

EUGEN MÜLLER, ANTON SCHICK, RUDI MAYER
und KLAUS SCHEFFLER

Über Sauerstoffradikale, XIV¹⁾

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

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 7. Juli 1960)

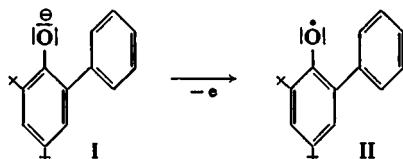
Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet. Eugen Müller

Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen des 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1) werden mitgeteilt. Die Bedeutung sterischer Effekte für die Existenz monomerer Aroxyle tritt überzeugend zutage.

In Weiterführung unserer Arbeiten über den Einfluß von Phenylgruppen²⁾ auf die Stabilität und Reaktivität von Aroxyle³⁾ haben wir das 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1) hergestellt. Die Einführung einer Phenylgruppe in die 2-Stellung läßt ähnlich wie die Einführung einer tert.-Butyloxygruppe in *para*³⁾ bzw. *ortho*-Stellung⁴⁾ zur phenolischen Hydroxygruppe Besonderheiten im chemischen und physikalischen Verhalten erwarten. Unser neues Aroxyl zeigt tatsächlich zum Teil ganz andere Eigenschaften als die bisher beschriebenen. Außerdem lassen sich durch Vergleich mit anderen bekannten Aroxyle wichtige Schlüsse über die Bedeutung sterischer und mesomerer Effekte für die Ausbildung stabiler Aroxyle ziehen.

DARSTELLUNG DES 2-PHENYL-4,6-DI-TERT.-BUTYL-PHENOXYLS-(I) (II)

2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol (I) ist durch Alkylierung von geschmolzenem 2-Hydroxy-biphenyl mit Isobutyle unter Schwefelsäurekatalyse zugänglich⁵⁾. Die Eigenschaften der von uns erhaltenen Verbindung stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein. Auch das IR-Spektrum (OH-Bande bei 3570/cm) zeigt die der angenommenen Struktur entsprechenden Banden.



¹⁾ XIII. Mitteil.: E. MÜLLER, K. SCHURR und K. SCHEFFLER, Liebigs Ann. Chem. 627, 132 [1959].

²⁾ E. MÜLLER, A. SCHICK und K. SCHEFFLER, Chem. Ber. 92, 474 [1959].

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

⁴⁾ K. LEY, E. MÜLLER und G. SCHLECHTE, Chem. Ber. 90, 1530 [1957].

⁵⁾ Amer. Pat. 2248827 v. 8. 7. 1940, Erf. D. R. STEVENS und W. A. GRUSE; C. A. 35, 7176 [1941].

^{*)} vgl. dazu auch: K. DIMROTH, F. KALK, R. SELL und K. SCHLÖMER, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 [1959].

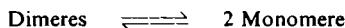
Dehydriert man benzolische Lösungen von I mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung, so erhält man grüne, sehr reaktionsfähige Lösungen. Diäthyläther oder Tetrahydrofuran können als Lösungsmittel nicht verwendet werden, da das entstehende Aroxyl mit diesen Solvenzien reagiert.

Beim Versuch, das feste Aroxyl mit Hilfe der üblichen Arbeitstechnik zu isolieren, erhält man einen schwach grün gefärbten, nicht kristallisierbaren Schaum. Für die im folgenden beschriebenen Reaktionen wurden daher immer frisch bereitete Radikal-lösungen verwendet.

A. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DES RADIKALS II

1. IR-Spektren

Im IR-Spektrum von II findet sich die bei allen bisher von uns untersuchten Aroxylen vorhandene Bande bei 1560/cm sowie eine Doppelbande bei 1640 bzw. 1663/cm, die wir dem chinoliden System zuordnen. Bei größerer Verdünnung beobachtet man eine Intensitätsabnahme der chinoliden Bande zugunsten einer Zunahme der Aroxylbande bei 1560/cm. Dies ist ein Hinweis auf das Vorliegen eines Gleichgewichts der Art:



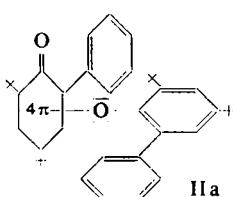
Unsere weiteren Untersuchungsergebnisse bestätigen diese Annahme.

2. Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität

In der untenstehenden Übersicht sind die nach der Gouyschen Methode bestimmten Radikalgehalte verschiedenprozentiger Lösungen von II bei Raumtemperatur sowie die an diesen Lösungen ermittelten Dehydrierungsgrade angegeben.

benzolische Lösung in %	Radikalgehalt in %	Dehydrierungsgrad in % (jodometrisch)
20	13	98
10	22	97

Diese Meßergebnisse zeigen, daß das neue Aroxyl II in Lösung nicht monomer vorliegt, sondern, worauf schon oben hingewiesen wurde, im Gleichgewicht mit dem Dimeren, nach unserer Ansicht einem Chinoläther der Struktur IIa.



Ob eine Chinolätherverknüpfung in *ortho*- bzw. *para*-Stellung vorliegt, bleibt unentschieden.

Die magnetische Messung des vom Lösungsmittel befreiten II (vgl. dazu den experimentellen Teil) ergibt einen Suszeptibilitätswert, der einem innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegenden Radikalgehalt von 0% entspricht.

Die sterische Hinderung dürfte hier ähnlich wie bei der *ortho*-tert.-Butyloxygruppe so gering sein, daß noch Dimerisierung erfolgen kann. Die C—O-Bindung in diesem Chinoläther ist allerdings schwach, so daß offensichtlich schon die Solvatationsenergie bei Raumtemperatur genügt, um sie wenigstens teilweise zu sprengen.

