

Wasser versetzt. Nach Kühlung in Eiswasser kristallisierte das Produkt aus (190 mg). Nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther schmolz die Substanz bei 94° und ergab keine Erniedrigung mit dem authentischen 2-Oxy-3.5-dibrom- ω -nitro-toluol vom Schmp. 94°. Die Analysenprobe wurde bei 83° und 0.005 Torr sublimiert; Schmp. 93.5°.

$C_7H_5O_3NBr_2$ (311.0) Ber. C 27.04 H 1.62 N 4.50 Br 51.40
Gef. C 27.07 H 1.65 N 4.58 Br 50.90

Die Vergleichssubstanz wurde nach folgendem Schema synthetisiert: *o*-Kresol \rightarrow 2-Oxy-3.5-dibrom-benzylbromid⁹⁾ (Schmp. 110°, Ausb. 67%) \rightarrow 2-Acetoxy-3.5-dibrom-benzylbromid¹⁰⁾ (Schmp. 118°, Ausb. 90%) \rightarrow 2-Acetoxy-3.5-dibrom-benzyljodid⁴⁾ (Schmp. 115°, Ausb. 90%) \rightarrow 2-Acetoxy-3.5-dibrom- ω -nitro-toluol⁴⁾ (Schmp. 133°, Ausb. 56%) \rightarrow 2-Oxy-3.5-dibrom- ω -nitro-toluol⁴⁾ (Schmp. 94°, Ausb. 95%).

92. Eugen Müller und Kurt Ley: III. Mitteil. über Sauerstoffradikale¹⁾: Ein weiteres, stabiles Sauerstoffradikal, das 4-Methoxy-2.6-di-*tert.*-butyl-phenoxy-(1)

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 9. Februar 1955)

Für einige in dieser und den vorangegangenen Mitteilungen beschriebenen Verbindungen wird die parachinolide Struktur sichergestellt. Durch geeignete Dehydrierung von 4-Methoxy-2.6-di-*tert.*-butyl-phenol gelingt es, ein neues, in festem Zustand und in Lösung dunkelrotes stabiles Aroxyl, das 4-Methoxy-2.6-di-*tert.*-butyl-phenoxy-(1) herzustellen. Die Radikalnatur dieser Verbindung wird auf chemischem Wege und durch magnetische Messungen sichergestellt. Oxydation mit molekularem Sauerstoff, Reduktion sowie andere chemische und physikalische Eigenschaften des neuen Aroxyls werden mitgeteilt.

Die geglückte Darstellung eines stabilen Sauerstoffradikals, des 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxy-(1), legte den Gedanken nahe, nach weiteren Sauerstoffradikalen zu suchen und dabei die konstitutionellen Voraussetzungen für die Existenz solcher Oxyle näher kennen zu lernen. Bevor wir über diese Versuche berichten, möchten wir den noch ausstehenden Strukturbeweis für die parachinolide Anordnung einiger von uns im Zuge der Herstellung der Aroxyle benötigten Zwischenverbindungen nachholen.

1. Zur Struktur einiger chinolider Verbindungen

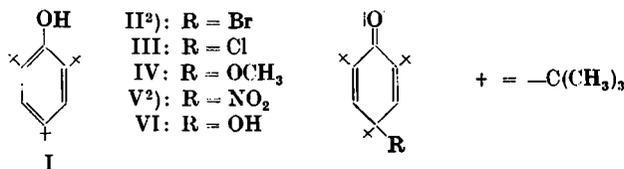
Bei geeignet geführter Reaktionsweise lassen sich aus dem 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenol (I) die Verbindungen II–VI gewinnen, denen zunächst ohne sicheren Beweis eine parachinolide Konstitution zugeschrieben wurde.

⁹⁾ K. Auwers u. O. Schröter, Liebigs Ann. Chem. 344, 142 [1906]. Es wurde unbedingt notwendig gefunden, die Seitenkettenbromierung unter UV-Bestrahlung auszuführen.

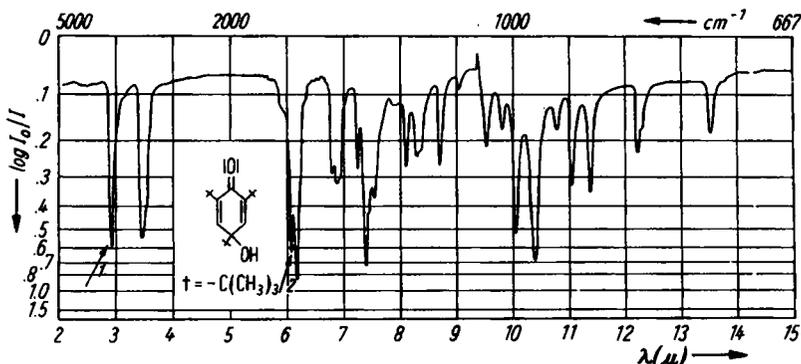
¹⁰⁾ K. Auwers u. G. Büttner, Liebigs Ann. Chem. 302, 150 [1898].

¹⁾ II. Mitteil.: Eugen Müller, K. Ley u. W. Kiedaisch, Chem. Ber. 87, 1605 [1954].

Das in dieser Arbeit erstmalig beschriebene Chinol VI läßt sich durch saure oder alkalische Verseifung von V in acetonischer Lösung als farblose Substanz in guten Ausbeuten isolieren. Nach seinen Eigenschaften kann man es als



4-Oxy-2.4.6-tri-*tert.*-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) ansehen. Im IR-Spektrum³⁾ (Abbild. 1) findet sich die OH-Bande bei 2,89 μ (1). Sie ist im Gegensatz zum IR-Spektrum von I (2,7 μ) etwas nach längeren Wellen verschoben.



Abbild. 1. IR-Spektrum des 4-Oxy-2.4.6-tri-*tert.*-butyl-cyclohexadien-(2.5)-ons-(1) (VI), gemessen in Kaliumbromid^{3a)}

Dies steht mit der angenommenen Lage der Oxygruppe an einem quasi-aliphatischen C-Atom in Nachbarschaft zu nur einer tertiären Butylgruppe in Übereinstimmung. Bei 6.02 bzw. 6.13 μ (2) erscheint wie bei allen diesen chinoliden Verbindungen die offenbar für dieses System charakteristische Doppelbande.

