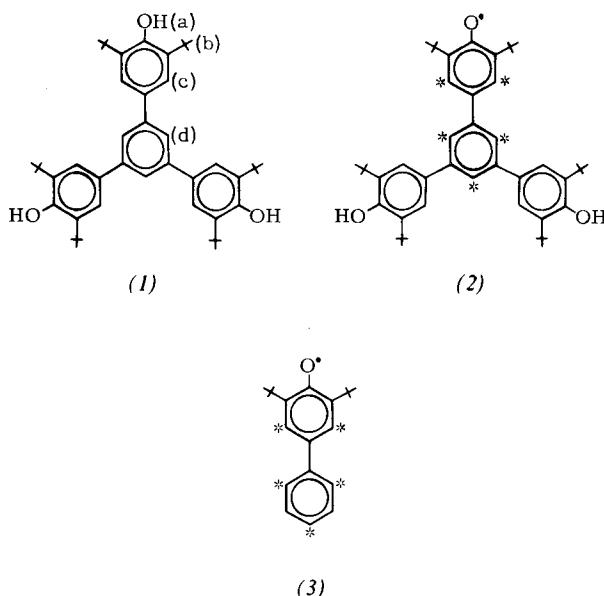


Neue Aroxyle: Mono-, Di- und Triradikale Nachweis eines Tripletzustandes

Von Gerd Kothe, Claudia Nowak, Karl-Heinz Denkel,
Ernst Ohmes und Herbert Zimmermann^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der HCl-Kondensation von 4-Acetyl-2,6-di-tert.-butylphenol^[1] in wasserfreiem Äthanol bildet sich bei Raumtemperatur in geringer Ausbeute das bisher unbekannte Triphenol 1,3,5-Tris(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)benzol (1) — farblose Kristalle vom Fp 313–314 °C (unkorr.); $\lambda_{\text{max}} = 271 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.74$ (in Äthanol) — von dem sich mehrere neue Radikale der Aroxylreihe ableiten. Der Strukturbeweis von (1) folgt aus Elementaranalyse, Molekulargewicht, IR-Spektrum [$\nu_{\text{OH}} = 3639 \text{ cm}^{-1}$ (scharf)] und NMR-Spektrum [$\text{H}_a \delta = 5.27 \text{ ppm}$ (3), $\text{H}_b 1.49$ (54), $\text{H}_c 7.46$ (6), $\text{H}_d 7.57$ (3); δ in CDCl_3 bez. auf TMS (intern)].

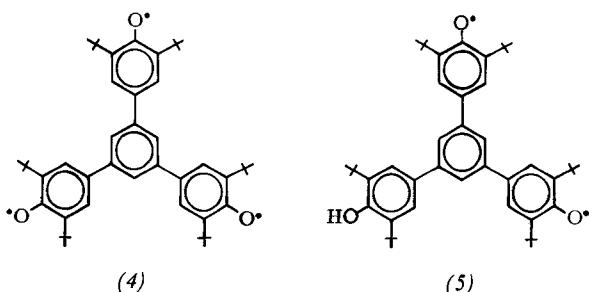


Dehydriert man das Triphenol (1) mit einem Unterschluß an Bleidioxid in Benzol oder Toluol, so entsteht das violette Monoradikal (2), $\lambda_{\max} = 529$ nm (in Benzol). Die Farbe von (2) ähnelt weitgehend derjenigen des Radikals (3), $\lambda_{\max} = 491$ nm (in Benzol)^[2], das von Eugen Müller et al. in Substanz isoliert wurde^[3].

Das ESR-Spektrum von (2) in Toluol zeigt bei geringer Auflösung sechs äquidistante Linien bei $g = 2$ im Intensitätsverhältnis $1:5:10:10:5:1$ mit der Kopplungskonstanten $a_H = 1.71$ G. Das Aufspaltungsmuster des Signals lässt sich auf die Kopplung des Radikalelektrons mit fünf äquivalenten Protonen [gesternete Aromatenpositionen von (2)] zurückführen. Ähnliches wurde bei (3) beobachtet [4, 5].

Dehydriert man das Triphenol (1) mit einem Überschuß an Bleidioxid in Benzol oder Toluol, so bildet sich das orangefarbene Radikal (4), das sich chemisch wie ein Triradikal verhält [$\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$ mit Vorbande bei 577 nm (in Benzol)].