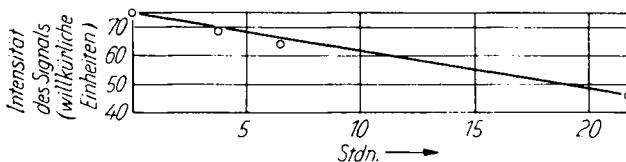
3. EPR-Untersuchungen *)

Während das 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(I) ein charakteristisches 13-Linienspektrum zeigt²⁾, das sich durch Mitbeteiligung der 4-ständigen Phenylgruppe an der Mesomerie des Aroxyls deuten läßt, tritt bei II nur eine breite Linie auf. Eine Hyperfeinstruktur ist lediglich angedeutet. Die Linie konnte auch bei Konzentrationen unter 10^{-4} molar nicht weiter aufgelöst werden. Zur Erklärung dieses Befundes kann hier wie im Falle des 4-tert.-Butyloxy- bzw. 2-tert.-Butyloxy-di-tert.-butyl-phenoxyls angenommen werden, daß zur Hydroxygruppe *ortho*-ständige Substituenten weniger an der Mesomerie der Aroxyle teilnehmen als *para*-ständige.

B. CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DES RADIKALS II

1. Selbstzersetzung

Benzolische Lösungen von II zersetzen sich relativ rasch. Mit Hilfe der EPR-Methode läßt sich diese Zersetzung genauer verfolgen. Dabei erhält man folgendes Bild:



Abbild. 1. Zersetzung von II in benzolischer Lösung

Aus der graphischen Darstellung ergibt sich für II eine Halbwertszeit von etwa einem Tag.

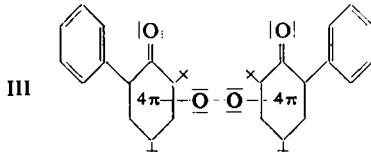
2. Reduktion von II mit NaJ/Eisessig: Rückbildung des Phenols I

Genau wie andere Aroxyle oxydiert II Jodidionen zu Jod. Jodometrische Titrationen ergeben dabei Dehydrierungsgrade von 95 bis 100 %. Wie der Vergleich dieser Werte mit den magnetischen Meßergebnissen zeigt, geben derartige jodometrische Titrationen prinzipiell nur den Dehydrierungsgrad, nicht den wahren Radikalgehalt an.

Aus den austitrierten Lösungen läßt sich, wenn nicht zu lange dehydriert wurde, fast quantitativ das Ausgangsphenol zurückgewinnen. Bei längerer Einwirkung des Dehydrierungsmittels tritt Weiteroxydation ein.

3. Peroxydbildung (III)

Die Lösungen von II sind sauerstoffempfindlich. Während unter vergleichbaren Bedingungen eine Lösung von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl bereits nach 30 Min.



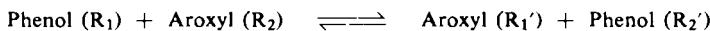
*) Für die EPR-Untersuchungen werden nur sorgfältigst gereinigte und von Sauerstoff befreite Lösungsmittel verwendet.

entfärbt ist, dauert die Entfärbung bei II $3\frac{1}{2}$ Stdn. Nur wenn man Sauerstoff bei 0° und unter Lichtausschluß in Petroläther einwirken läßt, gelingt die Isolierung einer kristallinen Substanz, der nach Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektrum (chinolide Doppelbande bei 1640 bzw. 1670/cm) die Struktur eines vermutlich *ortho*-chinoliden Peroxyds (III) zugeschrieben werden muß.

4. Umsetzung von II mit Phenolen

a) Mit Phenolen, die stabile Aroxyle bilden

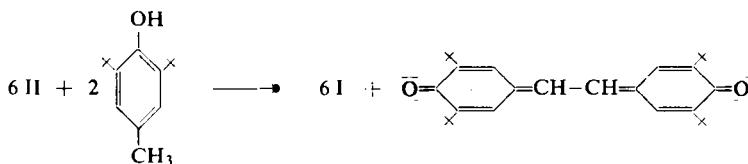
Als starkes Dehydrierungsmittel setzt II alle bekannten Aroxyle aus den entsprechenden Phenolen in Freiheit. Es handelt sich dabei wohl in Analogie zu früheren Erfahrungen⁶⁾ um Gleichgewichte folgender Art:



b) Mit anderen Phenolen

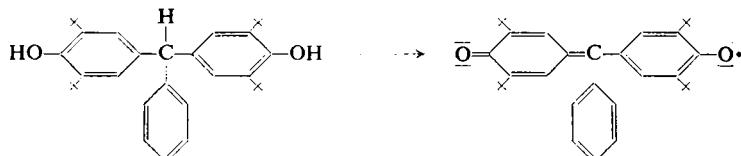
α) Dehydrierung von 2,6-Di-tert.-butyl-phenol. Mit 2,6-Di-tert.-butyl-phenol setzt sich II im Verhältnis Aroxyl zu Phenol wie 2:1 um unter Bildung des tetra-tert.-butylierten Diphenochinons. Dies entspricht unseren früheren Erfahrungen bei der Dehydrierung in *para*-Stellung unsubstituierter, *ortho*-ständig aber sterisch behinderter Phenole⁷⁾.

β) Dehydrierung von 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol. Die hohe Dehydrierungskraft des neuen Aroxyls zeigt sich ferner bei der Umsetzung mit 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol, die in 77-proz. Ausbeute zum entsprechenden Stilbenchinon führt:



Die Umsetzung erfolgt glatt schon bei Raumtemperatur im Mol.-Verhältnis 3:1.