Den Anschluß an die Strukturermittlung dieser chinoliden Verbindungen II–VI fanden wir auf folgende Weise:

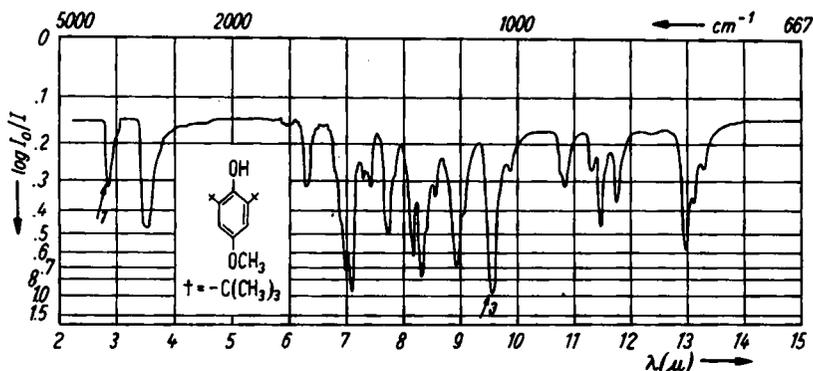
Erhitzt man IV auf 250⁰, so entwickelt sich ein Gas, das durch Auffangen in Bromwasser in eine Flüssigkeit übergeführt werden kann, die zum größten Teil aus Dibromisobutan besteht. Der Rückstand der thermischen Zersetzung liefert nach geeigneter Aufarbeitung eine farblose Verbindung, die wir auf Grund ihrer Eigenschaften (Anwesenheit einer phenolischen Oxygruppe und

²⁾ Cl. D. Cook u. R. C. Woodworth, J. Amer. chem. Soc. 75, 6242 [1953].

³⁾ Die IR-Aufnahmen erfolgten im Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen. Hrn. Dr. E. Biekert danken wir für die Diskussion dieser Spektren.

^{3a)} Im folgenden werden alle phenolischen Banden mit (1), die chinoliden mit (2) und die Ätherbanden mit (3) bezeichnet. Die im Text aufgeführten Wellenlängen weichen wegen der apparativen Korrektur etwas von denen ab, die aus den Abbildungen ersichtlich sind.

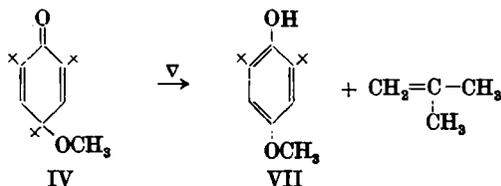
einer Methoxygruppe) als 4-Methoxy-2.6-di-*tert.*-butyl-phenol (VII) ansprechen. Im IR-Spektrum (Abbild. 2) liegt die Bande der sterisch stark behinderten OH-Gruppe bei $2.8 \mu^4$) (1), die Ätherbande bei 9.51μ (3). Zur Sicherung



Abbild. 2. IR-Spektrum des 4-Methoxy-2.6-di-*tert.*-butyl-phenols (VII), gemessen in Kaliumbromid

dieser Befunde wurde aus Hydrochinon-monomethyläther und Isobutylen das Phenol VII nach der Methode von G. H. Stillson, D. W. Sawyer und C. K. Hunt synthetisiert⁵⁾.

Die auf diesem Wege dargestellte Verbindung erweist sich als identisch mit dem durch thermische Zersetzung von IV erhaltenen Stoff VII. Die Umsetzung läßt sich daher wie folgt formulieren⁶⁾:



Da IV aus I über II oder III leicht zugänglich ist, ergibt sich somit ein Weg, das aromatische System I über eine chinolide Zwischenstufe (IV) in 4-Stellung zu substituieren, also letztlich den paraständigen Substituenten auszutauschen. Über weitere Reaktionen dieser Art berichten wir in einer folgenden Mitteilung⁷⁾.

⁴⁾ W. C. Sears u. L. J. Kitchen (J. Amer. chem. Soc. 71, 4110 [1949]) geben die Lage dieser OH-Bande bei 2.72μ an. Diese geringe Differenz gegenüber unserem Wert dürfte auf apparative Unterschiede und auf die Anwendung von Kaliumbromid bei der Messung zurückzuführen sein.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 67, 303 [1945].

⁶⁾ Um einen näheren Einblick in den Reaktionsverlauf der therm. Zersetzung von IV zu erhalten, werden Versuche mit geeigneten, radioaktiv indizierten Verbindungen unternommen.

⁷⁾ Vergl. hierzu auch H. E. Albert u. W. C. Sears, J. Amer. chem. Soc. 76, 4979 [1954].

Was nun die Frage der Konstitution der Verbindungen II–VI anbelangt, so dürfte wegen des Zusammenhangs von IV mit II oder III auch für letztere Stoffe die parachinolide Formulierung zutreffen, zumal eine Umlagerung beim Übergang von II oder III in IV unwahrscheinlich ist. Für die Verbindungen V und VI, deren gesamtes Verhalten dem der Stoffe II, III und IV sehr ähnlich ist, kann man aus Analogiegründen auch eine parachinolide Struktur annehmen. Damit hat unsere frühere Auffassung einer parachinoliden Struktur dieser Verbindungen, die wir aus sterischen Gründen befürworteten, ihre experimentelle Stütze gefunden.

2. Darstellung des 4-Methoxy-2.6-di-*tert.*-butyl-phenoxy-(1) (VIII*)

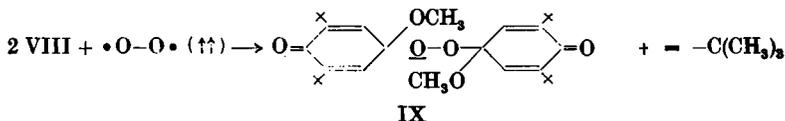
Dehydriert man eine Lösung von VII in Lösungsmitteln wie Benzol oder Äther mit Blei(IV)-oxyd oder einer wäßrig alkalischen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III), so färbt sich die Lösung augenblicklich tiefrot. Diese Reaktion wie auch alle weiteren Manipulationen müssen unter Reinststickstoff durchgeführt werden. Die Isolierung des neuen Sauerstoffradikals, das als ein schwarzrotes Öl anfällt und bisher erst in einem Fall kristallin erhalten werden konnte, gelingt unter den im Versuchsteil näher beschriebenen Bedingungen. Wichtig ist vor allem, daß das Dehydrierungsmittel nur wenige Minuten (maximal b's 5 Min.) zur Einwirkung auf das Phenol VII gelangt⁸⁾. Bei längerer Oxydationsdauer tritt eine weiter unten beschriebene, völlig einheitlich verlaufende Folgereaktion ein.

3. Eigenschaften des 4-Methoxy-2.6-di-*tert.*-butyl-phenoxy-(1) (VIII)

a) Oxydation mit molekularem Sauerstoff

Das schwarzrote Radikal VIII ist sowohl in Lösung wie auch in reinem Zustand sehr luftempfindlich. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt sehr rasch und kann zur quantitativen Gehaltsbestimmung des neuen Radikals angewendet werden.

