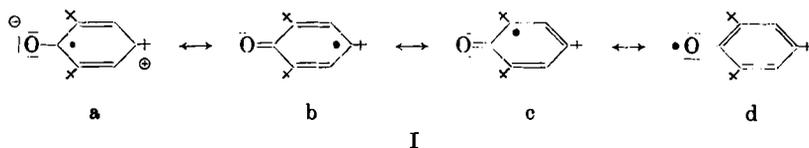


253. Eugen Müller, Kurt Ley und Wolfgang Kiedaisch: Über ein stabiles Sauerstoffradikal, das 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxy-(I), II. Mitteil.*): Weitere Herstellungsmethoden und Lebensdauer des Aroxyls

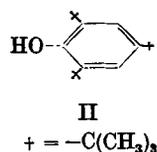
[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Tübingen]
(Eingegangen am 16. August 1954)

Es wird über mehrere, z. Tl. einfach und rasch verlaufende Darstellungen des blauen Aroxyls berichtet. Sowohl von geeigneten benzoiden wie chinoiden Verbindungen ausgehend, erhält man dasselbe freie Sauerstoffradikal. Die Halogenierung des Tri-*tert.*-butyl-phenols führt je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Stoffen. Das Mesomerieproblem der Formulierung des Aroxyls wird weiter erörtert. Abschließend wird über Lebensdauer und Stabilität des blauen Aroxyls berichtet.

In der I. Mitteil.*) haben E. Müller und K. Ley erstmalig die Herstellung eines auch im festen Zustand völlig monomeren, stabilen Sauerstoffradikals, des 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxy-(I) beschrieben. Zur Herstellung von I wurde 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenol (II) in benzolischer Lösung mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung oxydiert, wobei man nach einer etwas umständlichen Arbeitsweise schließlich das feste, schwarzblaue Aroxy (I) erhielt. Auf Grund der chemischen, optischen und magnetischen Befunde nehmen wir das Vorliegen einer Mesomerie zwischen einer Bis-dehydro-cyclohexadienyl-(Aryloxyd-)Form (a), einer γ - bzw. α -Keto-methyl-Form (b bzw. c) und einer Aroxy-Form (d) als zur Zeit besten Ausdruck für die Eigenschaften dieses Radikals an.



Die etwas umständliche Herstellung von I gab uns Anlaß, nach einfacheren Darstellungsweisen Ausschau zu halten. Unter Berücksichtigung der Mesomerie des Sauerstoffradikals müßte man von verschiedenen Wegen her zu dem gleichen gesuchten Radikal gelangen, z. B. durch Dehydrierung von II in indifferentem Medium mittels Blei(IV)-oxyds (der Grenzformel d entsprechend) oder durch Halogenentzug aus geeigneten chinoiden Halogenverbindungen (den Formeln a, b, c entsprechend). Wir beschreiben im folgenden verschiedene Verfahren zur Herstellung des Aroxy (I). Bei diesen Untersuchungen konnten wir Fragen der Lebensdauer und Stabilität unseres Aroxy (I) nachgehen, über die im Anschluß an die Beschreibung der Herstellungsmethoden einiges berichtet wird.



*) I. Mitteil.: E. Müller u. K. Ley, Chem. Ber. 87, 922 [1954]; Vorläufige Mitteilung, E. Müller u. K. Ley, Z. Naturforsch. 8b, 694 [1953].

A. Weitere Methoden zur Herstellung des „Aroxyls“ I

I. Dehydrierung des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenols mit Blei(IV)-oxyd

Aus Tafel I, in die zum Vergleich noch zwei Versuche mit Kaliumhexacyanoferrat(III) aufgenommen sind, ist ersichtlich, daß hohe Aktivität des Blei(IV)-oxyds erwartungsgemäß zwar wesentlich, aber nicht ausreichend für die Herstellung von Lösungen mit hohem Radikalgehalt ist.

Mit einem käuflichen Blei(IV)-oxyd unbekannter Herkunft erhielten wir regelmäßige Lösungen und feste Stoffe mit einem Radikalgehalt von 57%. Dieser Radikalgehalt vermindert sich nach dem Ergebnis der magnetischen Messungen auch nicht bei Abkühlung der festen Stoffe auf die Temperatur der flüssigen Luft. Präparate dieser Art zeichnen sich durch besonders gute Kristallisationsfähigkeit aus. In gesonderten Untersuchungen wurde festgestellt, daß der Rest von 43% unverändertes Ausgangsphenol ist. Später angestellte Versuche, durch Zumischung entsprechender Mengen Phenol II zum 100-proz. festen Radikal I aus derartigen Lösungen wieder solche gut kristallisierten, tief schwarzblauen Stoffe zu erhalten, scheiterten.

Tafel I. Dehydrierungsergebnisse von II mit Blei(IV)-oxyd*) bei etwa 20°

Oxydans	Konzentration II in Mol/l	Lösungsmittel	Schütteldauer in Stdn.	Radikalgehalt jodometrisch in %	Bemerkungen
Bleidioxyd	1.0	Äther absol.	2—4	70—73	in Lösung titriert
„	0.5	„ „	2—4	74—78	„ „ „
„	0.25	„ „	2—4	80—84	Radikal isoliert
„	0.1	„ „	2—4	84—86	„ „
Bleidioxyd**)	0.25—0.5	„ „	3—6	57	Substanz isoliert
(Handelsware unbekannter Herkunft)					
„	1.0	Benzol absol.	2—4	75—77	in Lösung titriert
„	0.25	„ „	2—4	79—81	„ „ „
„	0.25	„ „	2—4	86—88	Substanz isoliert
„	0.1	„ „	2—4	88—89	„ „
„	0.04—0.02	„ „	2—4	90—96	„ „
(nach R. Kuhn ¹⁾)..	0.1	„ „	2—4	86—88	Substanz läßt sich nicht isolieren, blaue Schmiere
Bleidioxyd	0.04—0.02	Cyclohexan	3—6	86—93	in Lösung titriert
„	0.04—0.02	Petroläther	3—6	86—90	„ „ „
Kaliumhexacyanoferrat(III) wäßrig-alkal. Lösung	0.25—0.1	Benzol	1—2	96—100	Substanz isoliert
„ „ „	0.25—0.1	Kohlenstoff-tetrachlorid	2—4	90—96	in Lösung titriert

*) Das verwendete Bleidioxyd hat einen Gehalt an wirksamem Sauerstoff von 85—90%.