γ) Dehydrierung von 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyl-triphenylmethan (IV). Auch andere, sterisch behinderte Phenole z. B. IV lassen sich mit II leicht dehydrieren. In diesem Fall tritt weder die Bildung eines stabilen Aroxyls wie bei der isomeren Verbindung⁸⁾,



noch die Bildung eines doppelten „gemischten“ Chinoläthers auf. Es entsteht vielmehr in etwa 80-proz. Ausbeute der „innere“ spirocyclische Chinoläther V*):

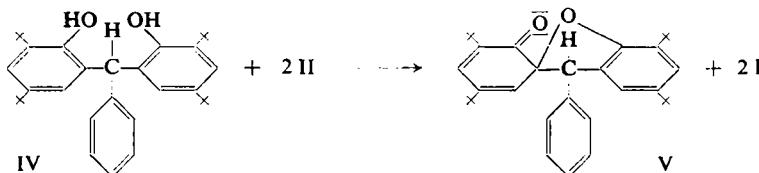
* Über die Bildung derartiger „innerer“ spirocyclischer Chinoläther berichten wir in Kürze gesondert.

⁶⁾ C. D. COOK, D. A. KUHN und P. FIANU, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2002 [1956].

⁷⁾ K. LEY, E. MÜLLER, R. MAYER und K. SCHEFFLER, Chem. Ber. **91**, 2670 [1958].

⁸⁾ E. MÜLLER, K. LEY, K. SCHEFFLER und R. MAYER, Chem. Ber. **91**, 2682 [1958].

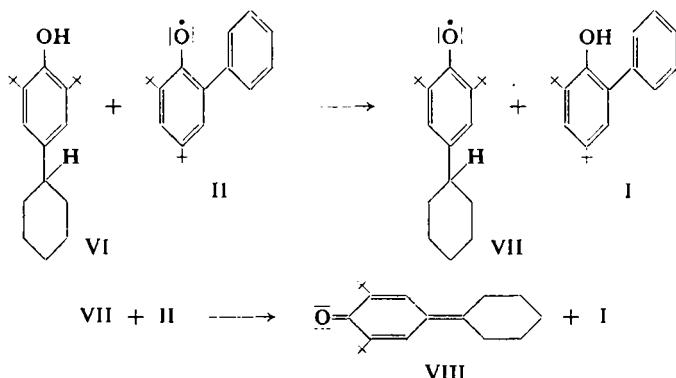
Die Struktur von V geht sowohl aus den analytischen Befunden als auch aus dem IR-Spektrum hervor (chinolide Bande bei 1660 bzw. 1700/cm, Ätherbande bei 955/cm).



Die Reduktion mit LiAlH_4 liefert dementsprechend in hohen Ausbeuten das Ausgangsphenol IV.

δ) Dehydrierung von 4-Cyclohexyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol (VI). Noch während unsere Untersuchungen im Gange waren, wurde die Dehydrierung von VI in der Literatur beschrieben⁹⁾. Die Autoren konnten das entstehende Chinomethid VIII jedoch nicht in Substanz isolieren.

Wir dehydrierten VI mit II, beides in benzolischer Lösung. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch von Grün über Blau-grün nach Gelb, ein Farbwechsel, der für das intermediäre Auftreten eines neuen Aroxyls VII, des 4-Cyclohexyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls-(1), spricht:



Das entsprechende Chinomethid VIII lässt sich in Form gelber Kristalle isolieren. Das intermediäre, kurzzeitige Auftreten des neuen Aroxyls VII kann man bei geeigneter Versuchsanordnung nachweisen. Als Dehydrierungsmittel benützen wir aus experimentellen Gründen in diesem Falle alkalische Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung. Das organische Solvens färbt sich wieder sofort tiefblau, um schon nach wenigen Minuten in Gelb überzugehen. Durch eine geeignete Arbeitstechnik*, nämlich Oxydation während der Messung zur Aufrechterhaltung der notwendigen Radikalkonzentration, gelingt es trotz der geringen Lebensdauer des Radikals VII ein EPR-Spektrum aufzunehmen.

* Über unsere Arbeitstechnik zur Aufnahme von EPR-Spektren wird K. SCHEFFLER demnächst berichtet.

⁹⁾ C. D. COOK und B. E. NORCROSS, J. Amer. chem. Soc. 81, 1176 [1959].

Das Spektrum interpretieren wir wie folgt:

Die beiden Hauptgruppen entstehen durch Wechselwirkung des Einzelelektrons mit dem Proton in der 1-Stellung des Cyclohexylrestes (Kopplungskonstante $a = 4.6$ Oe). Jede dieser Gruppen wird durch die m-Kernprotonen des aromatischen

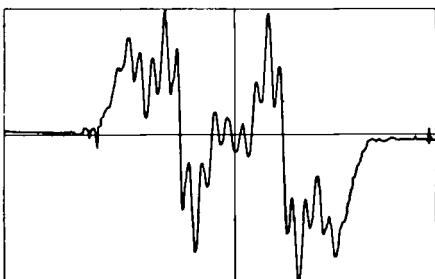
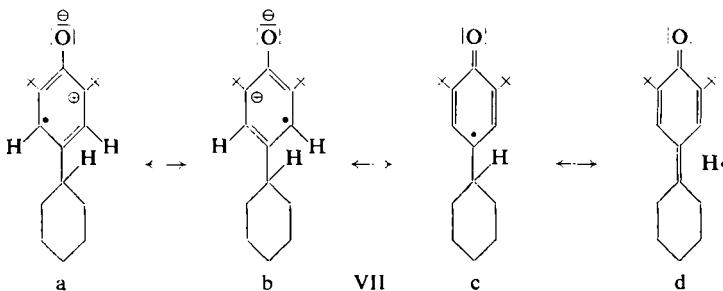


Abbildung. 2
EPR-Spektrum
von VII

Ringes in ein Triplet aufgespalten ($a = 1.8$ Oe). Die weitere Aufspaltung jeder dieser Komponenten in nochmals je 5 Linien ($a = 0.55$ Oe) röhrt von den 4 äquivalenten Protonen in 2- und 6-Stellung des Cyclohexylrestes her.

Damit ergibt sich theoretisch eine Linienzahl von 30. Wegen Überlagerung einzelner Komponenten sieht man nur 21 Linien.