Aus der nach Gelb entfärbten Lösung erhält man eine gelbliche Verbindung, der wir die Struktur eines chinoliden Peroxyds zuschreiben:

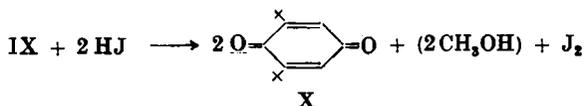


Die Peroxydstruktur macht sich durch starke Jodausscheidung aus einer Lösung von Natriumjodid in Eisessig charakteristisch bemerkbar. Aus den

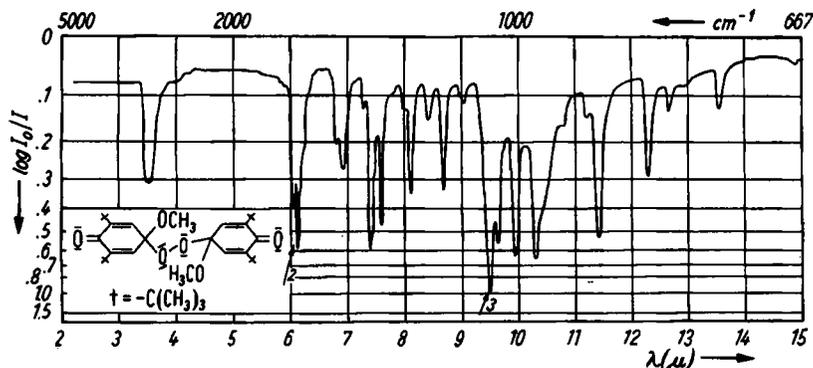
*) Formel s. S. 608.

⁸⁾ Eine Folgereaktion (Oxydation) ist kenntlich an der nach der Titration der Radikallösung mit Natriumjodid/Eisessig bestehenden bleibenden Gelbfärbung. Solche Ansätze sind überoxydiert.

mit $n_{/10}$ Natriumthiosulfat austitrierten Lösungen erhält man in praktisch quantitativer Ausbeute das weiter unten beschriebene Chinon X:



Im IR-Spektrum von IX (Abbild. 3) tritt die für den chinoliden Zustand charakteristische Doppelbande bei 6.0 und 6.16μ (2) sowie eine Ätherbande



Abbild. 3. IR-Spektrum des Peroxydes IX, gemessen in Kaliumbromid

bei 9.45μ (3) auf. Zusammen mit den weiteren im Versuchsteil erwähnten Eigenschaften dürfte die obige Formulierung von IX gesichert sein.

b) Reduktion

Das Radikal VIII setzt aus einer Lösung von Natriumjodid in Eisessig sofort Jod in Freiheit. Diese Reaktion läßt sich zur quantitativen Bestimmung der gesamten möglichen Menge an Radikal (vergl. später S. 607) heranziehen, wobei als einzig faßbares Reduktionsprodukt die der ausgeschiedenen Jodmenge äquivalente Menge Phenol VII in quantitativer Ausbeute isoliert werden kann.

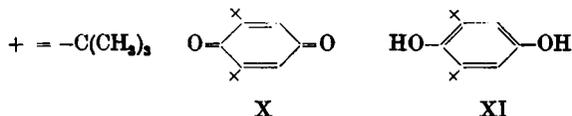
In Übereinstimmung mit der jodometrischen Methode stehen die Titrations mit einer $n_{/20}$ Hydrochinonlösung.

Katalytisch erregter Wasserstoff wird rasch unter quantitativer Bildung des Phenols VII aufgenommen, wenn man Platin als Katalysator und Cyclohexan als Lösungsmittel anwendet. Ein sicherer Schluß, in welchem Ausmaß der betreffende Stoff als Radikal vorliegt, kann aus solchen Versuchen natürlich nicht gezogen werden. Dies sei besonders betont.

c) Oxydation des Radikals VIII zum Chinon X

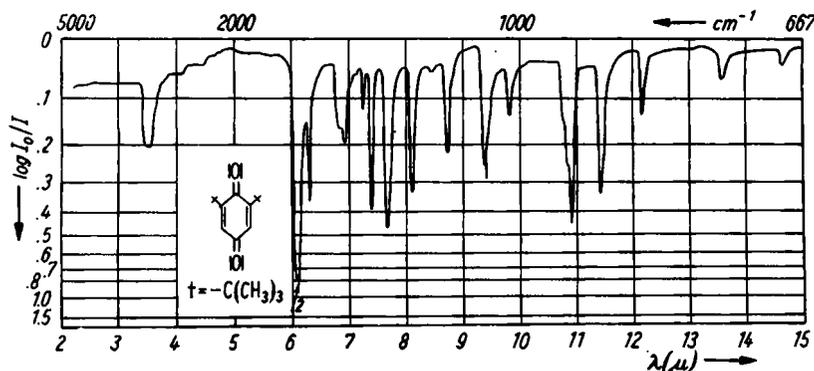
Während bei der Oxydation des Radikals VIII mit molekularem Sauerstoff bei Zimmertemperatur nur das chinolide Peroxyd IX entsteht, wirken andere Oxydationsmittel in andersartiger Weise ein. Als Oxydationsmittel

dieser Art kommen die bereits zur Darstellung des Radikals VIII benutzten Mittel wie Blei(IV)-oxyd oder eine alkalische Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung in Betracht. Behandelt man nämlich das Ausgangsphenol VII längere Zeit (etwa 10–12 Stdn.) mit diesen Oxydationsmitteln, so verfärben sich die schwarzroten, primär entstehenden Radikallösungen nach Tiefgelb. Aus solchen Reaktionsgemischen erhält man beim Aufarbeiten in quantitativer Ausbeute einen prächtig kristallisierenden, tiefgelben Stoff. Der Verbindung kommt nach ihren Eigenschaften die Struktur des 2.6-Di-*tert.*-butyl-benzochinons-(1.4) (X) zu:



Da die Verbindung nur eine sterisch behinderte Carbonylgruppe enthält, sollte man die andere CO-Gruppe mit den üblichen Reagenzien nachweisen können. In der Tat liefert diese Verbindung im Gegensatz zu unseren früheren Substanzen mit einer sterisch behinderten CO-Gruppe ein Phenylhydrazon, und zwar nur ein Monophenylhydrazon. Das Chinon X ist im übrigen auch unmittelbar aus dem Hydrochinon-monomethyläther-Derivat VII durch geeignete Oxydation mittels Broms oder konz. Salpetersäure leicht zugänglich. Der Chinoncharakter von X kommt ferner darin zum Ausdruck, daß die Verbindung sich leicht zu dem entsprechenden 2.6-Di-*tert.*-butyl-hydrochinon (XI) reduzieren läßt. Dem Charakter von XI entspricht das Reduktionsvermögen gegen ammoniakalische Silbernitratlösung. Ein Chinhydrin aus X und XI bildet sich offenbar aus sterischen Gründen nicht.

