

## 144. Eugen Müller und Kurt Ley: Über ein stabiles Sauerstoffradikal, das 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxy-(1)<sup>1)</sup>, I. Mittel.

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Tübingen]

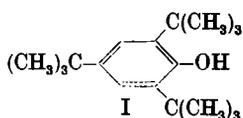
(Eingegangen am 7. April 1954)

Dehydriert man unter geeigneten Bedingungen das 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenol, so erhält man eine tiefblaue Lösung, aus der sich das blaue, feste 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxy-(1) gewinnen läßt. Die Substanz ist paramagnetisch. Das chemische und physikalische Verhalten steht mit einer Formulierung als freies Radikal in Übereinstimmung.

Durch die schönen Versuche von R. Pummerer<sup>2)</sup> sowie von St. Goldschmidt<sup>3)</sup> und ihrer Mitarbeiter ist das intermediäre Auftreten von „Oxylen“ bei der Dehydrierung von Phenolen sehr wahrscheinlich gemacht worden. In der Beweiskette fehlt nur noch als Schlußstein die Isolierung eines stabilen Sauerstoffradikals. Da Sauerstoffradikale bei der Polymerisation und auch bei der Bildung wichtiger Naturstoffe wie z. B. des Lignins<sup>4)</sup> eine bedeutende Rolle spielen, wandten wir uns in Verfolg früherer Arbeiten des einen von uns der Darstellung eines stabilen Sauerstoffradikals zu. Dabei ließen wir uns von dem schon seit Gombergs Entdeckung des ersten Kohlenstoffradikals bekannten Gedanken leiten, daß für die Existenz stabiler Radikale vielfach besondere sterische Verhältnisse von entscheidender Bedeutung sein können.

### Darstellung des 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxy-(1)

Zur Dehydrierung wählten wir das 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenol (I), dessen große raumerfüllende Gruppen die Assoziation eines einmal gebildeten Sauerstoffradikals sicher behindern und zum anderen nicht etwa wie z. B. Methylgruppen als Substituenten durch mögliche Disproportionierung oder andersartige Reaktionen einer Radikalbildung ausweichen.



Dehydriert man eine Lösung von I in Lösungsmitteln wie Äther, Petroläther, Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff mit aktivem Bleidioxid<sup>5)</sup>, Silberoxyd oder einer wäßrig-alkalischen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III), so färbt sich die Lösung augenblicklich tiefblau. Die Reaktion muß unter reinstem Stickstoff ausgeführt werden und liefert die besten Ergebnisse bei Anwendung einer wäßrig-alkalischen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) als Oxydans und Benzol als Lösungsmittel. Die Isolierung des festen Stoffes gelingt unter Einhaltung der im Versuchsteil näher beschriebenen Bedingungen nach Abtrennung und Trocknen der blauen Benzollösung und ihrer Überführung in ein

<sup>1)</sup> Vorläufige Mittel.: Eugen Müller u. Kurt Ley, Z. Naturforsch. 8b, 694 [1953].

<sup>2)</sup> I. Mittel.: Chem. Ber. 47, 1472 [1914]; XII. Mittel.: Chem. Ber. 86, 412 [1953].

<sup>3)</sup> Chem. Ber. 55, 3194 [1922]; letzte Mittel. über Phenoxye, Liebigs Ann. Chem. 478, 1 [1936].

<sup>4)</sup> K. Freudenberg u. D. R. Rasenack, Chem. Ber. 86, 757 [1953].

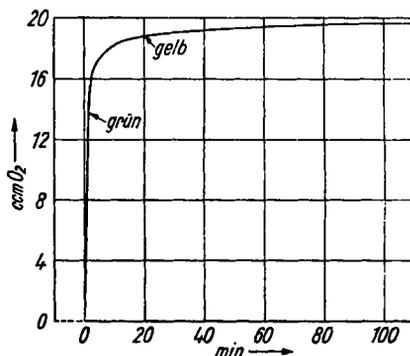
<sup>5)</sup> R. Kuhn u. J. Hammer, Chem. Ber. 83, 413 [1950].

Doppel-Schlenk-Rohr, wie es der eine<sup>6)</sup> von uns früher zur Isolierung empfindlicher Metallketyle beschrieben hat. Man erhält so einen kristallisierten luftempfindlichen Stoff von matter, dunkelblauer Färbung, das 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy-(1) (II, s. S. 929).

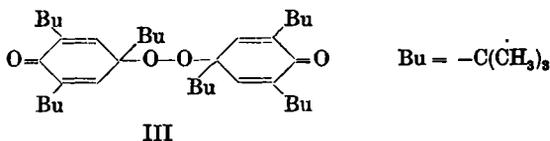
### Eigenschaften des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy-(1)

#### 1. Oxydation

Das blaue Radikal (II) ist sowohl im festen Zustand wie auch in seinen tiefblauen Lösungen sehr luftempfindlich. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt rasch und läßt sich zur quantitativen Gehaltsbestimmung an freiem Radikal anwenden (vergl. Abbild. 1). Aus den entfärbten Lösungen erhält man ein gelbliches, schön kristallisierendes Peroxyd, dessen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung mit einer Formulierung als chinolides Peroxyd<sup>7)</sup> Bis-[1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadienon-(4)-]1-peroxyd(III) übereinstimmt. Die Umsetzung der chinoliden CO-Gruppe mit Dinitrophenylhydrazin gelang bisher nicht. Dagegen macht sich die Peroxydstruktur durch Jodausscheidung aus einer warmen Lösung von Natriumjodid in Eisessig bemerkbar. Das Peroxyd ist lichtempfindlich. Mit der vorgeschlagenen chinoliden Formulierung des Peroxyds III stehen auch die Ergebnisse der Untersuchung der Ultrarotspektren



Abbild. 1. Quantitative Sauerstoffabsorption des Radikals II



in Übereinstimmung. Das in Kaliumbromid gemessene UR-Spektrum<sup>8,9)</sup> (Abbild. 2) zeigt bei 6.0 und 6.2  $\mu$  eine Doppelbande (1); die für das Vorhandensein einer chinoliden Gruppierung spricht. Eine der phenolischen OH-Gruppe zuzuordnende Bande bei 2.7  $\mu$  ist nicht vorhanden. Weitere Banden, die auf die Anwesenheit eines aromatischen Zustandes hinweisen,

