 10^{-2}$ Mol) *Phenol I*, in 50ccm Methanol und 200ccm Eisessig gelöst, versetzt man langsam unter Röhren und Eiskühlung mit 6.4 g ($4 \cdot 10^{-2}$ Mol) *Brom* in 100ccm Eisessig. Nach 2 stdg. Röhren bei 0° fällt man langsam das chinolide Bromid mit Wasser aus. Goldglänzende Blättchen, Schmp. 101–101.5°, Reinausb. 6.09 g (98 % d. Th.).

2. 2-Chlor-4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(1) erhält man nach dem soeben beschriebenen Verfahren aus dem *Phenol I* und der doppelten Menge in Eisessig gelösten *Chlors*. Reinausb. 77 % d. Th., Schmp. 85–86°. Kristallisierbar aus Petroläther/Benzol.

$C_{15}H_{20}ClNO$ (265.8) Ber. C 67.55 H 7.59 Cl 13.34 N 5.28
Gef. C 67.78 H 7.45 Cl 12.94 N 5.53
Mol.-Gew. (nach RAST in Camphen) 266

3. 6-Chlor-4-cyan-2-tert.-butyl-phenol: 3.3 g ($1.44 \cdot 10^{-2}$ Mol) *Phenol I* löst man in 50ccm Methanol und 50ccm Eisessig und leitet durch die Lösung 3 Stdn. bei 0° *Chlor*. Nunmehr zieht man das Solvens bei 60° i. Vak. ab und kristallisiert den hinterbleibenden Rückstand aus Petroläther um. Ausb. 2.65 g (88 % d. Th.), Schmp. 129–131°.

$C_{11}H_{12}ClNO$ (209.7) Ber. C 63.00 H 5.77 Cl 16.91 N 6.68
Gef. C 62.95 H 5.70 Cl 16.80 N 6.62
Mol.-Gew. (nach RAST in Campher) 214

4. 6-Brom-4-cyan-2-tert.-butyl-phenol: 5.5 g ($2.4 \cdot 10^{-2}$ Mol) *Phenol I* übergießt man bei Zimmertemperatur mit 10–20ccm *Brom*. Die sofort eintretende heftige Reaktion wird durch 1 Min. langes Erhitzen auf 100° vervollständigt. Die noch warme Mischung gießt man zur

Reduktion des überschüss. Broms in genügend wäsr.-methanol. Natriumhydrogensulfit-lösung. Die ausfallenden Nadeln werden i. Vak. sublimiert und anschließend aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 113–114°. Ausb. 4.8 g (79% d. Th.). In denselben Ausbeuten entsteht die Verbindung auch bei der analogen Einwirkung von Brom auf das Dimere IIa.

$C_{11}H_{12}BrNO$ (254.1) Ber. C 51.99 H 4.76 Br 31.45 N 5.51
Gef. C 52.23 H 4.78 Br 31.77 N 5.55
Mol.-Gew. (nach RAST in Campher) 268

5. 2,6-Dibrom-4-cyan-phenol entsteht, wenn man die Reaktion 1. mit zehnfacher Brommenge bei 60° (1 Stde.) ausführt. Ausb. 71% d. Th., Schmp. 191–192° (Lit.¹⁹): 187°.

6. Umlagerung von 2-Chlor-4-cyan-2,6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(3,5)-on-(1): 1.0 g (ca. $3.8 \cdot 10^{-3}$ Mol) chinolides Chlorid, im Sublimator erhitzt, schmilzt unter Gasentwicklung²⁰, wird farblos und dann fest. Man sublimiert es nunmehr i. Vak. ab. Reinausb. 780 mg (99% d. Th.) vom Schmp. 129.5–130.5°. Es ist auf Grund des IR-Spektrums und der Mischprobe mit dem Präparat nach 3. identisch. Die Abspaltung von Isobutylethen vollzieht sich auch bei 12 Wochen langem Aufbewahren des chinoliden Chlorids quantitativ oder, wenn man dieses bei 0° 3 Min. mit konz. Schwefelsäure behandelt (50% d. Th.). Das entsprechende chinolide Bromid verändert sich bei Zimmertemperatur nicht und gibt nach dem eben beschriebenen thermischen Verfahren neben viel Harz ein Gemisch, aus dem sich durch Oxydation nach B. und Reduktion des dabei ausgesunkenen Dimeren IIa mit Natriumjodid/Eisessig 17% Phenol I und durch Ansäuern der Oxydationslösung 21% 6-Brom-4-cyan-2-tert.-butyl-phenol abtrennen lassen.

b) Eigenschaften

1. Die methanolische Lösung des chinoliden Bromids färbt sich auf Zusatz von Natriumhydroxyd unter Bildung des Aroxyls II schon in der Kälte sofort tiefgrün, während das chinolide Chlorid diese Reaktion erst bei längerem Erwärmen zeigt. Mit Ag-Pulver oder UV-Licht entsteht II.