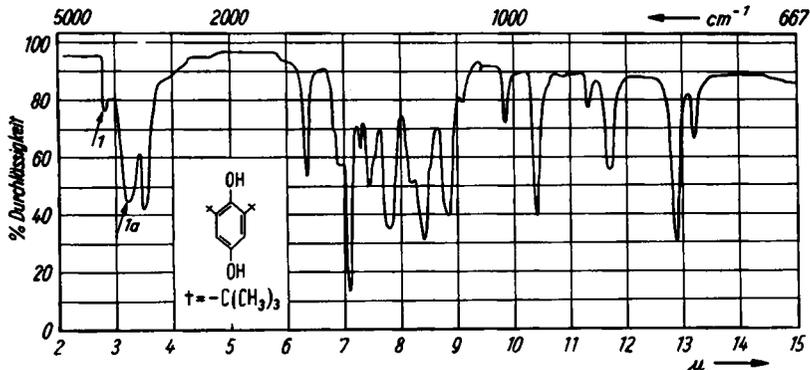
Auch die IR-Spektren stehen mit der angenommenen Konstitution der Verbindungen X und XI in Einklang. Im Spektrum von X (Abbild. 4) erscheint bei 6.06μ (2) eine starke Bande, die für den chinoiden Zustand charakteristisch ist.



Abbild. 4. IR-Spektrum des 2.6-Di-*tert.*-butyl-benzochinons-(1.4) (X), gemessen in Kaliumbromid

Eine OH-Bande ist nicht vorhanden. Besonders eindrucksvoll ist das IR-Spektrum des Hydrochinonderivates XI (Abbild. 5). Bei 2.7μ (1) tritt eine Bande auf,

die der OH-Gruppe zwischen den beiden die Assoziation stark hindernden tertiären Butylgruppen zukommt. Außerdem findet sich bei $3.16\ \mu$ (1a) eine



Abbild. 5. IR-Spektrum des 2.6-Di-*tert.*-butylhydrochinons (XI), gemessen in Kaliumbromid

etwas breitere Bande. Sie ist der zweiten, sterisch nicht gehinderten Oxygruppe zuzuordnen. Letztere ist in der Lage, die bei normalen Phenolen bekannte Assoziation über Wasserstoffbrücken einzugehen, wobei als Folge davon die nach längeren Wellen verschobene stark verbreiterte OH-Bande erscheint.

d) Magnetisches Verhalten des 4-Methoxy-2.6-di-*tert.*-butyl-phenoxyls-(1) (VIII)

Zur magnetischen Messung nach der Gouyschen Methode gelangten Präparate, die bei der Gehaltsbestimmung des Aroxyls mit Natriumjodid/Eisessig einen einem völlig monomeren Radikal entsprechenden Radikalgehalt lieferten. Die magnetische Messung⁹⁾ des reinen, schwarzroten Öles ergibt zunächst das Vorhandensein von Paramagnetismus, bestätigt somit einwandfrei den schon aus den chemischen Befunden gezogenen Schluß, daß unsere neue Verbindung VIII in der Tat ein freies Monoradikal ist. In quantitativer Hinsicht entsprechen die gemessenen χ_p -Werte einem Radikalgehalt von etwa 27 % bei Zimmertemperatur und 13 bzw. 12 % bei 200° K bzw. 70° K. Die Messung einer 3-proz. benzolischen Lösung des Radikals VIII bei Zimmertemperatur ergibt einen Paramagnetismus, der einem Radikalgehalt von $73 \pm 5\%$ ^{9a)} entspricht. Trotz der starken Abnahme des Paramagnetismus bei tiefen Temperaturen ist keine Farbänderung des Präparats zu beobachten. Die magnetischen Untersuchungen werden demnächst auf breiterer Basis fortgesetzt.

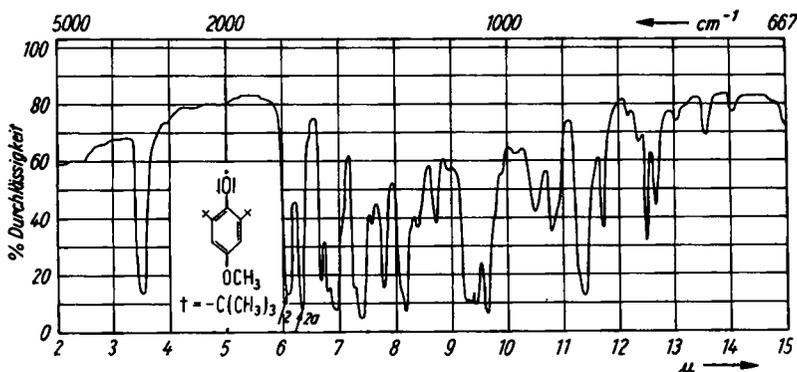
e) IR-Spektrum des Radikals VIII

Das IR-Spektrum von VIII (Abbild. 6) läßt zunächst die Abwesenheit einer phenolischen Hydroxylbande einwandfrei erkennen. Im Gebiet zwischen

⁹⁾ Hrn. Dr. K. Hauser, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für die Durchführung der magnetischen Messungen.

^{9a)} Damit stimmen auch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen überein.

6.05 μ (2) und 6.3 μ (2a) sind zwei starke Banden vorhanden, von denen man die erste einem chinoliden Bindungszustand zuordnen kann. Gegenüber den Spektren der anderen sicher chinoliden Verbindungen ist eine Aufspaltung



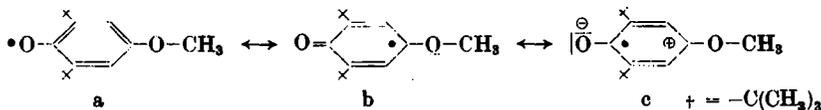
Abbild. 6. IR-Spektrum des Radikals VIII, gemessen in kapillarer Schicht

dieser Bande in zwei eng beieinander liegende Banden wie etwa bei III oder dem Peroxyd IX nicht vorhanden. Die IR-Absorption von VIII ähnelt mehr der des Chinons X, das an dieser Stelle (6.06 μ) ebenfalls nur eine, aber sehr deutlich ausgeprägte Bande besitzt. Das Chinon X zeigt ebenso wie VIII bei 6.3 μ eine weitere Bande, die allerdings im Falle des Radikals VIII erheblich intensiver als bei dem Chinon X ist. Auch bei dem ersten von uns dargestellten Sauerstoffradikal, dem Tri-*tert.*-butyl-phenoxy(1), fanden wir (in Lösung) eine im Verhältnis zur Doppelbande 6.0, 6.2 μ allerdings erheblich stärker ausgeprägte Bande bei 6.4 μ ¹⁰).