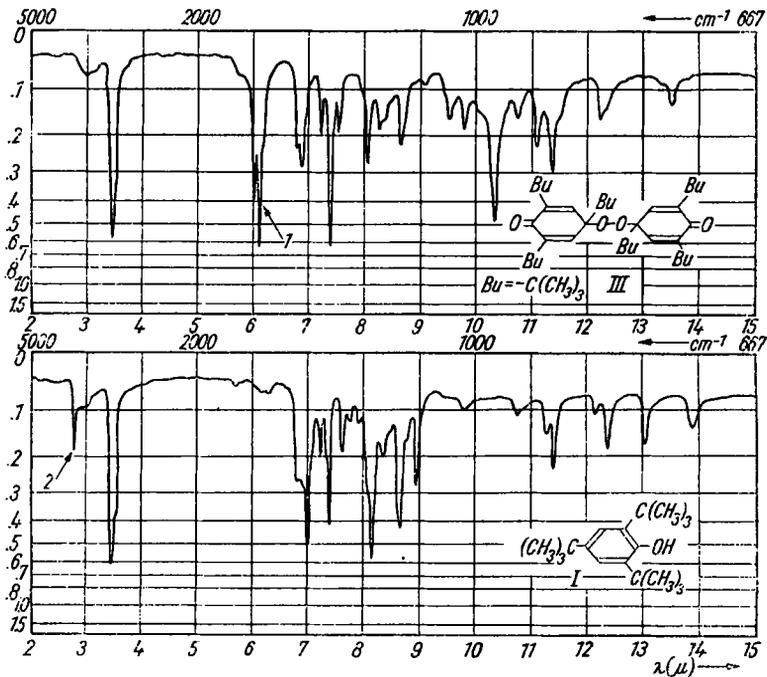
<sup>6)</sup> Eugen Müller u. F. Teschner, Liebigs Ann. Chem. 525, 1 [1936].

<sup>7)</sup> Weitere Formulierungsmöglichkeiten sind die *ortho-ortho'*- und *ortho-para*-Verknüpfung der beiden Phenylkerne.

<sup>8)</sup> Vergl. hierzu Cl. D. Cook u. R. C. Woodworth, J. Amer. chem. Soc. 75, 6242 [1953].

<sup>9)</sup> Für Aufnahme und Auswertung der Ultrarotspektren danken wir Herrn Dr. U. Schiedt, Tübingen, Max-Planck-Institut für Biochemie.

lassen sich nicht sicher erkennen. Dies läßt sich aus dem Vergleich des UR-Spektrums von III mit dem des Ausgangsphenols I (Abbild. 3) entnehmen<sup>10)</sup>.



Abbild. 2. UR-Spektrum des Peroxydes III

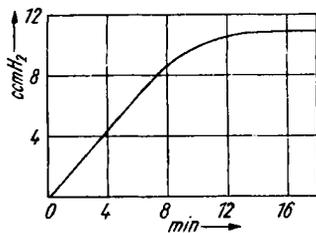
Abbild. 3. UR-Spektrum des Phenols I

Die sterisch behinderte und daher nicht irgendwie assoziierte OH-Phenol-Bande bei  $2.7 \mu$  (2) tritt bei I sehr deutlich auf. Dagegen fehlt die Doppelbande bei  $6.0$  bzw.  $6.2 \mu$ . Ferner sind auch die den *tert.*Butyl-Gruppen entsprechenden Schwingungen vorhanden.

## 2. Reduktion

Die katalytische Hydrierung mit Platin und Wasserstoff in Eisessig verläuft rasch unter Entfärbung (vergl. Abbild. 4). Es wird dabei die der eingesetzten Radikalmenge entsprechende Menge Wasserstoff verbraucht und quantitativ reines Ausgangsphenol I zurückerhalten. Weitere, auch zur quantitativen Bestimmung des Radikalgehalts geeignete Reduktionen lassen sich mit Hydrazobenzol oder mit Natriumjodid in Eisessig ausführen.

Zweckmäßig arbeitet man hierbei in einer inerten Gasatmosphäre, die man sich z. B. durch Einwerfen kleiner, sauberer Trockeneisstückchen in die zu reduzierende Lösung leicht



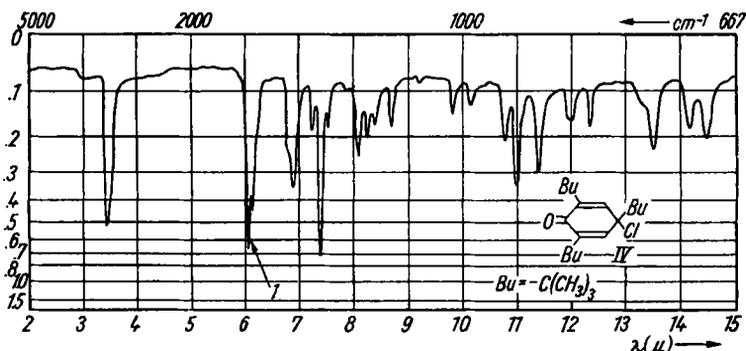
Abbild. 4. Quantitative Wasserstoffaufnahme des Radikals II

<sup>10)</sup> Vergl. hierzu W. C. Sears u. L. J. Kitchen, J. Amer. chem. Soc. 71, 4110 [1949].

herstellen kann. Bei der quantitativen Titration mit Hydrazobenzol ist der Umschlagpunkt von Blau über Grün nach Gelb nicht sehr scharf zu erkennen. Dagegen erfolgt die Jodausscheidung aus der essigsauren Jodidlösung praktisch sofort und quantitativ, so daß diese Methode günstiger ist. Aus der Eisessiglösung kann man praktisch quantitativ das Ausgangsphenol I zurückgewinnen.

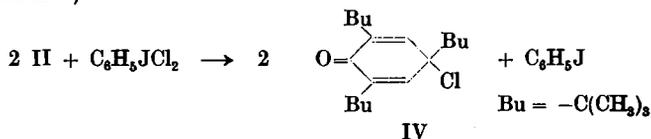
### 3. Halogenierung

Zur genauen Dosierung des Halogens gerade bei Untersuchungen mit freien Radikalen hat sich nach den Erfahrungen von G. Wittig<sup>11)</sup> und unseren eigenen<sup>12)</sup> das Phenyljodidchlorid als sehr geeignet erwiesen. Man erhält bei der Umsetzung des Radikals II mit diesem Reagens eine sehr schön kristallisierende grünliche Substanz. Analyse und Molekulargewicht sprechen für das Vorliegen eines Monochlorderivates der Formel IV<sup>13)</sup>. Das UR-Spektrum (Abbild. 5) zeigt die Abwesenheit der Phenolbande. Dagegen ist die für den chinoliden Zustand charakteristische Doppelbande bei 6,0, 6,2 $\mu$  (1) vorhanden. Die zwischen 13 und 15  $\mu$  vorhandenen Banden können einer C-Cl-Schwingung entsprechen, deren genaue Zuordnung aus apparativen Gründen nicht möglich ist.