**) Der Gehalt an wirksamem Bleidioxyd war nicht bestimmt worden.

Präparate mit einem Gehalt von 90—96% Aroxyl I erhält man nur bei Verwendung von Blei(IV)-oxyd mit hohem Gehalt an wirksamem Sauerstoff und durch Arbeiten in verdünnten Lösungen von Phenol II (0.02—0.04 molar).

¹⁾ Chem. Ber. 83, 413 [1950].

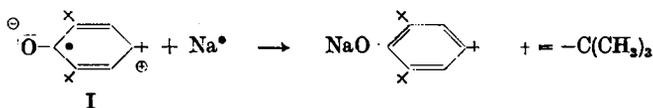
Als Lösungsmittel hat sich vor allem reinstes Benzol bewährt, während in Cyclohexan, Petroläther und Äther die Radikalgehalte merklich niedriger liegen. Dieses Verhalten legt den Gedanken nahe, daß es sich dabei um eine Reaktion des Radikals mit dem Lösungsmittel handelt, eine Vermutung, die bei weiteren Versuchen, über die in einer nachfolgenden Mitteilung berichtet wird, sich bestätigen ließ.

Bereits diese Einwirkung des Radikals I auf das Lösungsmittel setzt auch einer Verlängerung der Schütteldauer zur etwaigen Erhöhung des Radikalgehaltes eine Grenze, ebenso wie eine Erhöhung der Reaktionstemperatur sich aus denselben Gründen als unzweckmäßig erweist. In solchen Fällen erhält man bei der Aufarbeitung der Ansätze keine feste Substanz, sondern blaue Schmierer. Auch die Dehydrierung mit einem nach R. Kuhn und I. Hammer¹⁾ aus Bleitetraacetat hergestellten, sorgfältig bereiteten Blei(IV)-oxyd ergibt nach 2–4stdg. Schütteldauer nur eine Lösung mit einem Radikalgehalt von 86%. Aus dieser Lösung kann man das AroxyI I nicht in Substanz rein herausarbeiten.

Insgesamt läßt sich aus diesen Versuchen schließen, daß mit dem handelsüblichen Blei(IV)-oxyd als Oxydans die phenolische OH-Gruppe nur relativ schwer und offenbar unvollständig angegriffen wird. Die sterische Behinderung der OH-Gruppe, die ja auch deutlich im UR-Spektrum zum Ausdruck kommt, behindert den Angriff des Dehydrierungsmittels, während bei der Dehydrierung im alkalischen Milieu mittels Kaliumhexacyanoferrats(III) offensichtlich das zumindest in geringen Mengen vorliegende Phenolat-Ion dem Elektronenentzug unterworfen wird. Für diese Auffassung läßt sich das Ergebnis der im nachfolgenden Abschnitt beschriebenen Versuche heranziehen.

II. Oxydation des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenolats mit Halogenen

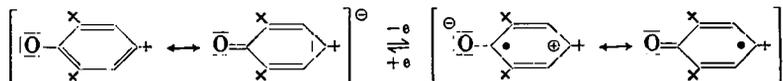
Die reinen Alkalisalze des Tri-tert.-butyl-phenols (II) lassen sich, wie im Versuchsteil näher beschrieben, durch Umsetzung des Phenols II z. B. mit Tritylnatrium leicht gewinnen. Ferner hatten wir in der I. Mitteil. die Bildung von Natrium- und Lithiumverbindungen des Phenols II durch Einwirkung alkaliorganischer Verbindungen auf das Radikal I beschrieben. Noch eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung der Salze des „Kryptophenols“ II besteht in der unmittelbaren Addition von Alkalimetall in Form der flüssigen Kalium-Natrium-Legierung an das blaue AroxyI I²⁾.



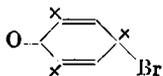
Diese Reaktion läßt sich mit Brom oder Jod in benzolischer oder Petroläther-Lösung rückgängig machen und unter Berücksichtigung des erstgenann-

²⁾ Eine weitere Bildungsmöglichkeit siehe S. 1614.

ten Weges der Gewinnung von Phenolaten zur Herstellung des freien Radikals I ausnutzen:



Es liegt nahe anzunehmen, daß die Halogene Brom und Jod hier in Form ihrer Atome reagieren, da sie eine monovalente Oxydation bewirken. Fügt man mehr als die einem Bromatom äquivalente Menge Brom hinzu, so entsteht durch Addition eines Bromatoms die chinolide Bromverbindung III, während mit Jod, vermutlich aus sterischen Gründen, sich kein chinolides Jodderivat analog III bildet, sondern nur das freie blaue Radikal I entsteht.



III: + = -C(CH₃)₃

Diese Reaktionen erfolgen spielend leicht und augenblicklich. Wir möchten daher annehmen, daß die rasche und vollständige Bildung des Radikals I durch Dehydrierung von II mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung auch über eine monovalente Oxydation des intermediär sich bildenden Phenolat-Anions von II abläuft im Gegensatz zu der schwierigen Entfernung eines sterisch behinderten Wasserstoffatoms aus dem Phenol II mittels Blei(IV)-oxyds. Durch diesen experimentellen Befund wird eine „homöopolare“ Formulierung der Alkalimetallsalze des „Kryptophenols“ II unwahrscheinlich, wengleich diese Aussagen noch durch weitere Untersuchungen über den Bindungszustand des Alkalis in diesen Phenolaten ergänzt werden müssen.