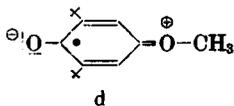
Ob diese Banden (6.3 bzw. 6.4 μ) für Radikale dieser Art charakteristisch sind, läßt sich bei dem bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterial noch nicht sagen.

f) Zur Konstitution des 4-Methoxy-2.6-di-*tert.*-butyl-phenoxy(1) (VIII)

Die magnetischen Messungen beweisen schlüssig den Radikalcharakter von VIII. Für die Formulierung des Radikals VIII lassen sich entsprechend unseren früheren Ausführungen¹⁰) u. a. die folgenden mesomeren Formeln aufstellen (die *ortho*-chinoliden Formulierungen sind fortgelassen):

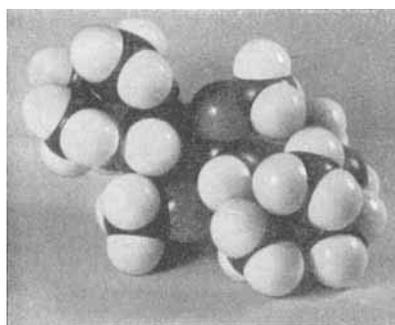
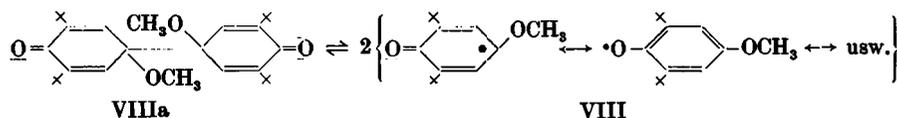


wozu in diesem besonderen Fall noch die Grenzformel d treten kann.

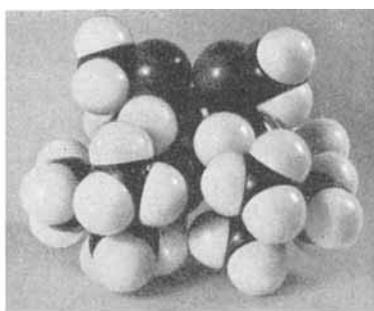


¹⁰) S. I. Mitteil.: Eugen Müller u. K. Ley, Chem. Ber. 87, 927 [1954].

Dieser größeren Zahl von formulierbaren Grenzformeln dürfte eine im Vergleich zum 2.4.6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxy erhöhte Stabilität des neuen Radikals entsprechen. Die quantitativen, (vorläufigen) magnetischen Meßergebnisse zeigen, daß die Substanz in reinem Zustande aber nicht wie das blaue Aroxyl als 100-proz. freies Radikal vorliegt. Dafür, daß die Verbindung in verdünnten Lösungen weitgehend in das Monomere, also das Radikal, zerfallen ist, sprechen aber einerseits die Ergebnisse der Mol.-Gewichtsbestimmungen und andererseits das magnetische Verhalten einer 3-proz. Lösung des Radikals in Benzol. Man wird zunächst versucht sein, diese Erscheinung in der bei Monoradikalen üblichen Weise durch Annahme eines Gleichgewichts, Dimer \rightleftharpoons 2 Monomer, zu deuten. Es fragt sich nur, ob eine Dimerisation des Radikals aus sterischen Gründen überhaupt möglich ist. Beim blauen Aroxyl wird die Dimerisation durch die großen, raumerfüllenden tertiären Butylgruppen verhindert. In unserem Falle befindet sich in *para*-Stellung zum Sauerstoff eine Methoxygruppe. Abgesehen von der wesentlich kleineren Raumerfüllung dieser Gruppe kommt noch die Winkelung der OCH₃-Gruppe am Sauerstoff als ein der Dimerisation sicher nicht entgegengerichtetes Moment hinzu¹¹). Somit dürfte man eine Dimerisation zwar in 4-Stellung erwarten, nicht aber über den Sauerstoff (1-Stellung) mit seinen nachbarständigen und sterisch stark hindernden tertiären Butylgruppen. Letzteres entspricht ja auch unseren eigenen Erfahrungen an dem blauen Aroxyl. Abgesehen davon müßte eine Verknüpfung der beiden Monomeren über den Sauerstoff zu einem farblosen Dimeren führen. Dies konnten wir jedoch nicht feststellen. Wir bringen daher für das Dimere VIIIa die nachstehende Formel in Vorschlag:



Abbild. 7. VIIIa in Stuart-Briegleb-Kalotten; Methoxygruppen in *trans*-Stellung



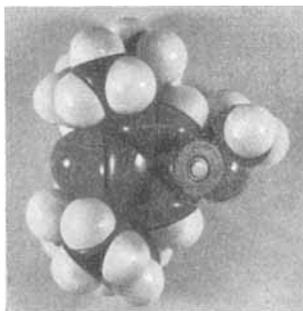
Abbild. 8. VIIIa in Stuart-Briegleb-Kalotten; Methoxygruppen in *cis*-Stellung

Die Betrachtung des Stuart-Briegleb-Modells von VIIIa (Abbild. 7 und 8) bzw. VIII (Abbild. 9) zeigt, daß eine Dimerisation unter Erhaltung der chi-

¹¹) G. Wittig u. H. Petri, Liebigs Ann. Chem. 505, 27 [1933].

noliden Struktur jedes Phenylrings aus räumlichen Gründen am Modell ohne weiteres möglich ist; die beiden Molekülhälften sind sogar noch gegeneinander frei drehbar.

Eine solche Formulierung als 1.1'-Dihydro-diphenochinon-Derivat läßt es auch verständlich erscheinen, daß wegen der Erhaltung der chinoliden Grup-



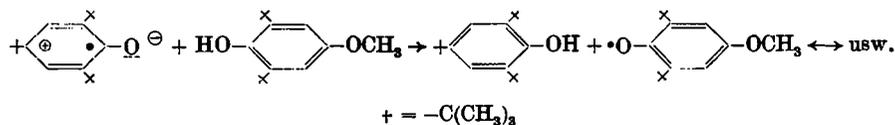
Abbild. 9. VIII (parachinolide Radikalstruktur) in Stuart-Briegleb-Kalotten. Die „Radikalstelle“ ist mit einem weißen Punkt gekennzeichnet

pierung trotz Dimerisation selbst bei tiefen Temperaturen die intensive Farbe des Monomeren nicht verschwindet. Der geringe Einfluß von Einzelelektronen auf die Farbigeit von Verbindungen ist ja auch aus der Reihe der Triphenylmethylfarbstoff-Salze bzw. -Radikale bekannt.