Abbild. 5. UR-Spektrum der Chlorverbindung IV

Wir möchten daher der neuen Chlorverbindung die Formel IV zuerteilen [2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-4-chlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1)] und diese Umsetzung so formulieren<sup>14)</sup>:



Denselben Stoff erhält man auch durch Einwirkung von Chlor auf I in Eisessig.

<sup>11)</sup> Liebigs Ann. Chem. 483, 148 [1930].

<sup>12)</sup> Eugen Müller, Ilse Müller-Rodloff u. W. Bunge, Liebigs Ann. Chem. 517, 138 [1935]; Eugen Müller u. Horst Metzger, Chemiker-Ztg. 78, 318 [1954].

<sup>13)</sup> Über ein Monobromderivat entspr. IV siehe Cl. D. Cook u. R. C. Woodworth, J. Amer. chem. Soc. 75, 6242 [1953].

<sup>14)</sup> Auch hier ist eine *ortho*-Chlor-Stellung noch nicht exakt ausgeschlossen.

Das Chlor in dem 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-chinomethid-chlorid-(4) (IV) ist locker gebunden und durch Erwärmen mit Metallen wie Kupfer oder Natrium in indifferenten Medien relativ leicht zu entfernen. Dabei entsteht das Radikal II, womit unter Berücksichtigung der unmittelbaren Darstellung von IV aus I eine weitere, sehr einfache Darstellung des Radikals aufgefunden ist.

#### 4. Weitere Reaktionen

Das Radikal II reagiert verhältnismäßig leicht mit Stoffen, die ein nicht zu „saurer“ Wasserstoffatom enthalten. So tritt mit Phenol sofort Entfärbung ein. Substitution des aromatischen Kerns der zur Radikallösung gebrachten Phenole mit negativierenden Substituenten verzögert eine Umsetzung des Radikals. Immerhin entfärben Pikrinsäure und 3-Nitro-phenol wenn auch langsam die Radikallösung. Da diese Reaktion sich in organischen Solvenzien unter Abgabe von Wasserstoffatomen, nicht Protonen, vollziehen muß, besteht hier vielleicht eine Möglichkeit, die Beweglichkeit des H-Atoms solcher Phenole in organischen Medien messend zu verfolgen<sup>14a)</sup>. Mit metallorganischen Verbindungen wie Tritylnatrium oder Phenyllithium entstehen die entsprechenden Phenolate.

Versuche, die Polymerisation von Styrol mit II anzuregen, scheiterten. Im Gegenteil, das Radikal II ist ein sehr guter Inhibitor der Polymerisation von Styrol und hält das Styrol bei 100° auch nach vielen Stunden noch unverändert, wenn eine Vergleichsprobe schon längst durchpolymerisiert ist. Wir kommen in einer anderen Mitteilung darauf zurück.

#### 5. Magnetisches Verhalten

Die Untersuchung des magnetischen Verhaltens ergibt einen in erster Näherung dem Curieschen Gesetz (der  $\theta$ -Wert beträgt  $+8^\circ$ , vergl. Abbild. 10) entsprechenden Paramagnetismus, der bei unseren bisher magnetisch gemessenen Präparaten in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der titrimetrischen und oxydimetrischen Methoden einem Radikalgehalt bis zu 85 % entspricht<sup>15)</sup>. Über die Messungen an Stoffen mit einem auf anderem Wege bis zu 100 % ermittelten Radikalgehalt berichten wir später. Eine Messung der paramagnetischen Resonanzabsorption liefert einen  $g$ -Faktor von 1.99<sup>16)</sup>. Der Paramagnetismus kommt demnach einwandfrei nur durch das Spinnmoment des Einzelelektrons zustande.

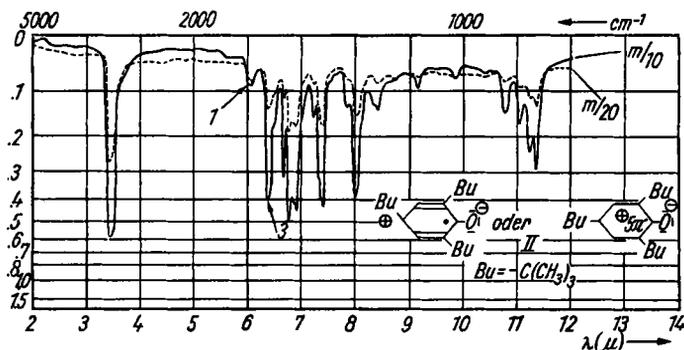
#### 6. Ultrarotspektrum des Radikals II

Das in Kohlenstofftetrachlorid als Lösungsmittel gemessene Ultrarotspektrum von II, dessen Titration einen Gehalt von 98 % ergab, zeigt Abbild. 6. Zur Ausschaltung des Luftsauerstoffs wurde die Messung in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd durchgeführt.

<sup>14a)</sup> Über das Schicksal der Phenole bei dieser Reaktion berichten wir später.

<sup>15)</sup> Für die Ausführung der magnetischen Messungen danken wir Herrn Prof. Klemm, Münster, sowie Herrn Dr. Hausser, Heidelberg, u. Herrn G. Littmann, Tübingen.

<sup>16)</sup> Herrn Prof. Joos, München, danken wir für die Durchführung der Messung.



Abbild. 6. UR-Spektrum des Radikals II in verschiedenen Konzentrationen ( $m/10$  und  $m/20$ )

Auch hier tritt die schon beim Peroxyd III und dem chinoliden Chlorderivat IV gefundene Bande bei 6.0 bis 6.2  $\mu$  auf. Die in diesem Fall nicht aufgespaltene Bande entspricht dem Vorhandensein einer chinoliden Gruppierung im Radikal. Eine neue Bande erscheint bei 6.4  $\mu$ <sup>17)</sup> (3) an einer Stelle, bei der man bisher die Carboxylat-Bande  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \text{C} \\ \diagup \text{O} \end{array} \right]^{\ominus}$  oder die einer  $\text{NO}_2$ -Gruppe gefunden hat. Sehr wahrscheinlich kann man diese Bande einer einfachen  $\text{C}-\text{O}^{\ominus}$  bzw.  $\text{C}-\ddot{\text{O}}$ -Schwingung zuordnen.