Unabhängig von der theoretischen Deutung dieser Reaktionen zeigen diese Befunde somit eine weitere Methode zur Herstellung des blauen Sauerstoffradikals I aus den Alkalimetallphenolaten und gestatten darüber hinaus im Falle der Einwirkung von Brom die Gewinnung einer chinoliden Bromverbindung III. Diese Bromverbindung III kann man zur Herstellung des Aroxyls I sehr gut verwenden, zumal da solche Halogenverbindungen auch noch auf anderem Wege leicht zugänglich sind.

III. Enthalogenerung von 4-Chlor- bzw. 4-Brom-2.4.6-tri-*tert*-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1)

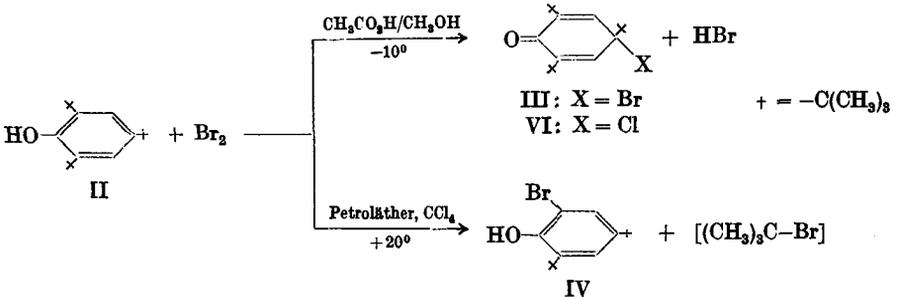
Die in der Überschrift genannten Halogenverbindungen lassen sich leicht durch direkte Halogenierung von 2.4.6-Tri-*tert*-butyl-phenol gewinnen. Unsere Beobachtungen bei Versuchen zur Darstellung solcher Stoffe weichen von den Angaben der Literatur ab, so daß zunächst über die Herstellung dieser Halogenverbindungen berichtet sei.

a) Bromierung von 2.4.6-Tri-*tert*-butyl-phenol

Cl. D. Cook und R. C. Woodworth³⁾ bromieren das Phenol II in einer Lösung von Eisessig und wenig Wasser unter Kühlung mit fließendem Wasser.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 6242 [1953].

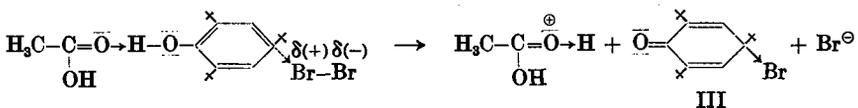
Unter solchen Bedingungen erhalten wir zwei verschiedene Bromverbindungen, einen gelben (III) und einen farblosen Stoff (IV). Der erstere ist identisch mit der von den genannten Autoren beschriebenen chinoliden Bromverbindung III. Durch Variation der Versuchsbedingungen bei der Bromierung von II kann man jeweils entweder III oder IV zum Hauptprodukt der Reaktion machen. Die Bromierung von II in einem Gemisch Eisessig-Methanol im Verhältnis 1:1 führt bei -10° zum 4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (III), während die Bromierung in Kohlenstofftetrachlorid oder Petroläther als Lösungsmittel bei 20° das von den amerikanischen Autoren nicht isolierte 6-Brom-2.4-di-tert.-butyl-phenol(IV) ergibt. Beide Bromierungen verlaufen praktisch quantitativ.



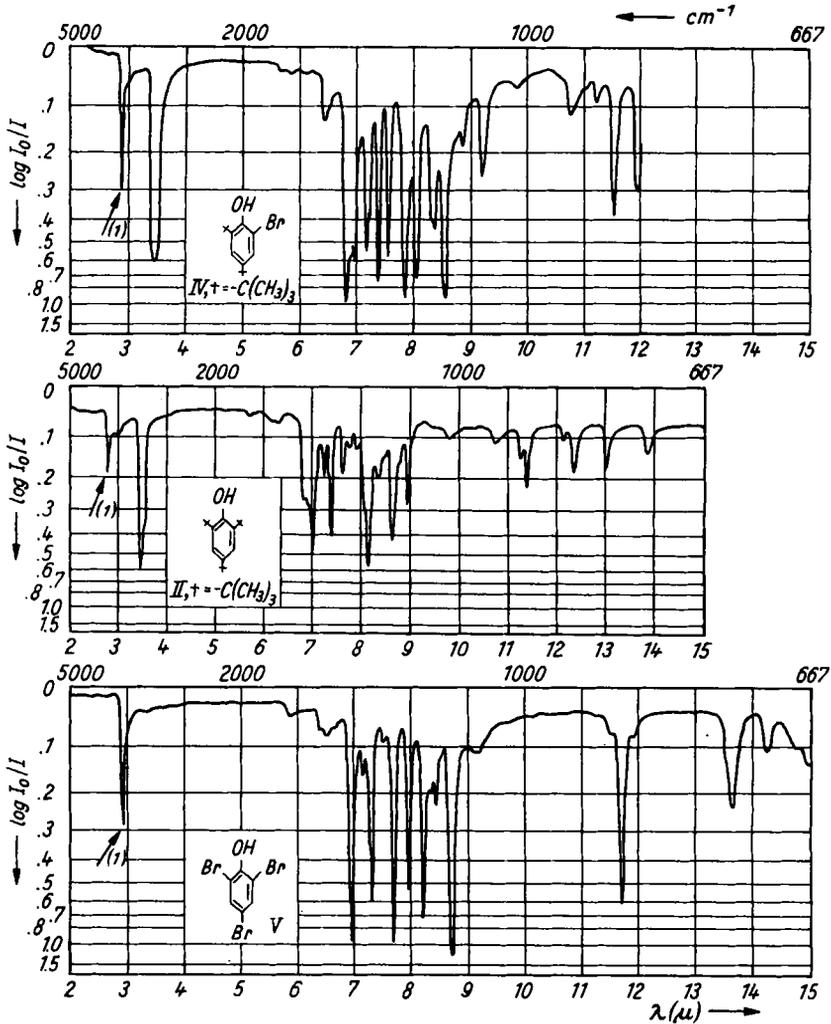
Für den Konstitutionsbeweis von IV kann man außer den analytischen Befunden auch das UR-Spektrum⁴⁾ von IV heranziehen (vergl. Abbild. 1). Es zeigt bei 2.85μ (1) eine charakteristische Phenolbande, während das UR-Spektrum des Tri-tert.-butylphenols (II) die Phenolbande bei 2.7μ (1) besitzt. Zum Vergleich wurde auch das UR-Spektrum des 2.4.6-Tri-bromphenols (V) unter gleichen Bedingungen (in Kohlenstofftetrachlorid) aufgenommen. Letzteres besitzt die Phenolbande bei 2.92μ (1).