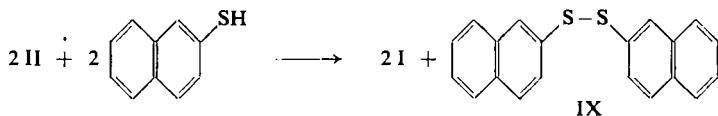
Damit ist nicht nur für die Radikalnatur des intermediär entstehenden, tiefgefärbten Stoffes, sondern zugleich auch für einige mesomere Grenzformeln von VII (a-d) der physikalische Nachweis erbracht:



Von besonderem Interesse ist hierbei der Nachweis einer Beteiligung des am α -C-Atom befindlichen H-Atoms an der Gesamtmesomerie des Grundzustandes des Aroxyls. Formel d gibt eine derartige hyperkonjugierte Struktur wieder. Aus der Größe der einzelnen EPR-Aufspaltungen kann man das statistische Gewicht der zugehörigen mesomeren Grenzstrukturen abschätzen. Für die Formel a bzw. b ergeben sich je 7%, für d ungefähr 1%, was einem Wert von 18% für die Formel c entspricht. Das Auftreten solcher Strukturen bei ähnlichen Aroxylen haben wir schon mehrfach beobachtet. Wir berichten darüber später.

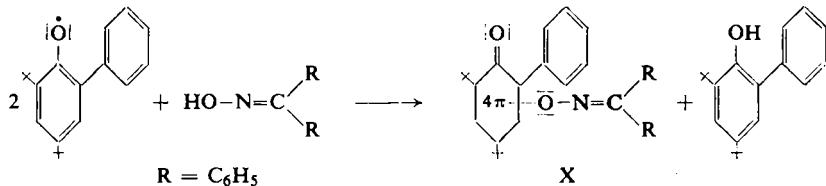
ε) Dehydrierung von β -Thionaphthol. Die Umsetzung mit β -Thionaphthol im Mol.-Verhältnis 1:1 führt nicht wie z.B. beim 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxy zum Thiochinoläther, sondern zu dem entsprechenden Disulfid (IX) und dem Phenol I.

Reaktionen dieser Art werden immer dann beobachtet, wenn das Oxydationspotential des Aroxyls relativ hoch ist¹⁰⁾.



5. Umsetzung von II mit Oximen

Während bei den Umsetzungen von II mit Phenolen bzw. Thiophenolen bisher keine chinoliden Verbindungen erhältlich sind, bilden interessanterweise Oxime sehr glatt die entsprechenden chinoliden Oximäther:



Die Umsetzung erfolgt dabei stöchiometrisch im Mol.-Verhältnis 2 Aroxyl: 1 Oxim. Über den Strukturbeweis der von uns als Oxim-O-äther angesprochenen Verbindungen — in diesem Fall entsteht Benzophenonoxim-O-[2-phenyl-4,6-di-tert.-butyl-hydroxyphenyläther] — sowie über den Umfang und die Bedeutung dieser nach unseren bisherigen Erfahrungen mit allen Aroxylen durchführbaren Reaktion berichten wir in einer gesonderten Mitteilung.

6. Umsetzung von II mit Methanol

Eigenartigerweise reagiert II auch mit Methanol*). Versetzt man benzolische Lösungen von II mit Methanol, so hellt sich die grüne Farbe im Laufe einiger Stunden auf. Gleichzeitig scheiden sich große farblose Kristalle (XI) ab. Nach 24 stdg. Aufbewahren ist die Radikallösung praktisch entfärbt und die Abscheidung von Kristallen beendet, die nach Umlösen aus Benzol/Methanol bei 151–152° unter Zersetzung und Grünfärbung schmelzen.

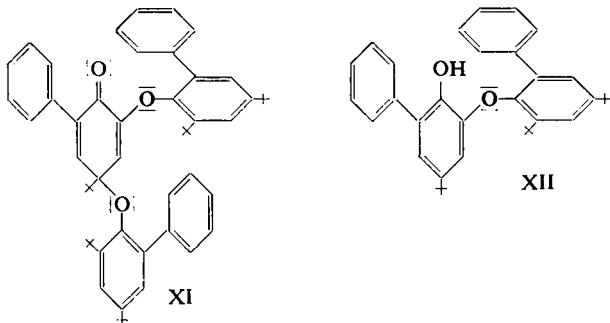
In Benzol lösen sie sich unter schwacher Grünfärbung, die sich beim Erwärmen vertieft und beim Abkühlen wieder zurückgeht, ein Phänomen, das auf eine Dissoziation hinweist. Auch bei starkem Reiben der Kristalle tritt die gleiche schwache Grünfärbung auf.

Bei der Dissoziation von XI entsteht als ein Bruchstück ein sehr stabiles neues Aroxyl. Wie die EPR-Untersuchung zeigt, ist nach 24 Stdn. noch keine Abnahme des Radikalgehalts festzustellen, während II in dieser Zeit um etwa 40% abnimmt. Es kann sich daher bei dem neuen Aroxyl nicht um das Aroxyl II handeln. Da für XI

*) Mit Äthanol erfolgt ebenfalls eine Umsetzung. Es gelang uns bis jetzt noch nicht, die Reaktionsprodukte zu isolieren. Mit tert.-Butanol tritt keine Reaktion ein.

¹⁰⁾ E. MÜLLER, A. RIEKER, K. LEY, R. MAYER und K. SCHEFFLER, Chem. Ber. 92, 2278 [1959].

eine Chinolätherstruktur naheliegt, haben wir versucht, durch hydrierende Spaltung, wie wir sie bei vielen von uns hergestellten Chinoläthern erfolgreich durchführten, dessen Konstitution aufzuklären. Mit katalytisch erregtem Wasserstoff bei Raumtemperatur erhält man zwei Verbindungen. Die eine (XII) hat einen Schmp. von $157 - 158^\circ$. Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach ZEREWITINOFF sowie das IR-Spektrum (sterisch gehinderte OH-Bande bei $3580/\text{cm}$, starke Ätherbande bei $957/\text{cm}$) deuten darauf hin, daß die Verbindung ein substituierter *ortho*-Hydroxydiphenyläther der Struktur XII ist.