Zur Sicherung der Deutung dieser Bande ist u. a. die Herstellung von II mit einem schweren Sauerstoffisotop geplant. Das Verhältnis der beiden Banden bei 6.0 bis 6.2  $\mu$  und 6.4  $\mu$  ist konzentrationsabhängig. In großer Verdünnung geht die Bande bei 6.4  $\mu$  im Verhältnis von etwa 3.5:1 für die Konzentration  $m/20:m/10$  zugunsten der Bande bei 6.0 bis 6.2  $\mu$  zurück<sup>18)</sup>. Die Phenolbande bei 2.7  $\mu$  ist nicht vorhanden.

#### Zur Konstitution des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy-(1)

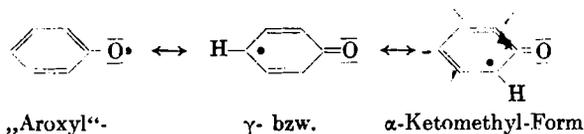
Die Ergebnisse der statischen und dynamischen magnetischen Methoden beweisen zuverlässig, daß die neue Substanz II ein freies Radikal ist und auch hier wie in den anderen früher von dem einen<sup>19)</sup> von uns untersuchten Fällen kein Bahnmoment vorhanden ist, sondern der Magnetismus nur von einem Spinnmoment herrührt. Die Stabilität dieses Sauerstoffradikals (II) hängt zweifelsohne mit der Anwesenheit der großen raumerfüllenden tertiären Butylgruppen in den *ortho*- und *para*-Stellungen des aromatischen Kerns und der relativen Indifferenz der Substituenten in bezug auf induktive und mesomere Effekte zusammen. Es fragt sich nun, ob für unseren Fall die klassische Formulierung als Aroxyradikal zutrifft. Nach den Arbeiten ins-

<sup>17)</sup> H. Hoyer u. F. Schmidutz, Mh. Chem. 84, 1167 [1953], vermuten auf Grund ihrer UR-Untersuchung am Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol das Auftreten einer C—O-Radikalbande bei längeren Wellen als es der Lage der C=O-Bande bei  $\sim 6\mu$  entspricht.

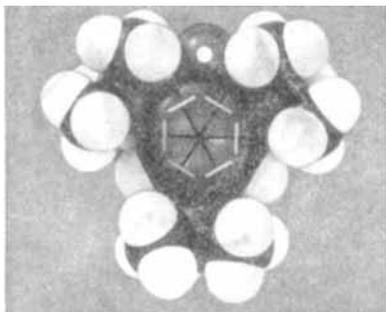
<sup>18)</sup> Auf die sich hieraus ergebenden weiteren experimentellen Möglichkeiten kommen wir in einer späteren Arbeit zurück.

<sup>19)</sup> Letzte Mitteil.: Vortragsberichte der Hauptversammlung deutscher und österreichischer physikal. Gesellschaften, Innsbruck, September 1953; erscheint demnächst.

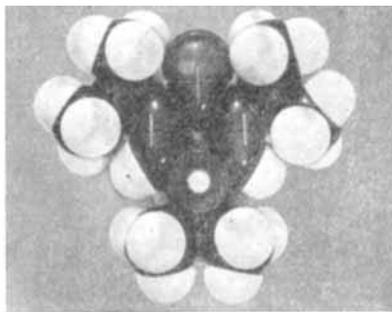
besondere von R. Pummerer besteht für ein Dehydrierungsprodukt eines Phenols die Möglichkeit des Auftretens verschiedener mesomerer Formen:



Alle Formen lassen sich mittels der Stuart-Briegleb-Kalotten modellmäßig auch dann aufbauen, wenn, unserem Fall entsprechend, die *o,o'*- und *p*-Stellungen durch die tertiäre Butylgruppe substituiert sind. Die in den Abbild. 7 und 8 dargestellten Modelle zeigen die dichte, raumerfüllende Packung um das Sauerstoffatom in der Aroxylform. Hier ist das Sauerstoffatom



Abbild. 7. 2.4.6-Tri-*tert.*-butylphenoxy (II) (Aroxylform)



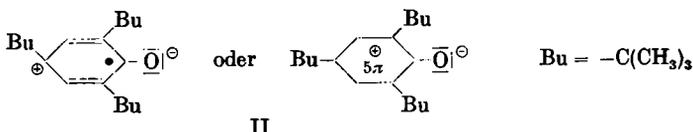
Abbild. 8. 2.4.6-Tri-*tert.*-butylphenoxy (II) (Ketomethylform)

bereits weitgehend abgeschirmt. In der chinoliden Ketomethylform liegt demgegenüber die „freie Valenz“ etwas freier an einem quasi-aliphatischen Kohlenstoffatom, das aber seinerseits wieder mehr im Innern der Molekel sich befindet.

Das chemische und magnetische Verhalten steht mit den obigen mesomeren Grenzformen in Übereinstimmung. Es ist ferner zu überlegen, ob die Ergebnisse der UR-Spektren einen Hinweis auf das überwiegende Vorliegen der einen oder anderen mesomeren Form oder auch auf temperatur-, lösungsmittel- und konzentrations-abhängige Verschiebungen zugunsten einer mesomeren Form geben.

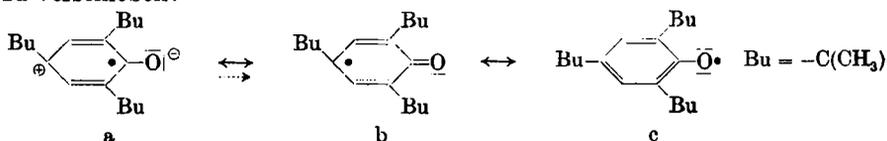
Die neue Bande bei  $6.4\ \mu$  läßt sich, wie schon gesagt, sehr wahrscheinlich einer  $\text{C}-\ddot{\text{O}}\cdot$  oder  $\text{C}-\ddot{\text{O}}\cdot$  Valenzschwingung zuordnen. Da aber die Bande erstmalig bei unserem Radikal auftritt, kann man zunächst hierauf noch keinen sicheren Schluß gründen. Dagegen ist deutlich die der chinoliden Gruppierung zuzusprechende Bande bei  $6.0, 6.2\ \mu$  zu sehen, die hier nicht mehr in zwei dicht beieinander liegende Banden aufgespalten ist. Wäre diese Bande allein ohne die Bande bei  $6.4\ \mu$  vorhanden, so würde dies mit dem überwiegenden Vorkommen einer  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Ketomethyl-Form übereinstimmen. Da das aber

nicht der Fall ist, sondern noch eine voraussichtlich dem „einwertigen“ Sauerstoff, also der  $C-\bar{O}|^{\ominus}$  bzw.  $C-\bar{O}\cdot$  Valenzschwingung zugehörige Bande bei  $6.4 \mu$  im Spektrum des Radikals II sich zu erkennen gibt, könnte man nach einer Formulierung suchen, die annähernd beide Möglichkeiten, Aroxy- und Ketomethyl-Form, in sich vereint. Auf eine solche Deutung der Aroxyformel hat schon F. Arndt bei den blauen Reduktionsprodukten der Thiaxanthonsulfone<sup>20)</sup> aufmerksam gemacht. In unserem Falle kommt man so zu folgender Grenzformel der Mesomerie des Radikals II:



Eine solche polare „chinolide“ Radikalform, gleichsam eine „Bisdehydrocyclohexadienloxyd“-Form – mesomer mit einer Aryloxyd<sup>21)</sup>-Form – oder im Sinne von E. Weitz ein „inneres“ Merichinon, steht nicht nur mit allen bisherigen Erfahrungen im Einklang, sondern läßt auch die erstaunlich tiefe Farbigekeit des Radikals gut verstehen. Für die Zwecke der systematischen Registrierung dürfte die bisherige „Aroxy“-Benennung als „Sauerstoff“-Radikal genügen.

Wie das beträchtliche Zurückgehen der Radikalbande bei  $6.4 \mu$  bei größerer Verdünnung zeigt, scheint sich die Mesomerie bei Verdünnung mit unpolaren Lösungsmitteln in Richtung auf die ebenfalls unpolare Ketomethylform (b) zu verschieben:



In welchem Umfang sich die Aroxygrenzform (c) an der Mesomerie beteiligt, läßt sich nicht sagen, da z.B. die aromatischen C-H-Schwingungen des in unserem Fall vierfach substituierten Phenols (I) sich noch nicht sicher genug festlegen lassen<sup>22)</sup> und die Bande bei  $6.4 \mu$  auch von der Bisdehydrocyclohexadienloxyd-Form (a) (mesomer der Aryloxyd-Grenzformel) herrühren kann. Mit allem Vorbehalt läßt sich nach den vorliegenden Ergebnissen daher sagen, daß offenbar eine „freie Valenz“ am Sauerstoffatom an ein Kohlenstoffatom auszuweichen sucht, falls wie im vorliegenden Fall (Vorhandensein eines

<sup>20)</sup> Briefliche Mitteilung von F. Arndt an den einen von uns (E. Müller) zu der Arbeit von H. Heymann, J. Amer. chem. Soc. 71, 260 [1949].

<sup>21)</sup> Diese von B. Eistert vorgeschlagene und befürwortete Bezeichnung läßt eine gewisse Analogie dieses „Sauerstoff“-Radikals zu den radikalischen Diaryl-N-oxiden bzw. dem Porphyraxid erkennen, eine Analogie, die sich auch im Verhalten von II bemerkbar macht. Wir kommen in einer späteren Mitteilung darauf zurück.

<sup>22)</sup> Über  $\gamma$ -Schwingungen aromatischer substituierter Systeme siehe auch H. Dannenberg, U. Schiedt u. W. Steidle, Z. Naturforsch. 8 b, 269 [1953]; Banden bei  $11.3$  bis  $11.52 \mu$  sind auch bei UR-Spektren des sicher ganz überwiegend „chinoliden“ Chlorderivates IV und auch beim chinoliden Peroxyd III deutlich ausgeprägt.

aromatischen Kernes) hierzu die Möglichkeit besteht. Das Ergebnis ist im Hinblick auf die unterschiedlichen relativen Elektronenaffinitäten von Kohlenstoff und Sauerstoff verständlich.

Im Verlauf dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis der Befunde von Cl. D. Cook und R. C. Woodworth<sup>23</sup>), die die Oxydation sterisch gehinderter Phenole im Hinblick auf die Wirkung dieser Phenole als Antioxydantien untersuchen. Dabei haben die amerikanischen Autoren das Auftreten einer blauen Lösung bei der Oxydation von I beobachtet und auch ein Peroxyd und ein Brom- und Nitroderivat erhalten. Unsere unabhängig gewonnenen Befunde stimmen mit den Angaben der Literatur überein.

Wir setzen die Bearbeitung der Sauerstoffradikale im Zuge unserer Arbeiten über freie Radikale nach verschiedenen Richtungen hin fort und bemühen uns, auch entsprechende Schwefelradikale herzustellen.

Herrn Prof. Dr. W. Hückel danken wir herzlich für seine Gastfreundschaft, ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie, insbesondere Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Dr. e.h. Otto Bayer für die Unterstützung unserer Arbeiten. Zahlreichen Firmen der chemischen Industrie sind wir ebenfalls für ihre Hilfe durch kostenlose Überlassung von Substanzen zu besonderem Dank verpflichtet.

#### Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten mit dem Radikal II wurden unter hochgereinigtem Stickstoff ausgeführt. Zur Zurückhaltung von Sauerstoff hat der von F. Meyer<sup>24</sup>) beschriebene Reinigungsturm gute Dienste geleistet. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf Rohprodukte.

2.4.6-Trit.-*tert.*-butyl-phenol (I): Die Darstellung von I erfolgt nach Stillson, Sawyer und Hunt<sup>25</sup>) durch Einleiten von Isobutylengas in geschmolzenes Phenol. Katalysiert wird die Reaktion durch einige Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Vak.-Destillation liefert eine noch gelbliche Substanz. Die gelblichen Kristalle werden mit eiskaltem 96-proz. Alkohol gewaschen. Zweimalige Umkristallisation aus siedendem Äthanol liefert ein rein weißes Produkt vom Schmp. 131–132°. Ausb. 88% d.Theorie.

2.4.6-Trit.-*tert.*-butyl-phenoxy(1) (II): In einem mit Stickstoff gefüllten Schlenk-Rohr werden 1–2 g von I in 150 ccm Benzol gelöst. Dazu gibt man 10 g Kaliumhexacyanoferrat (III) und 50 ccm 2*n*KOH. Nach dem Zuschmelzen wird das Reaktionsgemisch 2 Stdn. geschüttelt. Dann trennt man unter Stickstoff die benzolische Schicht von der wäßr.-alkal. Phase, überführt die tiefblaue Lösung in ein zweites, gleichfalls mit Stickstoff gefülltes Schlenk-Rohr, in dem sich 20 g frisch ausgeglühtes in der inerten Gasatmosphäre erkaltetes Kaliumcarbonat befinden. Nach 2stdg. Schütteln wird vom Kaliumcarbonat abdekantiert und die schwarzblaue Lösung von II in ein mit Stickstoff gefülltes Doppel-Schlenk-Rohr gebracht.