Die Verschiebung der Phenolbande vom sterisch stark behinderten II über das sterisch schon weniger behinderte Phenol IV zu dem nur noch durch zwei *ortho*-ständige Bromatome behinderten Phenol V steht im Einklang mit der angenommenen Konstitution einer *ortho*-ständig zur phenolischen Oxygruppe durch Brom substituierten Verbindung. Die Verschiebung der Phenolbande von 2.7μ bei II über 2.85μ bei IV zu 2.92μ bei V deutet eine gewisse Assoziation der phenolischen Oxygruppe an.

Die Befunde bei der Bromierung von II zeigen, daß sowohl das Lösungsmittel wie auch die Temperatur von entscheidendem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion sind. Im Falle der Bildung von III sehen wir den Reaktionsablauf als eine elektrophile Substitutionsreaktion an, wobei das Lösungsmittel als Protonenfänger bei der tiefen Reaktionstemperatur möglicherweise unter gleichzeitigem Angriff des Broms ("push and pull"-Reaktion) wirken könnte.



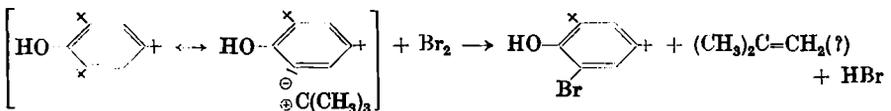
⁴⁾ Für Aufnahme und Deutung der UR-Untersuchungen danken wir Hrn. Dr. E. Biekert vom Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen.



Abbild. 1. UR-Spektren von 6-Brom-2,4-di-*tert.*-butylphenol (IV), 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol (II) und Tribromphenol (V), aufgenommen in Kohlenstofftetrachlorid

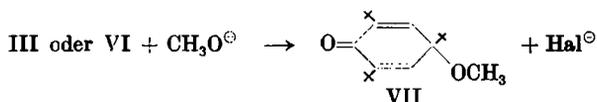
Bei der Bromierung in unpolaren Lösungsmitteln und höherer Temperatur (+20°) und in gewissem Umfang auch bei der Bromierung in Eisessig/Wasser bei +5° fehlt die protonenanziehende Wirkung des Lösungsmittels.

Es ist denkbar, daß hier die Hyperkonjugation der *tert.*-Butylgruppen zu einer intermediären Ablösung eines *tert.*-Butylkations führt, wobei das zurückbleibende Carbeniumion elektrophil durch Brom substituiert wird, und das *tert.*-Butylkation unter den Bedingungen der Reaktion in Isobutylen und Bromwasserstoff zerfällt. Bei dieser Reaktion wird nämlich eine starke Bromwasserstoffentwicklung beobachtet.



Über eine Analogie zu unserem letzten Befund ist vor kurzem von P. D. Bartlett⁵⁾ und Mitarbb. berichtet worden. Bromiert man Tri-tert.-butyl-benzol in Kohlenstofftetrachlorid in Anwesenheit von Eisenfeile unter Kühlung mit Eiswasser, so erhält man unter Verdrängung eines tert.-Butylrestes das Brom-di-tert.-butylbenzol⁶⁾.

Die große Beweglichkeit des Halogens (Brom oder Chlor) in den chinoliden Derivaten (III und VI) macht sich auch bei der Umsetzung mit methanolischer Kalilauge bemerkbar, wobei man den Chinolmethyläther VII erhält. Diese schön kristallisierende fast farblose Verbindung ist nach Analyse, Mol.-Gewicht, chemischen Eigenschaften und UR-Spektrum (6.05; 6.12 μ chinolide Doppelbande; 9.39 μ starke Ätherbande) als 4-Methoxy-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (VII) anzusprechen⁷⁾.



b) Herstellung des blauen Aroxyles I aus den Halogenverbindungen III und VI

1. Enthalogenernde Wirkung verschiedener Metalle: Von der Beobachtung ausgehend, daß sowohl die Monobromverbindung III wie auch die Monochlorverbindung VI⁷⁾ mit Metallen in indifferenten Medien sofort die tiefblaue Färbung des Aroxyles I erkennen lassen, untersuchten wir zunächst die Wirksamkeit verschiedener Metalle (siehe Tafel 2).

Tafel 2. Enthalogenerung von III und VI durch verschiedene Metalle

Metall	Silber	Quecksilber	Kupferpulver	Naturkupfer C	Zinkstaub	Natrium-Kalium-Legierung
Bromid III	++++	++	++	++	+	++++
Chlorid VI	+++	+	(+)	(+)	(+)	+
	+++ In der Kälte sofort tiefblau +++ In der Kälte langsam blau		++ Bei mäßigem Erwärmen blau + In der Siedehitze blau (+) In der Siedehitze grün			

Man sieht, daß sich das Bromid III besser als das Chlorid VI zur Halogenabspaltung eignet und von den untersuchten Metallen Silber bzw. die Alkalimetalle (als Legierung) am wirksamsten sind.