Bei der jodometrischen Titration^[6] von (4) werden 2.4 bis 2.5 Äquivalente Jod freigesetzt. Nach der Titration konnten 96% des Triphenols zurückgewonnen werden. Dieser Ver-



such ergibt, daß bei der Dehydrierung praktisch keine Nebenreaktionen unter Zerstörung des Molekülgerüstes ablaufen. Nach osmotrischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ist das Triradikal (4) in Lösung monomer.

Das ESR-Spektrum von (4) in Toluol (-70°C) zeigt sechzehn Linien bei $g = 2$ (Abb. 1a). Das Spektrum lässt sich mit zwei Sätzen aus drei und sechs äquivalenten Protonen simulieren (Abb. 1b) [$a_{\text{H}1} = 1.75$ (3), $a_{\text{H}2} = 0.60$ G (6); Halbwertsbreite der Absorptionskurve $\Delta\text{H} = 0.50$ G; Kurvenform 100% Gauß].

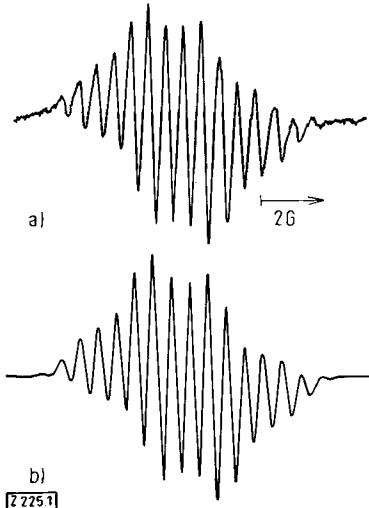


Abb. 1. ESR-Spektrum von 4,4',4''-(1,3,5-Benzoltriyl)tris(2,6-di-tert.-butylphenoxy) (4) in Toluol bei -70°C .
 a) Experimentelles, b) simuliertes Spektrum.

Bei der Komproportionierung von Triphenol (1) und Triradikal (4) im Verhältnis 1 : 2 in Toluol entsteht eine Radikallösung, die neben (2) und (4) das Diradikal (5) enthält, das im Triplettzustand vorliegt. Im ESR-Spektrum einer glasartig erstarrten toluolischen Lösung lässt sich der Triplettzustand von (5) durch seinen Halbfeldübergang ($\Delta m = 2$) bei 1621 G und die entsprechenden Linien für $\Delta m = 1$ nachweisen. Das Hochfeld-ESR-Spektrum dieses Glases zeigt mehrere ($\Delta m = 1$)-Linien, die annähernd symmetrisch zum Radikalübergang von (2) und (4) bei 3246 G liegen (Abb. 2).

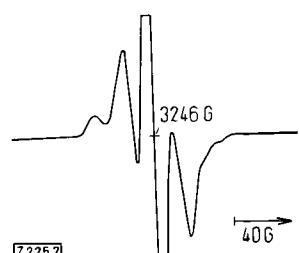


Abb. 2. ESR-Spektrum von 4,4'-[5-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-1,3-phenylen]bis(2,6-di-tert.-butylphenoxy) (5) in glasartig erstarrem Toluol bei ca. -180°C .

Eingegangen am 19. Mai 1970 [Z 225]

[*] Dipl.-Chem. G. Kothe, cand. chem. C. Nowak,
 cand. phys. K.-H. Denkel, Dipl.-Phys. E. Ohmes und
 Prof. Dr. H. Zimmermann
 Institut für physikalische Chemie der Universität
 78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] C. D. Cook u. N. D. Gilmour, J. org. Chemistry 25, 1429 (1960).

[2] G. N. Bogdanow u. W. W. Jerschow, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1963, 1516.

[3] E. Müller, A. Schick u. K. Scheffler, Chem. Ber. 92, 474 (1959).

[4] A. Ricker u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 689, 78 (1965).
 [5] G. D. Cockey, M. Fraser, J. org. Chemistry 29, 2716 (1964).

[5] C. D. Cook u. M. Fraser, J. org. Chemistry 29, 3716 (1964).
 [6] E. Müller u. K. Lev, Chem. Ber. 87, 922 (1954).