Bei der Dehydrierung von XII mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung entsteht eine schwach grüne, relativ sauerstoffunempfindliche Lösung.

Die EPR-Messung des in Benzol gelösten Stoffes (XIIa) ergibt ein Signal, das aus einer breiten Linie besteht. Ähnlich breite Linien mit einer nur angedeuteten Hyperfeinstruktur weisen alle unsere bisher untersuchten in *ortho*-Stellung durch O-tert.-Butyl bzw. O-Aryl substituierten Aroxyle auf.

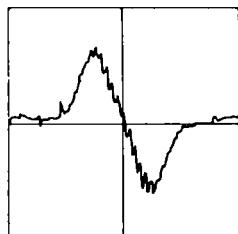


Abbildung 3
EPR-Spektrum
von XIIa

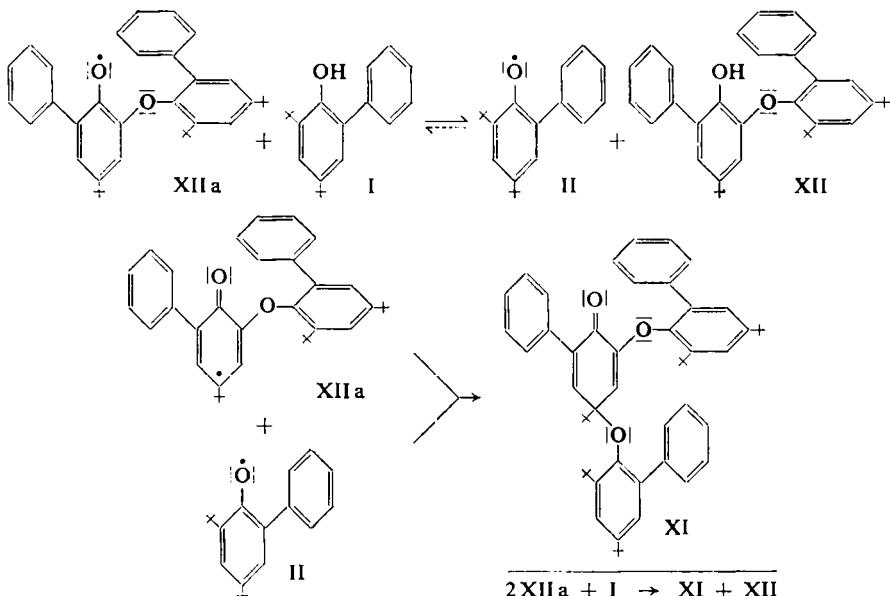
Als zweites Spaltprodukt der katalytischen Hydrierung von XI erhält man das Ausgangsphenol I. Die reduktive Spaltung gelingt auch mit Natriumborhydrid.

Aufgrund dieser Befunde wird für XI die obige Struktur wahrscheinlich gemacht.

Diese Formulierung wird auch durch die analytischen Befunde und das IR-Spektrum gestützt. Die OH-Bande fehlt vollständig, während bei 1650 bzw. $1670/\text{cm}$ eine starke chinolide Doppelbande und bei $1565/\text{cm}$ die Radikalbande auftritt. Bei $955/\text{cm}$ erscheint außerdem eine starke für aromatische Äther charakteristische Bande. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann in Benzol bzw. in Dioxan ergibt 715 gegenüber einem theoretischen Wert von 787. Diese Abweichung dürfte mit auf eine teilweise Dissoziation zurückzuführen sein. Die quantitative EPR-Untersuchung

ergibt einen Dissoziationsgrad von ca. 0.5% in einer 10^{-2} molaren benzolischen Lösung von XI bei ungefähr 20°.

Nicht nur durch hydrierende Spaltung, sondern auch durch eine Teilsynthese konnten wir die Struktur von XI weiterhin sichern. Wir dehydrierten das Phenol XII wie üblich mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung in Petroläther und setzten das dabei entstehende neue Aroxyl XIIa mit dem Phenol I um, und zwar wie bei den von uns früher durchgeführten Chinoläthersynthesen im Mol.-Verhältnis 2 Aroxyl:1 Phenol. Dabei entstand in etwa 95-proz. Ausbeute ein Chinoläther, der mit XI identisch ist. Daneben bildete sich das Phenol XII zurück. Das folgende Formelschema soll den Syntheseweg verdeutlichen:



1 Mol. Aroxyl XIIa dehydriert zunächst I zum Aroxyl II und geht dabei selbst in XII über. Ein zweites Mol. XIIa tritt nun mit dem entstandenen Aroxyl II unter Bildung des Chinoläthers XI zusammen.

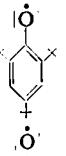
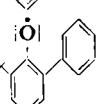
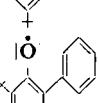
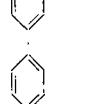
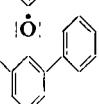
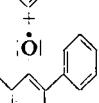
Diese Synthese zeigt, daß XI nur aus den beiden phenolischen Bruchstücken XII und I aufgebaut ist. Sowohl die Synthese als auch die physikalischen Untersuchungsergebnisse (IR-Spektrum, EPR-Spektrum) stehen mit der Annahme, daß es sich bei XI um einen Chinoläther handelt, in guter Übereinstimmung. Zwischen *ortho*- oder *para*-chinolider Verknüpfung kann noch nicht sicher entschieden werden. Mit der Synthese von XII hoffen wir die vorgeschlagene Konstitution von XI endgültig sichern zu können.

C. STERISCHER ODER MESOMERER EFFEKT ALS „DOMINANTE“ DER AROXYLSTABILISIERUNG

Die nunmehr vorliegenden Ergebnisse an tert.-butyl- und phenyl-substituierten Aroxylen lassen einige Schlüsse über die Bedeutung sterischer und mesomerer Effekte

für die Ausbildung stabiler Aroxyle zu. In der nachfolgenden Tabelle sind einige charakteristische Eigenschaften der verschiedenen Aroxyle zusammengestellt.