Wie schon weiter oben berichtet wurde, bleibt die mit der flüssigen Kalium-Natriumlegierung sehr leicht erzielbare Halogenabspaltung aber nicht bei dem blauen Aroxylen stehen, sondern führt beim Überschuß an Alkalimetall rasch weiter zum Alkaliphenolat. Daher wenden wir für die präparative Darstellung nur Silber als halogenabspaltendes Metall an.

2. Darstellung des blauen Aroxyles I aus der Bromverbindung III: Schüttelt man eine benzolische oder ätherische Lösung von III (ungefähr

⁵⁾ P. D. Bartlett, M. Roha u. R. M. Stiles, J. Amer. chem. Soc. 76, 2349 [1954]; siehe ferner G. F. Hennion u. J. G. Anderson, ebenda 68, 424 [1946].

⁶⁾ Die Chlorierung von II verläuft ähnlich wie die Bromierung. Wir berichten darüber später.

⁷⁾ Auch in IV ist das Halogen recht beweglich. Über diese Reaktionen berichten wir in einer späteren Mitteilung.

$\frac{1}{6}$ Mol/l) mit aktivem Silberpulver bei Zimmertemperatur in einem zugeschmolzenen Doppel-Schlenk-Rohr mit G4-Fritte unter reinstem Stickstoff, so läßt sich bereits nach 10 Min. Schütteldauer kein Halogen in der intensiv schwarzblauen, abfiltrierten Lösung mehr nachweisen. Nach der im Versuchs- teil näher beschriebenen schonenden Aufarbeitung erhält man innerhalb von 45 Min. das dunkelblaue feste Aroxyl mit einem Gehalt bis zu 99 % an freiem Radikal.

3. Versuch zur Darstellung des blauen Aroxyls I aus der Chlor- verbindung VI:

Die Enthalogenerung einer benzolischen Lösung ($\frac{1}{6}$ Mol/l) von VI mit Silberpulver unter den oben genannten Bedingungen erfolgt erheblich langsamer und ist erst nach 48stdg. Schütteln beendet (Beilstein-Probe negativ). Auch hieraus läßt sich ein dunkel- blauer fester Stoff isolieren (I), dessen Radikalgehalt aber nur etwa 75% beträgt. Es treten hier Folgereaktionen ein, die uns mit veranlaßt haben, der Frage der Lebensdauer und Stabilität des blauen Aroxyls nachzugehen.

Von den verschiedenen Herstellungsmöglichkeiten des blauen Aroxyls I erweist sich somit der Weg über das Bromid III als sehr geeignet (Phenol II \rightarrow Bromid III \rightarrow Aroxyl I). Aber auch die Darstellung des Aroxyls I über das Phenolat mit Jod ist verhältnismäßig einfach und glatt zu bewerkstelligen.

Die zur Herstellung des blauen Aroxyls I möglichen Reaktionen führen daher auf sehr verschiedenen Wegen zum Ziel. Man kann sowohl von einer Verbindung mit einem aromatischen System, z. B. II, wie auch von einer Ver- bindung mit einem chinoiden System, z. B. III, ausgehen, wobei man immer zu demselben Stoff I gelangt.

Allein diese verschiedenen Herstellungsweisen von I zeigen die Problematik der For- mulierung des Sauerstoffradikals, das in seiner Art zwischen beiden Systemen steht, eine Tatsache, die sich auch in anderen Eigenschaften, über die später berichtet wird, äußert. Hier liegt offenbar ein sehr charakteristisches Mesomerieproblem vor. Ähnliches hatten vor einiger Zeit auch G. Wittig und B. Hartmann⁸⁾ bei der Herstellung von *p*-Azo- ditritylen gefunden, zu denen man entweder durch Wasserabspaltung der Hydrazodicar- binole oder durch Halogenabspaltung der Azodicarbinolchloride gelangen kann. Die Formulierung des Endproduktes läßt sich, wie diese Beispiele zeigen, nicht aus der Kon- stitution der Ausgangsstoffe nach dem Prinzip der „geringsten Strukturänderung“ bei chemischen Reaktionen ableiten.

B. Lebensdauer und Stabilität des 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxyls

Bei unseren Versuchen zur Herstellung eines möglichst 100-proz. freien Ra- dikals beobachteten wir des öfteren, daß auch bei vollständiger Umsetzung der Ausgangsstoffe, insbesondere des Bromides III, feste tiefdunkelblaue Stoffe mit sehr schwankendem Radikalgehalt entstehen. Auch das Lösungsmittel beeinflußt die Ausbeute.

Daher bestimmten wir zu verschiedenen Zeitabständen den Radikalgehalt fester, unter reinstem Stickstoff in Ampullen eingeschmolzener Präparate ein und desselben Ansatzes. Wie aus der Abbild. 2 hervorgeht, klingt der Radikalgehalt der Präparate beim Auf- bewahren bei Zimmertemperatur relativ rasch ab. Das freie Aroxyl unterliegt daher einer Selbstzersetzung, die, wie besondere Versuche ergaben, auch beim Einfrieren der Prä- parate bei der Temperatur der flüssigen Luft sich noch deutlich bemerkbar macht. Die vorläufigen Messungen zeigen, daß allerdings bei den tiefen Temperaturen die Selbst-

⁸⁾ Liebigs Ann. (Chem.) 554, 213 [1943].

zersetzung gegenüber der bei Zimmertemperatur etwas verzögert ist. Unsere vorläufigen Messungen, die nur qualitativen Charakter haben und später durch quantitative Messungen ergänzt werden sollen, lassen erkennen, daß eine „Halbwertszeit“ des freien Aroxyls bei etwa 7 Tagen liegt. Rein äußerlich macht sich die Zersetzung des Radikals erst dann bemerkbar, wenn der Radikalgehalt beträchtlich unter 50% absinkt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die aus dem Bromid III hergestellten und bei Zimmertemperatur unter Reinststickstoff aufbewahrten Lösungen (vergl. Abbild. 3). Auch die aus dem Phenol II mittels Kaliumhexacyanoferrats (III) hergestellten blauen Lösungen zersetzen sich, wenn auch langsamer, beim Aufbewahren.