Das Schmidlinsche Phänomen zeigt unser Radikal VIII nicht. Der Dissoziationsgrad der verdünnten Lösungen ist offenbar schon zu hoch, oder anders ausgedrückt, die Dissoziationsenergie bzw. Aktivierungsenergie des Zerfalls des Dimeren in das Monomere dürfte geringer als beim Hexaphenyläthan sein¹²⁾.

Die Verhältnisse sind in dieser Hinsicht vergleichbar denen des Phenyl-di-*p*-xenyl-methyls¹³⁾. Das Monomere ist weiterhin wegen der Stabilisierungsmöglichkeit durch Ausbildung mesomerer Formen, z. B. der „Oxonium-Oxylat“-Form, gegenüber dem Dimeren sicher begünstigt. Wir sehen in einer solchen Form (d), die ein inneres merichinoides Salz, ein „neutrales“ Merichinon oder Semichinon darstellt, einen wesentlichen Grund für die Existenz dieses Aroxyls überhaupt, trotz des Fehlens einer großen raumerfüllenden Gruppe in 4-Stellung des aromatischen Kerns.

Das rote Radikal VIII läßt sich auch mittels des blauen Aroxyls gewinnen. Gibt man (unter Stickstoff) zu der farblosen Lösung des 4-Methoxy-2.6-di-*tert*.-butyl-phenols (VII) die blaue Lösung des 2.4.6-Tri-*tert*.-butyl-phenoxyls, so erzeugt jeder einfallende Tropfen der blauen Lösung eine intensive Rotfärbung. Erst wenn das Phenol VII völlig dehydriert ist, bleibt die blaue Farbe des Aroxyls bestehen (Auftreten einer violetten Mischfarbe). Nach Zugabe stöchiometrischer Mengen des blauen Aroxyls hat die Lösung eine klare, rote Farbe. Die Umsetzung dürfte daher wie folgt zu formulieren sein:



¹²⁾ Weitere Untersuchungen hierzu sind von uns beabsichtigt.

¹³⁾ W. Schlenk, T. Weickel u. A. Herzenstein, Liebigs Ann. Chem. **372**, 6 [1910]; W. Schlenk, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 1475 [1913].

Die darin zum Ausdruck kommende leichte Dehydrierbarkeit des Phenols VII entspricht ganz unseren Erfahrungen bei der Herstellung des Radikals VIII^{13a)}. Diese Reaktion gibt auch einen Hinweis auf den Ablauf der Umsetzung von unsubstituiertem Phenol mit dem blauen oder roten Aroxyl. Wir berichten darüber später.

Mit diesem Bindungszustand im Radikal VIII steht wohl auch die leichte oxydative Abspaltung der Methylgruppe unter Bildung des Chinons X in Zusammenhang. Man kann sich nämlich das Radikal VIII auch aus dem Chinon X durch monovalente Reduktion desselben (zum Semichinon) und anschließende Methylierung an einem Sauerstoffatom entstanden denken. Diese Verwandtschaft von VIII und X deutet sich auch in den IR-Spektren an, soweit man aus ihnen sichere Aussagen bisher gewinnen kann.

Insgesamt zeigen die oben mitgeteilten Befunde erneut, welche große Rolle der sterische Faktor in der Chemie der freien Radikale einerseits spielt und in welchem Ausmaß das Verhalten von Radikalen andererseits durch mesomeriefähige Substituenten beeinflusst wird. Die Versuche, auch in Richtung auf die Inhibitorwirkung der neuen Aroxyle, werden fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie, insbesondere Hrn. Prof. O. Bayer, sowie der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG. und ihrem Leiter der Forschung, Hrn. Prof. W. Reppe, sind wir für die Unterstützung unserer Forschungsarbeiten sehr dankbar.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten mit dem Radikal VIII wurden unter Reinststickstoff durchgeführt. Zur Zurückhaltung von Sauerstoff hat der von F. Meyer¹⁴⁾ beschriebene Reinigungsturm wieder gute Dienste geleistet. Das benötigte sauerstofffreie Wasser wurde zum Sieden erhitzt und dann unter Reinststickstoffatmosphäre erkalten lassen. Der Eisessig wurde von Kaliumpermanganat abdestilliert. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf Rohprodukte.

4-Oxy-2.4.6-tri-*tert.*-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (VI)

a) 1.8 g Verbindung V²⁾ werden in 20 ccm Aceton gelöst. Dazu fügt man 1 g Kaliumhydroxyd. Anschließend wird 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird dann mit 100 ccm Wasser verdünnt. Es scheidet sich ein Öl ab, das in wenigen Minuten erstarrt. Die feste Substanz wird abfiltriert und zweimal aus Methanol oder Petroläther umkristallisiert. Die langen, dünnen, weißen Nadeln schmelzen von 133–134°. Ausb. 1.2 g (74% d.Th.).

$C_{18}H_{30}O_2$ (278.4) Ber. C 77.64 H 10.86 Gef. C 77.6 H 10.8 Mol.-Gew. (Camphen) 280

b) 10 g von V werden in einem Gemisch von 40 ccm Aceton, 10 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig gelöst. Dann wird unter Rückfluß erhitzt, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt eine braunrote, teilweise schmierige Kristallmasse. Nach scharfem Absaugen wird vorsichtig mit eiskaltem Petroläther nachgewaschen und anschließend mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Die dabei anfallenden Kristalle schmelzen von 133–134° und geben mit VI keine Depression. Ausb. 5.1 g (56% d.Th.).

4-Methoxy-2.6-di-*tert.*-butyl-phenol (VII)

a) 4 g von IV¹⁾ werden auf 250° erhitzt, dabei entweicht ein Gas, das in Bromwasser aufgefangen wird. Unter Entfärbung des Bromwassers scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab. Das ölige Produkt wird in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Natrium-

^{13a)} Diese sehr deutlich unterscheidbare Oxydationskraft der beiden Aroxyle bestätigt unsere Auffassung dieser Verbindungen als „innere“ Semichinone und könnte sich auch in verschiedenen Redoxpotentialen, über deren Messung wir später berichten werden, widerspiegeln. ¹⁴⁾ F. Meyer u. G. Ronge, Angew. Chem. 52, 637 [1939].

sulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels geht bei 144–148° eine farblose Flüssigkeit über. Nur die höchste Fraktion (147–148°) zeigt nach mehrmaliger Destillation i. Vak. einen Brechungsindex, der mit dem eines aus Isobutylengas und Bromwasser dargestellten Produktes annähernd übereinstimmt; $n_D^{20} = 1.5061$ (aus der Reaktion); $n_D^{25} = 1.5065$ (synthet. dargestellt). Der Brechungsindex der anderen Fraktionen liegt zwischen 1.4976 und 1.5061. Der Kolbenrückstand wird destilliert. Bei 278–282° geht eine Flüssigkeit über, die beim Erkalten kristallin erstarrt. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol oder Äthanol liefert farblose Kristalle vom Schmp. 106–107° (Lit. 104–105°). Ausb. 2.5 g (76% d.Th.).

