

21.21.21-Trichlor-pregnanol-(20)-on-(3) (XII): Das rohe ölige Diol (XI) wird nach Oppenauer, wie bei der Verbindung VIII beschrieben, zum 3-Keton XII oxydiert, das nach Umkristallisation aus Isopropyläther bei 218–220° schmilzt. Ausb. 50% d. Th.



21.21.21-Trichlor-pregnandion-(3.20) (XIII): Zu der Lösung von 960 mg XI in 28.5 ccm Essigsäure gibt man innerhalb von 1/2 Stde. bei Raumtemperatur tropfenweise eine Lösung von 498 mg CrO₃ in 5.2 ccm Essigsäure und 0.5 ccm Wasser, rührt 2 1/2 Stdn., gießt in Eiswasser und extrahiert mit Methylenchlorid. Die Methylenchloridlösung wird mit Natronlauge und anschließend mit Wasser gewaschen. Der durch Eindampfen i. Vak. erhaltene Rückstand wird aus Isopropyläther umkristallisiert. Das Dion schmilzt bei 172–176°. Ausb. 45% d. Th. $[\alpha]_D^{20}$: +57.2° (c = 1, in Chloroform).



KURT LEY, EUGEN MÜLLER, RUDI MAYER und KLAUS SCHEFFLER

Über Sauerstoffradikale, IX¹⁾

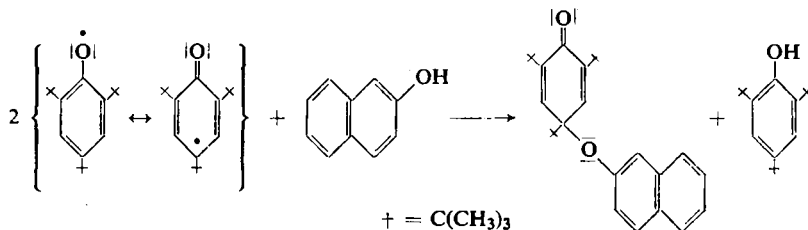
Dimerisierende Dehydrierung von Phenolen mittels 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyis-(1)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 31. Juli 1958)

Die Dehydrierung sterisch stark behinderter Phenole mit freier *p*-Stellung bzw. solcher mit *p*-ständigem Halogen (Cl, Br, J) mittels 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyis-(1) (Ar) wird in ihren verschiedenen Stufen untersucht. Als Zwischenprodukte der Reaktion lassen sich instabile Chinoläther nachweisen, deren radikalischer Zerfall in das stabile Ar und in ein instabiles Aroxyl mittels EPR-Spektren verfolgt werden kann. — Als weitere Zwischenstoffe auf dem Weg zur Stabilisierung der instabilen Aroxyle lassen sich Bis-cyclohexadienon-Derivate isolieren, aus denen schließlich Diphenochinon-Derivate als stabile Endprodukte entstehen. Damit ist hier der Weg instabiler Aroxyle in allen Zwischenstufen aufgeklärt.

Die Umsetzung von Aroxylen mit Phenolen und Naphtholen führt, wie wir vor kurzem berichtet haben, zu Chinoläthern¹⁾, z. B.



¹⁾ VIII. Mitteil.: E. MÜLLER, K. LEY und G. SCHLECHTE, Chem. Ber. 90, 2660 [1957].

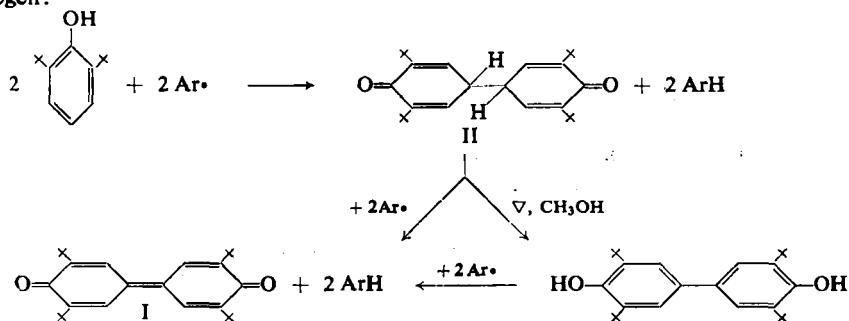
Um die Grenzen dieser Reaktion abzutasten, führten wir die Umsetzung mit solchen Phenolen durch, deren Hydroxygruppe selbst stark sterisch behindert ist. Hierbei waren entweder labile Chinoläther oder andere Reaktionsprodukte zu erwarten.