Eigenschaften verschiedener Aroxyle

Aroxyl	% Radikal fest	10 ⁻¹ mol. benzol. Lösg., 20°	Entfärbung mit O ₂ in Benzol ***) nach	Bildung chinolider Derivate	EPR-Spektrum Linienzahl in 10 ⁻³ mol. benzol. Lösg.
	~100	~100	30 Min.	+++	3
	~90	~100	8 Stdn.	++	13
					
	~0	~13	3 1/2 Stdn.	+	1
	---	~90 *)	---	---	1
	---				
	***)				
	0	2-3	Zersetzung	?	1
					

*) Dieses Aroxyl wurde uns von Herrn K. DIMROTH, Marburg, zur Messung übersandt.

**) Noch unbekannt.

***) Unter vergleichbaren Bedingungen.

Der Ersatz einer 4-ständigen tert.-Butylgruppe durch den Phenylrest ändert gegenüber dem tri-tert.-butylierten Aroxyl nicht grundlegend den Charakter des Aroxyls. Lediglich die O₂-Empfindlichkeit und die Tendenz zur Bildung chinolider Verbindungen sind zurückgegangen. Eine Erklärung dafür liefern die EPR-Spektren. Der 4-ständige Phenylkern nimmt an der Mesomerie des Aroxyls starken Anteil. Eine

Peroxyd- oder Chinolätherbildung muß erst die mesomeriestabilisierte Aroxylform überwinden. Eine Phenylgruppe in *ortho*-Stellung liefert dagegen (EPR-Spektrum) keinen so starken Beitrag zur Mesomeriestabilisierung, sie wirkt im wesentlichen aus sterischen Gründen, aber viel schwächer als eine tert.-Butylgruppe. Der Verlust beider *ortho*-ständiger tert.-Butylgruppen im 2.4.6-Triphenyl-phenoxyl kann durch die Mesomeriewirkung des 4-ständigen Phenylrestes nicht wettgemacht werden. Die Verbindung ist daher im festen Zustand kein Aroxyl sondern dimer und dissoziiert in Lösung nur ganz schwach. Damit tritt der sterische Effekt klar hervor. Die Behinderung der OH-Gruppe durch zwei *ortho*-ständige, große raumerfüllende Reste, wie die tert.-Butylgruppen, schafft die notwendigen, aber letztlich auch nicht hinreichenden Voraussetzungen für die Existenz von stabilen, in festem Zustand weitgehend monomeren Radikalen.

Erst das Zusammenwirken der in *o,o'*-Stellung befindlichen großen, raumerfüllenden Gruppen mit einer geeigneten Gruppe in 4-Stellung (tert.-Butyl-, tert.-Butyloxy-, Phenyl-) bringt die stabilen monomeren Aroxyle hervor.

In welchem Ausmaß eine wahre O-Radikalstruktur an der Gesamtmesomerie beteiligt ist, läßt sich dagegen aus den bisher bekannten Versuchsergebnissen nicht mit einiger Sicherheit schließen. Wir sind daher mit der Synthese von ^{13}C -markierten Phenolen beschäftigt, deren Aroxyl-EPR-Spektren einen Aufschluß in dieser Hinsicht geben sollten.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMIE für die Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten mit dem Radikal wurden unter Reinstickstoff durchgeführt¹¹⁾. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Ausbeuten beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf Rohprodukte.

1. *2-Phenyl-4.6-di-tert.-butyl-phenol (I)*: Die Darstellung von I erfolgt in Anlehnung an amerikanische Patentvorschriften¹²⁾. In die Schmelze von 140 g (0.82 Mol) 2-Hydroxybiphenyl, der 7.5 g konz. Schwefelsäure zugesetzt wurde, leitet man unter starkem Rühren bei 60° 4 Std. lang Isobutylein. Dabei erhält man ein braunes Öl, das mit 1n NaOH ausgeschüttelt und anschließend mit Wasser gewaschen wird. Bei der Hochvakuumdestillation erhält man als Hauptfraktion ein schwach gelbes Öl (Sdp._{0.5} 130–135°), das beim Abkühlen zu einer gelblichen Kristallmasse erstarrt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 57–58°¹³⁾. Ausb. 130 g (56% d. Th.).



2. *2-Phenyl-4.6-di-tert.-butyl-phenoxyl-(II)* (II)

a) *Darstellung einer benzolischen Lösung von II*: 2.82 g (0.01 Mol) Phenol I werden unter Stickstoff in 100 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst. Dann wird mit einer Lösung von 15 g

¹¹⁾ F. MEYER und G. RONGE, Angew. Chem. **52**, 637 [1939].

¹²⁾ a) Amer. Pat. 2181823 v. 28. 11. 1939, Erf. D. R. STEVENS und J. E. NICKELS; C. A. **34**, 1994 [1940]. b) Amer. Pat. 2248827 v. 8. 7. 1940, Erf. D. R. STEVENS und W. A. GRUSE; C. A. **35**, 7176 [1941].

¹³⁾ G. H. STILLSON, D. W. SAWYER und C. K. HUNT, J. Amer. chem. Soc. **67**, 303 [1945], geben einen Schmp. von 56–67° an.

Kaliumhexacyanoferrat(III) und 17 g KOH in 150 ccm sauerstofffreiem Wasser 10 Min. geschüttelt. Die benzolische Phase färbt sich dabei moosgrün. (Bei Verwendung von Petroläther als Lösungsmittel tritt eine blaugrüne Farbe auf.) Nach Abtrennung der wäßrigen Phase wird so lange mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen, bis die wäßrige Lösung neutral reagiert. Anschließend wird mit Natriumsulfat getrocknet.