$C_{15}H_{24}O_2$ (236.3) Ber. C 75.90 H 10.46 Gef. C 76.2 H 10.2 Mol.-Gew. (Camphen) 230

b) 15.5 g Hydrochinon-monomethyläther¹⁵⁾ werden in 50 ccm Ligroin gelöst. Dazu fügt man einige Tropfen konz. Schwefelsäure. Unter kräftigem Rühren wird bei 50° solange Isobutylen eingeletet, bis keine Absorption mehr stattfindet. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals mit 2*n*NaOH und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Es hinterbleiben fast weiße Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 106–107° schmelzen und mit VII keine Depression zeigen. Ausb. 25 g (84% d.Th.).

Darstellung des 4-Methoxy-2.6-di-*tert.*-butyl-phenoxyis-(1) (VIII)

0.5 g Phenol VII werden unter Stickstoff in 100 ccm Äther gelöst. Dazu fügt man 5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 50 ccm sauerstofffreie 2*n*KOH. Beim Umschütteln färbt sich das organische Lösungsmittel tiefrot. Nach 3–5 min. Einwirkung des Oxydationsmittels (Schütteln mit der Hand) werden die beiden Schichten unter Stickstoff getrennt, die äther. Lösung solange mit sauerstofffreiem Wasser (etwa 3 mal) nachgewaschen, bis die wäßr. Phase völlig farblos ist. Die mit Natriumsulfat getrocknete äther. Lösung überführt man in ein bereits mit Stickstoff gefülltes Doppelschlenkrohr. Unter Evakuieren (14 Torr) und gleichzeitigem Kühlen mit Aceton/Trockeneis wird zugeschmolzen. Durch Kühlen (–80°) des einen Schenkels des Reaktionsgefäßes und gelindem Erwärmen des anderen (25–30°) destilliert man den Äther weitgehend ab. Noch anhaftende Ätherreste werden i. Hochvak. abgezogen. Es hinterbleibt ein schwarzrotes Öl, das unter Stickstoff in Ampullen gefüllt wird.

$C_{15}H_{23}O_2$ (235.3) Ber. C 76.55 H 9.85 Gef. C 75.9 H 9.8

Mol.-Gew. (nach Beckmann unter Stickstoff in Benzol): In 0.032 mol. Lösung 246, in 0.08 mol. Lösung 253.

Eine Probe des Öls erstarrte nach mehrtägigem Aufbewahren im Eisschrank zu einer roten, noch leicht schmierigen Kristallmasse.

Die jodometrischen Titrationen werden, wie früher beschrieben, durchgeführt und ergeben stets Radikalwerte von 95–100%. Aus den austitrierten Lösungen kann man das Ausgangsphenol VII praktisch quantitativ wieder isolieren. Nur die äther. Radikallösungen sind nach der Titration völlig farblos. Bei Anwendung anderer Lösungsmittel (Benzol, Cyclohexan) während der Oxydation ist nach der Reduktion des Jods mit n_{10} $Na_2S_2O_3$ das organische Lösungsmittel durch teilweise Weiteroxydation zum Chinon X gelblich gefärbt.

Eigenschaften des 4-Methoxy-2.6-di-*tert.*-butyl-phenoxyis-(1) (VIII)

a) Oxydation des Radikals VIII mit molekularem Sauerstoff

Bis-[1-methoxy-3.5-di-*tert.*-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-]-1-peroxyd (IX): In eine benzolische Radikallösung (600 mg Phenol VII wurden oxydiert) leitet man bis zur Gelbfärbung Sauerstoff ein. Nach Abdestillieren des Benzols hinterbleiben leicht schmierige, gelbe Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 114–115° schmelzen. Ausb. 610 mg (97% d.Th.).

$C_{30}H_{46}O_6$ (502.7) Ber. C 71.68 H 9.22 Gef. C 71.3 H 9.3 Mol.-Gew. (Camphen) 502

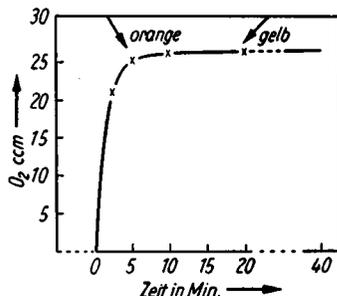
¹⁵⁾ F. Tiemann u. M. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 1989 [1881].

Quantitative Sauerstoffaufnahme des Radikals VIII

Eine ätherische Radikallösung (500.1 mg) wird in einer Warburg-Apparatur der quantitativen Sauerstoffabsorption unterworfen. Ein aliquoter Teil wurde vorher jodometrisch zu 99% Radikalgehalt austitriert. Die Sauerstoffaufnahme (Abbild. 10) erfolgt rasch und ist zu Ende, wenn die Lösung ein klares „Gelb“ zeigt. 26.3 ccm Sauerstoff werden bei 20° und 734 Torr (Vol. red.: 23.6 ccm) aufgenommen, entspr. einem Radikalgehalt von 100%. Aus dem Reaktionsgemisch kann man nach Abdunsten des Lösungsmittels 515 mg (98% d.Th.) Peroxyd IX isolieren.

Jodometrische Titration des Peroxydes IX

332.7 mg des Peroxydes IX werden in eine Lösung von 0.5 g Natriumjodid in 50 ccm Eisessig gegeben. Es erfolgt sofort Jodausscheidung. Nach mehrmaligem Umschütteln ist alles Peroxyd in Lösung gegangen. Man läßt das Reaktionsgemisch 5 Min. im Dunkeln stehen. Nach Verdünnen mit 300 ccm Wasser wird wie üblich gegen Stärkelösung mit $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Der Verbrauch von 13 ccm entspricht 98.5% der unter Annahme des Vorliegens eines Peroxyds berechneten Menge ausgeschiedenen Jods. Die Lösung wird mehrfach ausgeäthert. Nach Trocknen der vereinigten Ätherauszüge wird das Lösungsmittel abgedunstet. Es hinterbleiben gelbe Kristalle, die von 67–68° (2 mal aus Methanol) schmelzen. Mit X zeigen sie keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 260 mg (98.5% d.Th.).