1. UMSETZUNG VON 2,4,6-TRI-TERT.-BUTYL-PHENOXYL-(I) MIT 2,6-DI-TERT.-BUTYL-PHENOL ²⁾

Da die oben genannte Umsetzung in Abhängigkeit von dem molaren Verhältnis des blauen Aroxyls (Ar) zum zu dehydrierenden Phenol verschiedene Stoffe ergibt, werden die in Betracht kommenden Reaktionen zunächst getrennt besprochen und anschließend das Gemeinsame beider Reaktionen theoretisch erläutert.

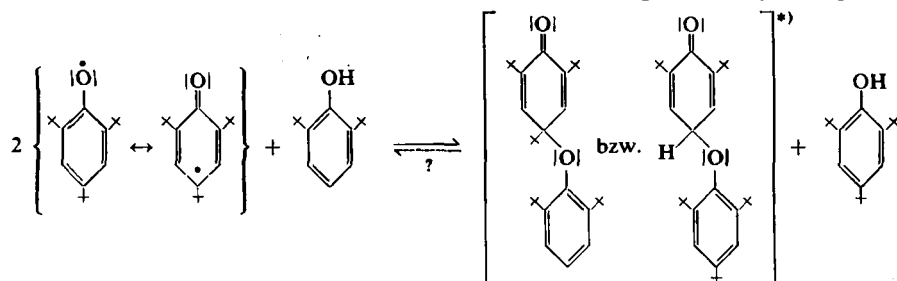
a) Reaktion von 1 Mol. Aroxyl mit 1 Mol. Phenol

Die Umsetzung von 1 Mol. Ar mit 1 Mol. 2,6-Di-tert.-butyl-phenol ergibt unter Entfärbung der blauen Lösung nach der Aufarbeitung einen farblosen Stoff, der in allen seinen Eigenschaften mit dem kürzlich von M. S. KHARASCH und B. S. YOSHI³⁾ beschriebenen Bis-cyclohexadienon-Derivat II identisch ist. II läßt sich entweder durch Erwärmen in polaren Lösungsmitteln zum entsprechenden *p,p'*-Dihydroxy-diphenyl umlagern oder bei Zimmertemperatur mit Ar zum tetra-tert.-butylierten Diphenochinon dehydrieren. Im übrigen kann man das *p,p'*-Dihydroxy-diphenyl-Derivat mit Ar gleichfalls zum Diphenochinon I dehydrieren. Der Reaktionsweg läßt sich folgendermaßen zerlegen:



b) Reaktion von 2 Moll. Aroxyl mit 1 Mol. Phenol

Bringt man 1 Mol. des 2,6-Di-tert.-butyl-phenols mit 2 Moll. Ar in benzolischer Lösung zur Umsetzung, so wird ebenfalls unter Entfärbung der Aroxyllösung, wie



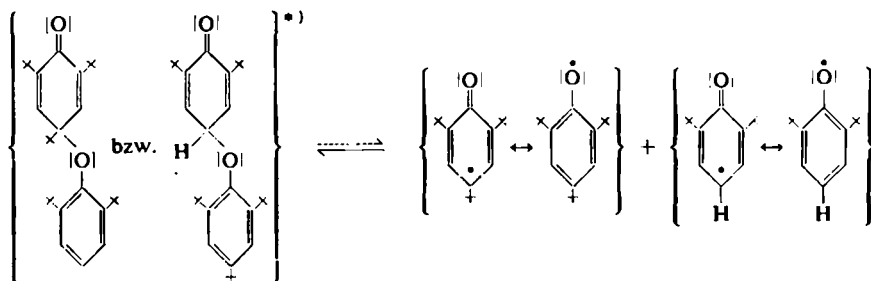
²⁾ R. STROH, R. SEIDEL und W. HAYN, *Angew. Chem.* **66**, 699 [1957].

³⁾ *J. org. Chemistry* **22**, 1439 [1957].

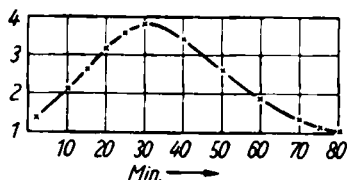
^{*)} Vgl. dazu Anm. 1.

z. B. im Falle des β -Naphthols¹⁾, auf 2 Moll. Aroxyl 1 Mol. des sterisch behinderten Phenols verbraucht. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß sich zunächst, wie in allen derartigen bisher untersuchten Fällen, der Chinoläther gebildet hat.