Schließlich haben wir noch die thermische Zersetzung des festen Radikals unter Stickstoff bei 130° untersucht. Dabei finden wir bisher nur etwa 40% Phenol II, bezogen auf die eingesetzte Menge freies Radikal I. Die restliche Substanz ist eine glasige Masse.

Aus diesen Versuchen folgt, daß das neue Sauerstoffradikal – also die reine, völlig monomere Substanz – eine auf Stunden begrenzte Lebensdauer besitzt. Es ist gerade noch stabil genug, um eine Isolierung als völlig monomeres Radikal in festem Zustand zu gestatten und mit ihm im präparativen Maßstab arbeiten zu können. Wie auch bei anderen freien Radikalen dürfte die besondere Reaktionsfähigkeit des Aroxyls I in Zusammenhang mit dieser relativ geringen Stabilität stehen, ein Ausdruck für den hohen Energieinhalt dieses Sauerstoffradikals.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie, insbesondere Hrn. Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. O. Bayer sowie der Badischen Anilin- & Sodafabrik A. G. und ihrem Leiter der Forschung, Hrn. Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. W. R e p p e, sind wir für die Unterstützung unserer Forschungsarbeiten sehr dankbar.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten mit dem Radikal I wurden unter hochgereinigtem Stickstoff ausgeführt. Zur Zurückhaltung von Sauerstoff hat wieder der von F. Meyer⁹⁾ beschriebene Reini-

⁹⁾ F. Meyer u. G. Ronge, Angew. Chem. 52, 637 [1939].

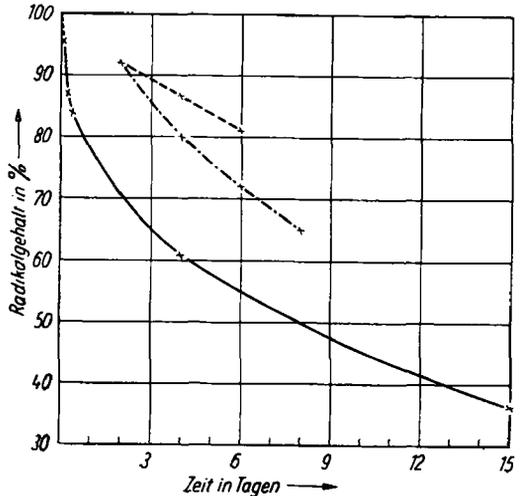


Abbildung 2. Abnahme des Radikalgehalts der festen Substanz (I) bei verschiedenen Temperaturen x—x bei 25°, x-·-·-x bei 25°, x---x bei -180° (die strichpunktierter und die strichlierte Kurve sind an demselben Präparat gemessen)

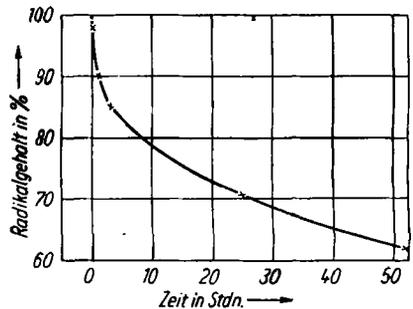


Abbildung 3. Abnahme des Radikalgehalts einer Radikallösung (hergestellt aus III; in Benzol) t = 25°

gungsturm gute Dienste geleistet. Die angewandten Lösungsmittel (Äther, Benzol) wurden unter Stickstoff mit Natriumdraht unter Zusatz von Benzophenon bis zur Bildung der blauen Ketylverbindung unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abdestillieren in gut verschlossenen und mit Trockenrohren versehenen Vorratsflaschen über frischem Natriumdraht aufbewahrt. Der für die Titration benutzte Eisessig wurde mehrere Stunden über Kaliumpermanganat gekocht und vor Zusatz des Natriumjodids kräftig mit Stickstoff durchgespült. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf Rohprodukte. 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenol(II)¹⁰ wurde, wie in der I. Mitteilung beschrieben, dargestellt.

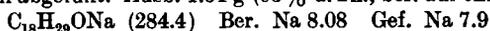
1. Dehydrierung von II mit Blei(IV)-oxyd

In einem mit Stickstoff gefüllten Schlenk-Rohr wird eine abgewogene Menge des Phenols II in einem abgemessenen Volumen Lösungsmittel (siehe Tafel I) unter Zugabe eines 10fachen Überschusses an Blei(IV)-oxyd gelöst. Nach Abschmelzen unter Stickstoff wird das Reaktionsgemisch mehrere Stunden (siehe Tafel I) geschüttelt. In einem aliquoten Teil wird der Gehalt an freiem Radikal in der, in der I. Mitteilung beschriebenen Weise jodometrisch ermittelt. Bei der Isolierung des Aroxyls I wird, wie weiter unten beschrieben, verfahren (s. Herstellung von I aus III).