Unter Evakuieren und gleichzeitigem Kühlen mit Trockeneis/Aceton wird zugeschmolzen. Durch Kühlen (–80°) des einen Schenkels des Reaktionsgefäßes und gelindem Erwärmen (nicht über 35°) des anderen destilliert man das Benzol weitgehend ab. Aus der konzentrierten Lösung läßt sich durch vorsichtiges Kühlen mit Eiswasser ein dunkelblaues Produkt vom Schmp. 96–98° abscheiden. Die i. Vak. getrocknete Substanz wird nach Pulvern unter Stickstoff in Ampullen abgefüllt.

$C_{18}H_{20}O$  (261.3) Ber. C 82.72 H 11.16 Gef. C 82.4 H 11.1

Mol.-Gew. (nach Beckmann unter Stickstoff) 285

Die blaue Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln leicht, in polaren schwer löslich.

<sup>23</sup>) Cl. D. Cook, J. org. Chemistry 18, 261 [1953]; J. Amer. chem. Soc. 75, 6242 [1953].

<sup>24</sup>) F. Meyer u. G. Ronge, Angew. Chem. 52, 637 [1939].

<sup>25</sup>) J. Amer. chem. Soc. 67, 300 [1945].

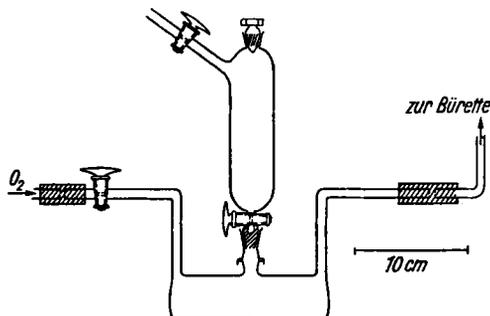
Bis-[1.3.5-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-]-1-peroxyd (III): 4 g I werden in 200 ccm Benzol gelöst. Nach Zugabe von 30 g Bleidioxyd färbt sich die Lösung sofort tiefblau. Unter dauerndem Schütteln wird Luft durch die Lösung gesaugt, bis die Farbe des Reaktionsgemisches ein reines Gelb ist. Nach Abfiltrieren des Bleidioxyds wird das Benzol i. Vak. abdestilliert. Es hinterbleiben 4.1 g schwach gelbliche Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 147–148° schmelzen. Ausb. 98% d. Theorie.

$C_{36}H_{58}O_4$  (554.8) Ber. C 77.93 H 10.53 O 11.54 Gef. C 77.9 H 10.7 O 11.7

Mol.-Gew. (Beckmann) 546

Unter Einwirkung des direkten Sonnenlichts tritt unter Braunfärbung teilweise Zersetzung ein. Die Substanz wird dabei klebrig und schmierig. Übergießt man einige Milligramm des Peroxydes III mit konz. Schwefelsäure, so erfolgt Verpuffung. Aus Natriumjodid/Eisessig wird in der Kälte wenig, in der Hitze etwas mehr Jod ausgeschieden. Bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhält man in geringer Ausbeute (~10%) das Ausgangsphenol I zurück. Es gelang noch nicht, ein Dinitrophenylhydrazon darzustellen.

Quantitative Sauerstoffabsorption des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyis: In einen mit Stickstoff gefüllten Tropftrichter gibt man eine Lösung von 452 mg des Radikals II in 20 ccm Benzol (vergl. Abbild. 9). Diesen setzt man auf eine Schüttelente,



Abbild. 9. Versuchsanordnung bei der Sauerstoffabsorption

in der sich bereits 5 ccm des gleichen Lösungsmittels befinden. Nun leitet man einen trockenen Sauerstoffstrom durch die Apparatur und füllt dann die durch Quecksilber abgesperrte Bürette mit dem Gas. Zur Sättigung der Gasphase wird das Reaktionsgefäß 20 Min. geschüttelt. Nachdem die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft und Druckausgleich in beiden Gefäßen hergestellt ist, öffnet man den Hahn zwischen Trichter und Ente und läßt die blaue Radikallösung durch Heben und Senken des Niveaugefäßes in die Ente laufen. Unter fortwährendem Schütteln wird die Sauerstoffaufnahme messend verfolgt (vergl. Abbild. 1).

Gefundene Sauerstoffaufnahme: 19.6 ccm,  $t: 13^\circ$ ;  $p: 731$  Torr, reduziert auf Normalbedingungen 18.9 ccm, entspr. einem Radikalgehalt von 98.5%.

#### Titrimetrische Bestimmung des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyis II durch Reduktion

a) Katalytische Hydrierung: Die Hydrierung wird in Eisessig mit Platin als Katalysator vorgenommen. Mit der Entfärbung der blauen Radikallösung ist die Wasserstoffaufnahme zu Ende. Einwaage: 237.1 mg,  $t: 25^\circ$ ,  $p_{\text{korr.}}: 720$  Torr.

Aufgenommener Wasserstoff: 10.9 ccm, reduziert auf Normalbedingungen: 9.45 ccm, entspr. einem Radikalgehalt von 94%.

Aus der farblosen reduzierten Lösung läßt sich das Ausgangsphenol I quantitativ wieder isolieren. Schmp. 128–129° (nach einmaligem Umkrist. aus Äthanol), Misch-Schmp. mit I 128.4–129.5°.

b) Mit Hydrazobenzol: Zur Herstellung einer  $n/_{50}$  Hydrazobenzol-Lösung werden 93.27 mg der schmelzpunkt-reinen Verbindung unter Stickstoff in 50 ccm Benzol gelöst und in eine geeichte Bürette überführt. In ein zweites Gefäß gibt man unter Sauerstoff-ausschluß 135 mg 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxy (II), in 20 ccm Benzol gelöst. Im Stickstoffstrom läßt man unter Schütteln die Hydrazobenzollösung langsam zu der blauen Radikallösung zutropfen. Am Endpunkt der Titration ist die Lösung durch entstandenes Azobenzol gelbgefärbt. Der Umschlagspunkt ist nicht sehr gut zu erkennen, da die Farbe langsam von Blau über Grün nach Gelb wandert. Es wird auf „Reingelb“ titriert. Der Verbrauch von 24.5 ccm  $n/_{50}$  Hydrazobenzol entspricht einem Radikalgehalt von 95%. Aus dem Radikal II entsteht bei dieser Reduktion das Phenol I, das sich praktisch quantitativ wieder isolieren läßt. Schmp. 129° (nach einmaligem Umkrist. aus Äthanol), Misch-Schmp. mit I: 129–129.5°.