Abbild. 10. Quantitative Sauerstoffaufnahme des Radikals VIII

b) Reduktion des Radikals VIII

1. Mit Hydrochinon: Ein aliquoter Teil einer Radikallösung (95.41 mg), deren jodometrische Titration 99% Radikalgehalt ergab, wird mit einer $n/20$ Hydrochinon-Lösung (hergestellt durch genaue Einwaage von schmelzpunktreinem Hydrochinon) unter Stickstoff titriert. Der Umschlagspunkt von Hellorange nach Hellgelb ist erst nach einiger Übung zu erkennen. Der Verbrauch von 8.1 ccm entspricht einem Radikalgehalt von 100%. Gibt man zu der entfärbten Lösung Blei(IV)-oxyd, so färbt sich die Lösung wieder rot, ein Beweis, daß die Reduktion zum Phenol VII erfolgt ist.

2. Mit katalytisch erregtem Wasserstoff: 0.9 g Radikal VIII (hergestellt durch Oxydation in Äther) werden in 50 ccm Cyclohexan aufgenommen und in Gegenwart von Platin hydriert. Nach 10 Min. ist die rote Lösung unter Wasserstoffaufnahme nach Hellgelb entfärbt. Aus der hydrierten Lösung lassen sich 0.84 g einer weißen Substanz isolieren. Schmp. 105–106° (einmal aus Methanol); Misch-Schmp. mit Phenol VII 105.5–106.5°. Ausb. 0.84 g (92.5% d.Th.). In Äther als Lösungsmittel gelingt die katalytische Reduktion nicht.

c) Oxydation des Phenols VII zum 2.6-Di-*tert.*-butyl-benzochinon-(1.4) (X)

1. Mit alkalischer Hexacyanoferrat(III)-Lösung oder Blei(IV)-oxyd über das Radikal VIII: 0.5 g von VII werden in 100 ccm Benzol unter Stickstoff mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung oder Blei(IV)-oxyd (wirksamer Oxydationsgehalt = 80%)¹⁶⁾ 12 Stdn. geschüttelt. Die anfangs tiefrote Oxydationslösung entfärbt sich nach 12stdg. Schütteldauer nach Gelb. Nach Abtrennen der Oxy-

¹⁶⁾ Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 33. Aufl., S. 295. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1948.

dationsmittel und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben gelbe Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol oder Petroläther von 67–68° schmelzen. Ausb. 0.45 g (96% d.Th.).

$C_{14}H_{20}O_2$ (220.3) Ber. C 76.50 H 9.15 Gef. C 76.4 H 9.1 Mol.-Gew. (Camphen) 225

2. Mit konz. Salpetersäure: 0.5 g Phenol VII werden in 10 ccm Eisessig gelöst. Unter Rühren läßt man 3 ccm konz. Salpetersäure hinzutropfen. Die Lösung färbt sich augenblicklich tiefgelb. Nachdem das Oxydationsmittel hinzugegeben ist, wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. weitergerührt, dann mit 100 ccm Wasser verdünnt und der ausfallende kristalline Niederschlag abfiltriert. Nach zweimaligem Umlösen aus Methanol oder Petroläther schmelzen die gelben Kristalle von 67–68° und zeigen mit X keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 0.44 g (94% d.Th.).

3. Mit Brom: 0.5 g von VII werden in 10 ccm Eisessig gelöst. Dazu läßt man 1 g Brom in 10 ccm Eisessig unter Rühren hinzutropfen. Aufarbeitung erfolgt wie bei 1. Die anfallenden Kristalle schmelzen von 67–68° und zeigen mit X keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 0.44 g (94% d.Th.).

2.6-Di-*tert.*-butyl-benzochinon-(1.4)-phenylhydrazon-(4)

0.6 g Chinon X werden in 3 ccm Eisessig + 2 ccm Wasser gelöst. Dazu fügt man 0.6 g Phenylhydrazin in 4 ccm Eisessig. Beim Zutropfen des Hydrazins färbt sich die gelbe Lösung sofort tiefrot. Man erhitzt das Gemisch 5 Min. zum Sieden. Die erkaltete Lösung läßt man 24 Stdn. im Eisschrank stehen. Dabei bilden sich orangefarbene Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol von 101–102° schmelzen. Ausb. 0.7 g (82.5% d.Th.).

$(C_{20}H_{26}ON_2)$ (310.4) Ber. C 77.38 H 8.44 N 9.02 Gef. C 77.5 H 8.5 N 9.4

2.6-Di-*tert.*-butyl-hydrochinon (XI)

1 g der Verbindung X wird in 50 ccm absol. Äther gelöst. Unter Rühren trägt man solange Lithiumaluminiumhydrid in kleinen Anteilen ein, bis die zunächst gelbe Lösung völlig entfärbt ist (die Entfärbung erfolgt nach wenigen Min.). Man fügt zu der Ätherlösung vorsichtig 2n HCl. Wenn das überschüss. Lithiumaluminiumhydrid zersetzt ist, trennt man die Schichten und äthert die wäßr. Phase mehrmals aus. Nach Trocknen der vereinigten Ätherauszüge und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben schwach gelbliche, leicht schmierige Kristalle. Zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther liefert feine, völlig in sich verfilzte, weiße Nadelchen vom Schmp. 110–111°. Ausb. 0.79 g (81% d.Th.).

$C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) Ber. C 75.64 H 9.97 Gef. C 75.6 H 9.8
Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 228

Die Reduktion von X läßt sich auch mit Magnesium in Eisessig durchführen, jedoch nicht in so glatter Reaktion, wie dies mit Lithiumaluminiumhydrid der Fall ist.

Magnetische Meßergebnisse

a) Reines Radikal

°K	$\chi_{mol} \times 10^6$ gef.	Diamagnet. Korrektur nach Pascal $\times 10^6$	$\chi_{mol} \times 10^6$ gef.	$\chi_{mol} \times 10^6$ ber.	Radikalgehalt in %
295	176; 156 ± 1%	168	344; 324	1280	27; 25
200	75; 226	168	243; 394	1910	13; 23*
78	400	168	568	4897	12
80	307	168	475	4897	10

*) Unsichere Werte.

b) Lösung des Radikals in Benzol

Eine bei Zimmertemperatur gemessene 3-proz. Lösung des Radikals ergab einen χ_{mol} -Wert von $935 \times 10^{-6} \pm 5\%$, entspr. einem Radikalgehalt von $73 \pm 5\%$.