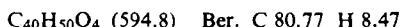
b) *Darstellung des Dimeren von II:* Eine wie unter a) hergestellte Lösung des Aroxyls wird unter N_2 in ein Doppel-Schlenk-Rohr übergeführt und i. Hochvak. abgeschmolzen. Durch starkes Kühlen des einen Schenkels destilliert man das Lösungsmittel ab. Dabei hinterbleibt ein schwach grünlich gefärbter Schaum, der nicht zur Kristallisation zu bringen war.

c) *Magnetische Messung:* Die Messung der paramagnetischen Suszeptibilität nach der Gouyschen Methode ergab folgende Werte (bei 293° K):

	$\chi_{\text{Mol}} \times 10^6$ gef.	$\chi_{\text{Mol dia}} \times 10^6$ n. PASCAL ber.	$\chi_{\text{Mol para}} \times 10^6$ gef.	$\chi_{\text{Mol para}} \times 10^6$ ber.	Radikal- gehalt in %
20-proz. benzol. Lösung	-36	-204	+168	1280	13
10-proz. benzol. Lösung	+81	-204	+285	1280	22
fest	-205	-204	0	1280	0

d) *Umsetzungen von II mit Jodwasserstoff (Phenolbildung):* Frisch hergestellte Lösungen von II ergeben bei der in üblicher Weise durchgeführten Titration mit NaJ/Eisessig Dehydrierungsgrade von 95–100%. Aus den austitrierten Lösungen lässt sich das Ausgangsphenol I vom Schmp. 57–58° nahezu quantitativ zurückgewinnen.

e) *Umsetzung von II mit Sauerstoff (Peroxydbildung):* 2.82 g (0.01 Mol) Phenol I werden in 100 ccm Petroläther (Sdp. 50–70°) gelöst und, wie oben beschrieben, dehydriert. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase und Trocknen mit Natriumsulfat saugt man unter Lichtauschluss und Kühlung mit Eiswasser trockene Luft durch die Radikallösung, bis sie sich nach Gelb verfärbt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter ganz schwachem Erwärmen i. Vak. abgezogen. Dabei hinterbleibt ein gelbes Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert. Man digeriert mit wenig Methanol und kristallisiert anschließend mehrere Male aus Methanol um. Hellelbe Kristalle, die unter Zersetzung bei 104–105° schmelzen und sich am Licht rasch braun färben. Ausb. 2.7 g (90% d. Th.).



Gef. C 80.81 H 8.58 Mol.-Gew. 567 (nach BECKMANN in Benzol)

f) *Umsetzung von II mit Phenolen*

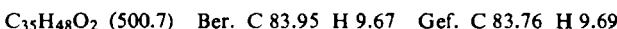
α) *Mit 2.6-Di-tert.-butyl-phenol:* 1.55 g (0.0075 Mol) 2.6-Di-tert.-butyl-phenol werden in 10 ccm Benzol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 83.8 ccm einer benzolischen Lösung von II, die 4.22 g (0.015 Mol) Radikal enthalten, versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich langsam tief rot. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende schmierige, rote Rückstand wird mit Methanol digeriert. Dabei bleiben 1.2 g eines braunen Pulvers ungelöst. Nach 2 maligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man violettrote, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 241–243°: 3.5.3'.5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon (Lit.¹⁴⁾: Schmp. 246°). Ausb. 1.2 g (78% d. Th.).

¹⁴⁾ H. HART und F. CASSIS, J. Amer. chem. Soc. 73, 3191 [1951].

β) *Mit 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol:* 1.32 g (0.006 Mol) 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol werden, wie unter α) beschrieben, mit 5.06 g (0.018 Mol) II umgesetzt. Nach Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbroter, gummiartiger Rückstand, aus dem sich beim Behandeln mit Methanol ziegelrote Kristalle abscheiden, die nach Vakuumsublimation und einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig rote, metallisch glänzende Kristalle vom Zers.-P. 295–297° liefern. (Lit.¹⁵⁾: Schmp. für Tetra-tert.-butyl-stilbenchinon 300°). Ausb. 0.8 g (61% d. Th.).

γ) *Umsetzung mit 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyl-triphenylmethan (IV)*

1. *Darstellung von IV:* 30.9 g (0.15 Mol) 2,4-Di-tert.-butyl-phenol und 7.95 g (0.075 Mol) Benzaldehyd werden in 50 ccm Ligroin gelöst. Unter starkem Rühren und Einleiten von Chlorwasserstoff kocht man 4 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wird mit Wasser gewaschen und mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende Öl wird in Petroläther gelöst und bei –10° aufbewahrt. Nach längerem Stehenlassen kristallisiert eine gelbliche Substanz aus, aus der sich nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 139–140° gewinnen lassen. Ausb. 29.4 g (78% d. Th.).



2. *Dehydrierung von IV:* Zu einer Lösung von 2.5 g (0.005 Mol) IV in 10 ccm Benzol gibt man tropfenweise unter Rühren 100 ccm einer $n/10$ benzolischen Aroxylösung (0.01 Mol). Die Lösung färbt sich dabei gelb. Die gelbe Schmiere, die man nach Abziehen des Lösungsmittels erhält, kristallisiert nach dem Anreiben mit Methanol. Dreimaliges Umkristallisieren aus Petroläther liefert hellgelbe Kristalle vom Schmp. 164–165°. Ausb. 2.0 g (80% d. Th.).



Gef. C 84.35 H 9.24 Mol.-Gew. (nach BECKMANN in Benzol) 477

δ) *Mit 4-Cyclohexyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol*

1. *Darstellung des Phenols nach amer. Patentvorschriften¹²⁾:* Man erhält in einer Ausbeute von 74% d. Th. farblose Kristalle, die nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 114.5–115.5° schmelzen*).