c) Jodometrisch: Zu einer Natriumjodid/Eisessiglösung, in die man zur Erzeugung einer inerten Gasatmosphäre kleine Stückchen Trockeneis wirft, läßt man 202 mg Radikal II<sup>26a)</sup>, in 20 ccm Benzol gelöst, schnell hinzufießen. Sofort verschwindet unter gleichzeitiger Jodausscheidung die blaue Farbe des Phenoxy II. Nach Verdünnung mit 100 ccm Wasser wird wie üblich das Jod mit  $n/_{10}$  Natriumthiosulfat bestimmt. Der Verbrauch von 7.6 ccm entspricht einem Radikalgehalt von 98%. Aus der austitrierten Lösung läßt sich das Ausgangsphenol quantitativ zurückgewinnen. Schmp. 129–130° (nach einmaligem Umkrist. aus Äthanol), Misch-Schmp. mit I 129.5–130.5°.

2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-4-chlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (IV): a) Herstellung aus dem Radikal II: 1g 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxy II wird unter Stickstoff in 50 ccm Benzol gelöst. Dazu gibt man 0.54 g festes Phenyljodidchlorid<sup>26)</sup>. Beim Erwärmen auf 40° verfärbt sich nach wenigen Minuten das blaue Reaktionsgemisch in ein grünstichiges Gelb. Nach Abdestillieren des Benzols und Jodbenzols i. Vak. erhält man 1.01 g einer grünlichen Substanz. Zweimaliges Umkristallisieren aus siedendem Äthanol liefert ein Produkt, das in sehr schönen langen, dünnen, grünlichen Nadeln ausfällt und bei 94–96° schmilzt. Ausb. 91% d. Theorie.

$C_{18}H_{29}OCl$  (296.9) Ber. C 72.8 H 9.85 Cl 11.95 Gef. C 73.0 H 9.8 Cl 11.9

Mol.-Gew. (nach Rast in Camphen) 299

b) Herstellung durch Einwirkung von Chlor auf I: 3 g I werden in 50 ccm Eisessig gelöst. Unter kräftigem Schütteln und gleichzeitigem Kühlen leitet man Chlor ein. Es scheiden sich rasch Nadelchen ab. Nach Beendigung der Reaktion wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert (2.5 g). Durch Einengen des Filtrates erhält man noch einmal 0.5 g eines nicht so reinen Produktes. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol schmilzt die Verbindung bei 94–96°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem aus dem Radikal und Phenyljodidchlorid dargestellten Produkt ergibt keine Erniedrigung. Ausb. 88% d. Theorie.

Erhitzt man eine Lösung von IV in Xylol mit Natriumpulver zum Sieden, so erscheint sofort die blaue Farbe des Radikals II. Denselben Effekt erzielt man durch Eintauchen eines heißen Kupferdrahtes in die benzolische Lösung des Chlorproduktes IV.

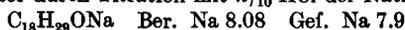
Reaktion von II mit Phenolen: Unter Stickstoff gibt man jeweils 100 mg des betr. Phenols in festem Zustand zu 3 ccm einer 0.2 mol. Radikallösung. Durch Schütteln wird die Umsetzung, deren Ende sich durch Entfärbung der Radikallösung anzeigt, beschleunigt. Die qualitativen Versuchsergebnisse zeigt folgende Zusammenstellung:

| Zugesetztes Phenol ...      | Phenol                              | 3.5-Dimethylphenol | Hydrochinon | 2.4.6-Tri-chlor-phenol | 2.3.4.5.6-Pentachlor-phenol | Pikrin-säure | 3-Nitro-phenol |
|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------|------------------------|-----------------------------|--------------|----------------|
| Entfärbungs-dauer . . . . . | ++                                  | ++                 | +++         | +                      | +                           | +            | (+)            |
|                             | +++ sehr rasch, ++ rasch, + langsam |                    |             |                        |                             |              |                |

<sup>26a)</sup> Dieses Radikal war aus einem neuen Ansatz gewonnen worden.

<sup>26)</sup> C. Willgerodt, J. prakt. Chem. (2) 33, 154 [1886].

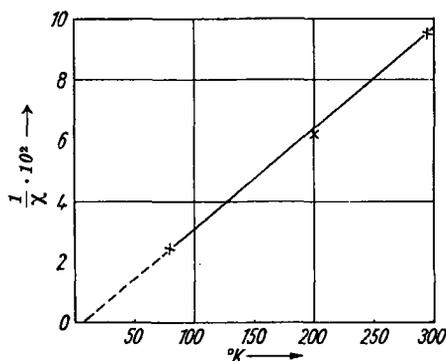
Umsetzung des 2.4.6-Tri-*tert*.-butyl-phenoxy-(II) mit Tritylnatrium<sup>27)</sup>: Zu 0.5 g des Radikals II in 30 ccm absol. Äther läßt man unter Stickstoff bis zur Entfärbung  $n/_{10}$  Tritylnatrium hinzutropfen. Schüttelt man einige ccm des Reaktionsgemisches mit Luft, so tritt sofort wieder die blaue Radikalfarbe auf, die nach längerer Einwirkung des Luftsauerstoffs nach Gelb umschlägt (Peroxybildung). Beim Einengen der unter Stickstoff entfärbten Lösung fällt ein weißes, feines Kristallpulver aus. Wird die restliche Ätherlösung völlig abgedunstet, so erhält man braungelbe Schmierer, die nicht näher untersucht wurden. Der farblose Niederschlag wird unter Stickstoff abfiltriert und mehrmals mit absol. Äther gewaschen. Behandelt man diese Verbindung mit Wasser, so tritt stark alkalische Reaktion ein, während weiße Flocken ungelöst bleiben. Sie wurden durch Misch-Schmelzpunkt als das Ausgangsphenol I identifiziert. In der Annahme, daß es sich bei dem erhaltenen Produkt um das Natriumsalz<sup>28)</sup> des Ausgangsphenols I handelt, wurde nach der Hydrolyse mit Wasser durch Titration mit  $n/_{10}$  HCl der Natriumgehalt bestimmt.



Beim Liegen an der Luft färbt sich die Natriumverbindung grün und zersetzt sich allmählich zum Phenol.