2. Umsetzung der halogenhaltigen Cyclohexadienon-Derivate mit Natriumjodid

a) in Eisessig. Die halogenhaltigen Cyclohexadienone werden nach C. 2. a) durch Natriumjodid in Eisessig quantitativ zum Phenol I reduziert, wobei die berechnete Menge Jod frei wird.

b) in neutralem Milieu. Die Lösung von 2.1 g ($6.8 \cdot 10^{-3}$ Mol) chinolidem Bromid gibt man tropfenweise zu der intensiv gerührten Mischung von 5 g Natriumjodid, 50 ccm Methanol und 900 ccm Wasser. Der völlig farblose, halogenfreie Niederschlag (1.6 g) löst sich in Benzol grün und zeigt einen Dehydrierungsgrad von 58% d. Th. (ber. auf IIa). Das Produkt wird nunmehr in einer Mischung von 50 ccm Methanol, 500 ccm Wasser und 6 g Natriumhydroxyd 1/2 Stde. suspendiert. Es schmilzt dann bei 110–111°. Reinausb. 0.87 g (56% d. Th.) Dimeres IIa vom Dehydrierungsgrad 96%. Das Filtrat liefert beim Ansäuern 0.66 g (42% d. Th.) Phenol I, Schmp. 143–144°.

Die entsprechende Chlorverbindung reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit Natriumjodid.

3. Einwirkung von Hypohalogenit auf das Phenolat von I

a) 2.3 g (10^{-2} Mol) Phenol I und 2.7 g Natriumhydroxyd löst man unter Stickstoff in 50 ccm Methanol, fügt 1 l Wasser hinzu und versetzt die turbinierte Lösung im Verlauf von 1/2 Stde.

¹⁹) K. AUWERS und J. REIS, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2359 [1896].

²⁰) Das Gas wurde gaschromatographisch als Isobutylethen erkannt. Es bildet sich praktisch quantitativ.

tropfenweise mit 1.26 g ($7.9 \cdot 10^{-3}$ Mol) Brom (in 50ccm Wasser und 1.1 g Natriumhydroxyd gelöst). Das *Dimere IIa* fällt aus. Ausb. 2.25 g (98% d. Th.) vom Schmp. 106°. Dehydrierungsgrad 98%. Das IR-Spektrum ist mit einer nach B. gewonnenen Probe identisch.

β) Wie unter α) behandelt man 2.0 g ($8.7 \cdot 10^{-3}$ Mol) *Phenol I* in methanol.-währ. Lösung (20 g Natriumhydroxyd) mit 0.5 g ($7 \cdot 10^{-3}$ Mol) Chlor in 100ccm Wasser und 10 g Natriumhydroxyd (1 Stde.). Der grünschwarze Rückstand (bei geringerer Chlormenge erhält man hellere Proben) löst sich in Benzol durch das anwesende *Dimere IIa* mit grüner Farbe und läßt sich unter großen Verlusten aus Petroläther (50–70°) umlösen. Reinausb. 270 mg (12% d. Th.) chinolides Chlorid vom Schmp. 85–86°. Die Substanz wurde durch IR-Spektrum und Mischprobe charakterisiert. Durch Ansäuern des alkal. Filtrats gewinnt man 0.8 g *Phenol I* vom Schmp. 141–142° zurück.

WALTER THEILACKER und RUDOLF HOPP

Beiträge zur Biphenylisomerie, I

Spaltung des Naphthidins und des 2.3.2'.3'-Tetramethyl-benzidins in optische Antipoden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 1. Juni 1959)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Biphenylderivate mit 2 kleineren Substituenten in 2.2'-Stellung können in Spiegelbildisomeren erhalten werden, wenn die Substituenten am Ausweichen, das jeweils unter Deformation des Valenzwinkels erfolgt, gehindert werden. Dies kann beim Naphthidin (4.4'-Diamino-binaphthyl-(1.1')) durch Einbau der Substituenten in ein relativ starres aromatisches Ringsystem, beim 2.3.2'.3'-Tetramethyl-benzidin durch Substituenten in 3.3'-Stellung („butressing“-Effekt, Stützeffekt) erfolgen. Aktivierungsenergie und Aktionskonstante bzw. Aktivierungsenthalpie und -entropie der Racemisierung wurden in beiden Fällen ermittelt.

Bei der 2.2'-*Dibrom-biphenyl-dicarbonsäure-(4.4')* (I) konnten N. E. SEARLE und R. ADAMS¹⁾ zeigen, daß sie gerade noch in optisch aktiver Form erhalten werden kann (Halbwertszeit der Racemisierung bei 0° in Lösung 9 Min.), eigene Versuche²⁾

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 56, 2112 [1934].

²⁾ Diplomarb. P. POPPER, Hannover 1951.