2. Umsetzung des 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenolats mit Halogenen

2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-natriumphenolat: Zu 1.5 g scharf getrocknetem Phenol II, das sich in einem Doppel-Schlenk-Rohr, gelöst in 10 ccm absol. Äther, befindet, läßt man unter Stickstoff 39.5 ccm 0.146 *m* äther. Tritylnatrium¹¹) hinzutropfen. Die Bildung des Phenolats erfolgt augenblicklich unter Abscheidung eines gelblichen Niederschlags. Es wird soviel Tritylnatriumlösung hinzugegeben, bis die Lösung schwach rötlich gefärbt ist (Farbe der Trityllösung) (0.1 ccm mehr, als der berechneten Menge entspricht). Die Reaktion verläuft wie eine Titration und läßt sich daher auch umgekehrt zur quantitativen Bestimmung stark sterisch gehinderter Phenole heranziehen. Der Umschlag von Gelb nach Rotorange ist bei einiger Übung gut zu erkennen. Unter Kühlen des Reaktionsgefäßes mit einer Kältemischung (Aceton-Trockeneis) wird i. Vak. abgeschmolzen und der Niederschlag vom Äther abfiltriert.

Durch mehrmalige Rückdestillation des Äthers wird das Phenolat solange ausgewaschen, bis das überstehende Lösungsmittel farblos ist (etwa 3mal). Durch Erwärmen (50°) und Evakuieren (14 Torr) werden noch anhaftende Lösungsmittelreste entfernt. Nach Pulvern unter Stickstoff wird die rein weiße und sehr feuchtigkeitsempfindliche Verbindung in Ampullen abgefüllt. Ausb. 1.54 g (95% d. Th., ber. auf eingesetztes Phenol II).



Aus der Ätherlösung lassen sich 1.5 g einer farblosen Verbindung, die durch Schmelzpunkt (90–92°) und Mischschmelzpunkt (91–92°) als Triphenylmethan erkannt wurde, isolieren. Ausb. 92.5% d. Th., ber. auf eingesetztes Tritylnatrium.

Umsetzung des 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenolats mit Jod: 0.548 g 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-natriumphenolat werden unter Stickstoff in ein Doppel-Schlenk-Rohr gebracht. Dazu fügt man 0.241 g frisch sublimiertes, in 40 ccm Benzol gelöstes Jod. Beim Umschütteln färbt sich die Lösung unter Abscheidung von Natriumjodid und Bildung von Isofort tiefblau. Nach Abfiltrieren vom Natriumjodid wird auf Halogenfreiheit geprüft (Beilsteinprobe negativ). In einem aliquoten Teil wird der Radikalgehalt bestimmt. Er ergibt sich bei diesem Ansatz zu 85%. Auch bei Zusatz von Brom zu dem Phenolat erscheint die blaue Radikalfarbe.

Umsetzung von III mit Natrium-Kalium-Legierung: 2.0 g von III werden mit einer flüssigen Legierung von 0.9 g Natrium und 2.7 g Kalium (unter absolutem Heptan geschmolzen) in 40 ccm absol. Benzol unter Stickstoff gelöst. Es bildet sich die tiefblaue Radikalfarbe. Nach zweitägigem Schütteln ist die Lösung völlig entfärbt, und es

¹⁰) G. H. Stillson, D. W. Sawyer u. C. K. Hunt, J. Amer. chem. Soc. 67, 303 [1945].

¹¹) W. Schlenk u. R. Ochs, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 608 [1916].

hat sich neben der noch nicht verbrauchten Legierung ein farbloser Niederschlag gebildet. Das ganze Reaktionsgemisch wird vorsichtig mit Äthanol zersetzt. Aus der zersetzten Lösung läßt sich eine farblose Substanz isolieren, das Phenol II. Ausb. 1.5 g (96% d.Th., bez. auf eingesetztes III).

3. Darstellung des Aroxylys I durch Enthlogenierung von III und von VI

a) Bromierung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol (II)

4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (III): 16 g Phenol II werden fein zerrieben und in 40 ccm Eisessig suspendiert. Nach Zusatz von 40 ccm Methanol kühlt man in einer Eis-Kochsalzmischung auf -10° ab und läßt unter kräftigem Schütteln 12 g Brom (20-proz. Überschuß) derart zutropfen, daß die Temperatur nicht über 0° ansteigt. Das Brom wird unter Bildung einer gelben Kristallmasse rasch verbraucht. Nach Beendigung der Reaktion wird durch Zusatz von 200 ccm Wasser die noch teilweise gelöste Verbindung ausgefällt. Nach scharfem Absaugen und zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin schmilzt die Substanz bei $80.5-82^{\circ}$ (Lit. $80-81.5^{\circ}$). Ausb. 20.0 g (95% d.Th., ber. auf eingesetztes Phenol II).

$C_{18}H_{29}OBr$ (341.3) Ber. C 63.34 H 8.56 Br 23.44 Gef. C 63.9 H 8.7 Br 23.3

6-Brom-2.4-di-tert.-butyl-phenol (IV): 10 g Phenol II werden in 20 ccm Kohlenstofftetrachlorid oder Petroläther gelöst und mit 12 g Brom nach und nach versetzt. Das Brom wird unter starker Bromwasserstoffentwicklung verbraucht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt eine schwach gelb gefärbte Kristallmasse. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmilzt die fast farblose Verbindung bei $59-61^{\circ}$. Ausb. 10.5 g (97% d.Th.).

$C_{14}H_{21}OBr$ (285.2) Ber. C 58.95 H 7.42 Br 28.02

Gef. C 59.0 H 7.6 Br 27.8 Mol.-Gew. (nach Rast in Camphen) 270

310.5 mg Sbst. gaben nach Zerewitinoff¹²⁾ (in Anisol) 27.5 ccm CH_4 bei 734 Torr und 20° .
Ber. akt. Wasserstoff 24.6 ccm CH_4 ; gef. akt. Wasserstoff 24.4 ccm CH_4 (99.2% d.Th.).

b) Chlorierung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol(II)

4-Chlor-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (VI): 20 g Phenol II werden in 40 ccm Eisessig und 40 ccm Methanol suspendiert und bei -10° chloriert. Es bildet sich rasch eine gelblich grüne Kristallmasse. Nach Beendigung der Reaktion (15 Min.) wird scharf abgesaugt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 94 bis 96° ; Ausb. 21 g (94% d.Th., bez. auf Phenol II).