Umsetzung des 2.4.6-Tri-*tert*.-butyl-phenoxy-(II) mit Phenyllithium: Zu 1.2 g des Radikals II in 50 ccm absol. Äther läßt man unter Stickstoff  $n/_{10}$  Phenyllithium bis zur Entfärbung hinzutropfen. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch gelinde. Nach Zersetzen mit Wasser und Trennen der Schichten wird die wäßr. Phase mehrmals nachgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers der vereinigten Auszüge hinterbleibt eine ölige Schmiere. Bei der anschließenden Vak.-Destillation geht der Hauptteil bei 140–150°/14 Torr über. Der Rest destilliert bei 200–220°/14 Torr als braunrotes Öl, das nach dem Abkühlen eine braune Schmiere gibt, die noch nicht näher untersucht wurde. Die Fraktion von 140 bis 150° erstarrt zu einer gelblichen Kristallmasse, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 128–130° schmilzt. Der Mischschmelzpunkt mit 2.4.6-Tri-*tert*.-butyl-phenol (I) ergibt keine Erniedrigung. Ausb. (bez. auf eingesetztes Radikal II) 90% d. Theorie. Auch hier kann man durch Einengen der entfärbten Radikallösung das entsprechende Lithiumsalz des 2.4.6-Tri-*tert*.-butyl-phenols I erhalten.

Zur Inhibitorwirkung des Radikals II bei der Polymerisation des Styrols: Zu 5 ccm Styrol gibt man unter Stickstoff 5 mg des Radikals II. Gleichzeitig wird ein



Abbild. 10. Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus des Radikals II

Blindversuch angesetzt. Die beiden Reaktionsgefäße werden zugeschmolzen und 5 Stdn. auf 50° und weitere 3 Tage auf 80–100° erhitzt. Das reine Styrol wird hierbei langsam zähflüssig. Das Styrol mit Radikalzusatz entfärbt sich und ist selbst nach 4 Wochen noch völlig dünnflüssig.

<sup>27)</sup> W. Schlenk u. R. Ochs, Chem. Ber. 49, 608 [1916].

<sup>28)</sup> Die Alkaliverbindungen des „Kryptophenols“ I haben Eigenschaften, die zwischen denen reiner, salzartiger Phenolate und eigentlichen metallorganischen Verbindungen liegen.

Magnetische Meßergebnisse des 2.4.6-Tri-*tert.*-butylphenoxyis-(1)  
(in festem Zustand)

| °K  | $\chi_{\text{mol. gef.}} \times 10^6$ | Diamagnetische<br>Korrektur <sup>29)</sup> nach<br>Pascal $\times 10^6$ | $\chi_{\text{mol. gef.}} \times 10^6$ | $\chi_{\text{mol. ber.}} \times 10^6$ | Radikalgehalt<br>in % |
|-----|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| 295 | 825 $\pm$ 8                           | 194   | 1019                                  | 1280                                  | 79 $\pm$ 1            |
|     | 860 $\pm$ 8                           | 194   | 1054                                  | 1280                                  | 82 $\pm$ 1            |
| 200 | 1390 $\pm$ 30                         | 194   | 1584                                  | 1910                                  | 83 $\pm$ 2            |
|     | 1415 $\pm$ 30                         | 194   | 1609                                  | 1910                                  | 85 $\pm$ 2            |
| 78  | 3680 $\pm$ 80                         | 194   | 3874                                  | 4897                                  | 79.5 $\pm$ 2          |
|     | 3825 $\pm$ 80                         | 194   | 4019                                  | 4897                                  | 83 $\pm$ 2            |

145. Alfred Bertho und Dorothea Koziollek\*): Synthese von  
Arylamin-*N'*-acetyl-*d*-glucosaminiden und deren *O*-Acetyl-Derivaten

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München]

(Eingegangen am 8. April 1954)

Es wird erstmals die Darstellung von *N-d*-Glucosaminiden, der Arylamin-*N'*-acetyl-*d*-glucosaminide (Aryl-*N*-acetyl-*d*-glucosaminylamine, *N*-Acetyl-*d*-glucosamin-arylamide), aus *N*-Acetyl-*d*-glucosamin und primären Arylaminen unter Verwendung von Ammoniumchlorid als Katalysator nach R. Kuhn und R. Ströbele beschrieben. Die Synthese der 2.3.4.6-Tetraacetyl-*d*-glucosaminyl-arylamine gelingt durch Umsetzung von 1-Brom-2.3.4.6-tetraacetyl-*d*-glucosamin mit Arylaminen. Durch Verseifung werden aus ihnen auf einem zweiten Weg die Arylamin-*N'*-acetyl-*d*-glucosaminide erhalten.

Ein Anhydro-*p*-toluidin-*N'*-acetyl-*d*-glucosaminid ließ sich aus *N*-Acetyl-glucosamin und *p*-Toluidin unter Verwendung des Kationenaustauschers Dowex 50 als Katalysator erhalten.

Über den Grundkörper der  $\beta$ -*N-d*-Glucosaminide, die 1- $\beta$ ,2-Diamino-*d*-glucose, ist in Form seines *O*-Triacetates kürzlich von A. Bertho und A. Révész<sup>1)</sup> berichtet worden. Damals wurde auch mitgeteilt, daß zur Synthese einfachster *N*-Glucosaminide bereits von uns Versuche angestellt wurden<sup>2)</sup>. Über deren Ergebnis wird jetzt hier berichtet. In gleicher Richtung bewegen sich bisher noch nicht veröffentlichte Versuche von anderer Seite<sup>3)</sup>. Selbst einfachste *N*-Glykoside des *d*-Glucosamins sind bisher nicht beschrieben worden. Synthese und Studium dieser Verbindungen erscheint u. a. deswegen angebracht, weil, nachdem Glucosamin und vor allem sein *N*-Acetylderivat Bausteine von Glykoproteiden und von Mucopolysacchariden sind und als deter-

<sup>29)</sup> Vergl. hierzu auch P. Rumpf u. M. Séguin, Bull. Soc. chim. France 17, 177 [1950].

\* ) Diplomarbeit von Dorothea Koziollek, Universität München 1954. – IX. Mitteil. über stickstoffhaltige Zucker. – VIII. Mitteil.: Liebigs Ann. Chem. 581, 160 [1953].

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 581, 161 [1953].

<sup>2)</sup> l. c.<sup>1)</sup>, Fußnote 17.

<sup>3)</sup> R. Kuhn, A. Gauhe u. H. H. Baer, Chem. Ber. 87, 289 [1954], Fußnote 11.