2. *Dehydrierung des Phenols mit II:* 2.82 g (0.01 Mol) Phenol I werden in 100 ccm Benzol, wie oben beschrieben, dehydriert. Zu der getrockneten Radikallösung gibt man auf einmal 1.44 g (0.005 Mol) des Cyclohexylphenols in Substanz. Die grüne Radikalfarbe schlägt rasch über Blaugrün nach Helligelb um. Nach Einengen auf 10 ccm und mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank scheiden sich feine gelbe Kristalle ab, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 133–141° (Zers.) schmelzen. Ausb. 0.45 g (31% d. Th.).

Diese Verbindung ist sehr unbeständig und ändert Farbe und Schmp. schon im Laufe eines Tages, besonders unter Lichteinfluß.



Gef. C 83.82 H 10.63 Mol.-Gew. 300 (nach BECKMANN in Benzol)

ε) *Umsetzung mit β-Thionaphthol:* Zu 0.8 g (0.005 Mol) β-Thionaphthol in 10 ccm Benzol gibt man tropfenweise unter Rühren 56 ccm einer benzolischen Lösung von II, die 1.41 g (0.005 Mol) Aroxyl enthält. Dabei verschwindet die grüne Radikalfarbe sofort. Gegen Ende der Zugabe ist die Lösung schwach grünlich gefärbt. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende braungelbe, schmierige Rückstand liefert nach dem Digerieren mit Methanol fast farblose Kristalle, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol farblos

*1) In den Patentvorschriften wird ein Schmp. von 110° angegeben.

¹⁵⁾ S. L. COSGROVE und W. A. WATERS, J. chem. Soc. [London] 1951, 388.

sind und von 138.5—139.5° schmelzen (Lit.-Schmp. 139° für Dinaphthyldisulfid). Ausb. 0.55 g (69% d. Th.).

g) *Umsetzung mit Benzophenonoxim:* In eine Suspension von 1.57 g (0.008 Mol) Benzophenonoxim in 20 ccm Benzol lässt man unter starkem Rühren 80 ccm einer benzolischen Lösung von II, die 4.49 g (0.016 Mol) Aroxyl enthalten, tropfen. Die Aroxylösung wird dabei sofort entfärbt und gleichzeitig geht das Oxim vollständig in Lösung. Nach Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Öl, das in heißem Äthanol gelöst wird. Nach längerem Aufbewahren bei —10° kristallisieren 2.2 g einer fast farblosen Substanz aus. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol ergibt farblose, lichtempfindliche Kristalle, die unter Zersetzung und Grünfärbung von 106—107.5° schmelzen. Ausb. 2.2 g (57.5% d. Th.).

$C_{33}H_{35}NO_2$ (477.6) Ber. C 82.98 H 7.38 N 2.93

Gef. C 83.03 H 7.30 N 3.08 Mol.-Gew. (nach BECKMANN in Benzol) 474

h) *Umsetzung mit Methanol:* 11.29 g (0.04 Mol) 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol werden in 10 ccm Benzol gelöst und, wie oben beschrieben, dehydriert. Zu der Aroxyllösung gibt man 50 ccm Methanol und lässt unter Stickstoff stehen. Nach 24 Stdn. ist die Lösung nur noch ganz schwach grün gefärbt, und es haben sich 6.3 g große, schwach grünlich gefärbte Kristalle abgeschieden. Sie werden nach dem Waschen mit Petroläther fünfmal im Schlenk-Rohr unter Stickstoff umkristallisiert. Man löst dazu in wenig Benzol von 30° und gibt Methanol zu. Dabei tritt rasch Kristallisation ein. Schmp. 151—152° (ab 145° zunehmende Grünfärbung).

$C_{56}H_{66}O_3$ (787.1) Ber. C 85.46 H 8.45 O 6.1

Gef. C 85.32, 85.45 H 8.71, 8.6 O 6.4

Mol.-Gew. (nach BECKMANN in Benzol und in Dioxan) 713 bzw. 715

Aus den Mutterlaugen lassen sich 1.3 g (12% d. Th.) Ausgangsphenol isolieren.

Katalytische Hydrierung des Methanolprodukts: 1.0 g Methanolprodukt wird in 20 ccm Benzol gelöst und bei Raumtemperatur und Normalsdruck mit Platin als Katalysator hydriert, bis die hellgrüne Lösung farblos ist. Dauer etwa 5 Stdn. Nach Abdunsten des Benzols hinterbleibt ein halbfester Rückstand, der mit Methanol digeriert wird. Man erhält auf diese Weise 0.6 g (93% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 152—154°, die nach dreimaligem Umkristallisieren von 157.5—158.5° schmelzen.

$C_{36}H_{42}O_2$ (506.7) Ber. C 85.33 H 8.35 O 6.31

Gef. C 85.37, 85.48 H 8.14, 8.49 O 6.64, 6.57

Mol.-Gew. (nach BECKMANN in Benzol) 470

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach ZEREWITINOFF: Ber. 17.47 ccm CH_4 , gef. 17.67 ccm CH_4 .

Aus den Mutterlaugen lässt sich 2-Phenyl-4,6-di-tert.-butyl-phenol vom Schmp. 54—56° isolieren. Ausb. 0.2 g (55% d. Th.).

Herstellung von XI: 0.380 g (0.00075 Mol) *Phenol XII* in 50 ccm Petroläther (Sdp. 50—70°) werden mit einer Lösung von 5 g $K_3[Fe(CN)_6]$ und 5.5 g KOH in 50 ccm Wasser dehydriert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat werden zu der hellgrünen Radikallösung 0.106 g (0.000375 Mol) *Phenol I* in 10 ccm Petroläther zugegeben. Dabei tritt ganz kurzzeitig eine geringe Farbänderung der Lösung ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bei 30° hinterbleibt ein voluminöser farbloser Schaum. Nach kurzem Digerieren mit Petroläther tritt Kristallisation ein. Man saugt ab und kristallisiert unter Stickstoff aus Benzol/Methanol um. Man erhält so farblose Kristalle vom Schmp. 150—151°, die mit *XI* identisch sind. Misch-Schmp. mit *XI* 150—151°. Ausb. 0.28 g (95% d. Th.).