$C_{18}H_{29}OCl$ (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

c) Umsetzung von III bzw. VI mit methanolischer Kalilauge

4-Methoxy-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (VII): 2 g III werden in 40 ccm Methanol gelöst. Dazu fügt man 0.5 g Kaliumhydroxyd. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung zunächst blau! Die Farbe schlägt sehr bald unserer Abscheidung von Kaliumbromid nach Gelb um. Es wird $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man vom Kaliumbromid ab und verdünnt die methanolische Lösung mit 50 ccm Wasser. Das sich abscheidende gelbliche Öl wird in Äther aufgenommen, die wäßrig methanolische Lösung mehrmals nachgeäthert und die vereinigten Ätherauszüge über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbliches Öl, das beim Anreiben mit Petroläther kristallin erstarrt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus warmen 96-proz. Alkohol schmilzt die Substanz bei $58-59^{\circ}$. Ausb. 1.6 g (94% d.Th., ber. auf eingesetztes III).

$C_{19}H_{32}O_2$ (292.4) Ber. C 78.03 H 11.03 Gef. C 77.9 H 11.3 Mol.-Gew.

(nach Rast in Camphen) 294

Darstellung von VII aus VI: 2 g VI werden in 40 ccm Methanol gelöst und nach Zugabe von 0.5 g Kaliumhydroxyd 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die

¹²⁾ Gattermann-Wieland, Praxis des organischen Chemikers, 33. Aufl., S. 80.

Aufarbeitung erfolgt wie bei der Darstellung von VI aus III. Der Misch-Schmelzpunkt mit der aus III hergestellten Verbindung ergibt keine Erniedrigung. Ausb. 1.9 g (95% d.Th., bez. auf eingesetztes VI).

d) Darstellung des Phenoxyis I durch Enthaloxygenierung von III bzw. VI

Die Darstellung des aktiven Silbers erfolgte durch Reduktion von gefälltem Silberchlorid mit alkalischer Hydroxylamin-Lösung, scharfes Absaugen, Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen bei 140°. Dieses Silberpulver hatte bei unseren Versuchen dieselbe Wirksamkeit wie das durch Reduktion von Silberchlorid mit Zink herstellbare, sogenannte molekulare Silber, ohne aber wie letzteres leicht kolloidale Lösungen zu bilden.

1a) aus dem Bromaddukt (III) bei Zimmertemperatur: 2.0 g (III) werden unter Stickstoff im Doppel-Schlenk-Rohr in 40 ccm absol. Benzol gelöst. Nach Zusatz von 8 g Silberpulver wird unter Kühlen mit Trockeneis-Aceton i. Vak. abgeschmolzen. Dann schüttelt man 10 Min. bei 20°. Nach dem Abfiltrieren der schwarzbauen Lösung vom Silber-Silberbromid wird das Benzol bei 1 Torr abgezogen. Es hinterbleiben tiefblau gefärbte Kristalle, die bei 98–100° schmelzen. Nach Pulvern unter Stickstoff wird in Ampullen abgefüllt. Die jodometrische Titration ergibt einen Radikalgehalt von 95.5%. Aus der austitrierten Lösung läßt sich das Phenol II zu 94%, ber. auf eingesetztes Radikal, wieder isolieren.

1b) aus dem Bromaddukt III bei tiefer Temperatur: 2.0 g III werden mit 6 g Silber in den einen Schenkel eines mit Stickstoff gefüllten und in Aceton-Trockeneis tauchenden Doppel-Schlenk-Rohres gebracht und mit 30 ccm absol. Äther versetzt. Nachdem auch der Äther die tiefe Temperatur angenommen hat, wird auf 16 Torr evakuiert und abgeschmolzen. Nun wird das Rohr aus der Kältemischung genommen, 10 Min. lang in der Hand geschüttelt, wobei der Ansatz Zimmertemperatur annimmt, dann wieder auf -70° gekühlt und vom Silber und Silberbromid abfiltriert. Unter ständigem leichten Schütteln wird der Äther durch Eintauchen des einen Schenkels in flüssige Luft vom entstandenen I abdestilliert, was etwa 30 Min. in Anspruch nimmt. Durch wiederholtes Eintauchen des Schenkels mit der äther. Lösung von I in Aceton-Trockeneis wird die Temperatur dieser Lösung unter -30° gehalten. I scheidet sich in glänzenden, blauschwarzen, ziemlich derben Kristallen ab, die nach dem Öffnen des Gefäßes unter Stickstoff rasch gepulvert und in Ampullen gefüllt werden. Die sofortige Titration einer in Benzol gelösten Probe (nach 45 Min. seit Beginn des Versuches) ergibt einen Radikalgehalt von 99%.

2. aus dem Chloraddukt VI: Die Darstellung erfolgt analog der oben unter 1a) beschriebenen, nur mit dem Unterschied, daß die Schütteldauer auf 48 Stdn. ausgedehnt werden muß. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei I aus III. Der durch jodometrische Titration ermittelte Radikalgehalt beträgt 75.5%.

e) Thermische Zersetzung von I

0.765 g Radikal I (aus III dargestellt) werden unter Stickstoff 1 Stde. auf 130° erhitzt. Dabei färbt sich das Radikal I langsam gelb. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Bei Sdp.₁₅ 146° geht eine gelbe Substanz über, die durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als das Phenol II identifiziert werden kann. Ausb. 40% d.Th., bez. auf eingesetztes Radikal. Der Rest hinterbleibt im Kolben als glasige Masse.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Clemens Schöpf, Darmstadt. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, Tübingen. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.

Copyright 1954 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 100.—; Einzelheft DM 8.50. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.