Im Gegensatz zu früheren derartigen Versuchen läßt sich aber folgende, sehr auffällige Erscheinung an dieser „austitrierten“ Lösung beobachten. Wenige Minuten nach Beendigung der „Titration“ färbt sich die Lösung wieder intensiv blau. Offenbar ist der primär gebildete Chinoläther infolge der Häufung sterisch hindernder Gruppen in Nachbarschaft der Ätherbindung unbeständig und zerfällt freiwillig in seine Komponenten, das stabile blaue Aroxyl (Ar) und das instabile 2.6-Di-tert.-butyl-phenoxy(1):



Für die Richtigkeit dieser Deutung des Reaktionsablaufes lassen sich experimentelle Beweise heranziehen. Verfolgt man diesen Zerfall in einer geeigneten Anordnung im Magnetfeld der paramagnetischen Elektronenresonanzapparatur (EPR), so beobachtet man, wie die Abbildung zeigt, daß die Intensität des Signals mit der Zeit zunimmt, um



Verfolgung des Chinoläther-Zerfalls mit Hilfe der EPR-Methode (Die Ordinate gibt die Intensität in willkürlichen Einheiten an)

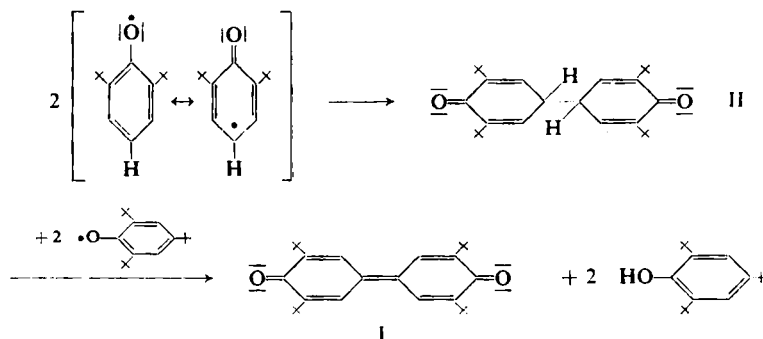
schließlich wieder langsam abzuklingen. Damit ist experimentell der Zerfall des Zwischenproduktes (Chinoläther) in Radikale sichergestellt. Über die Art des im EPR-Spektrum erscheinenden Radikals lassen sich weitere Aussagen machen. Der Zerfall des labilen Chinoläthers sollte zwei Radikale, das 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy(1) (Ar) und das 2.6-Di-tert.-butyl-phenoxy(1) ergeben. Da ein Signal gefunden wird, müssen wegen des Zerfalls des Chinoläthers in zwei Radikale auch beide Radikale in gleichen und meßbaren Mengen vorhanden sein. Die Banden des stabilen Ar sind bekannt. Bei einer Konzentration dieses Stoffes $< 10^{-3}$ Mol/l erhält man die von der Theorie geforderten drei Linien, die auch bei der Messung entsprechend verdünnter Lösungen des blauen Aroxyls an derselben Stelle im Spektrum erscheinen. Würde das ebenfalls sich bildende 2.6-Di-tert.-butyl-phenoxy(1) im EPR-Spektrum

sichtbar sein, so müßte sich dies in einer Unsymmetrie der Linien bemerkbar machen, wenn man von der zufälligen, unmittelbaren Überlagerung aller Linien beider Radikale wegen ihrer Unwahrscheinlichkeit absieht. Wie wir in der folgenden Arbeit näher darlegen⁴⁾, bleibt somit nur die Annahme übrig, daß das neu erscheinende und bald wieder verschwindende Spektrum dem blauen Aroxyl angehört und das instabile 2,6-Di-tert.-butyl-phenoxy(1) eine Lebensdauer von sicher weniger als 10^{-6} Sek. besitzt und sich somit dem Nachweis im EPR-Spektrum entzieht.

Die chemische Aufarbeitung solcher Ansätze, die nach mehrstündigem Stehenlassen oder rascher beim Erwärmen auf 40° braunrot werden, läßt den Verbleib des instabilen Aroxyls erkennen. Man erhält als Reaktionsprodukt neben 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol das tetra-tert.-butylierte Diphenochinon I.

Im Zusammenhang mit den Befunden des Ansatzes 1 Mol. Aroxyl + 1 Mol. Phenol ergibt sich somit folgende Deutung des Reaktionsablaufes:

Durch Dehydrierung des 2,6-Di-tert.-butyl-phenols mit Ar entstehen primär das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol und ein instabiles Aroxyl, das 2,6-Di-tert.-butyl-phenoxy(1). Dieses instabile Radikal vereinigt sich in üblicher Weise mit dem stabilen Aroxyl zum Chinoläther. Dieser zerfällt rückläufig in seine radikalischen Komponenten. Zwei instabile Radikale dimerisieren sich aus der sterisch begünstigten γ -Keto-methylform zum Bis-cyclohexadienon-Derivat, das seinerseits von (durch die Dissoziation des Chinoläthers gleichfalls entstandenem) stabilem Aroxyl Ar zum Diphenochinon I dehydriert wird:

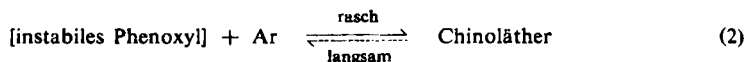


Ist nur die Hälfte der hierzu erforderlichen Menge blaues Aroxyl zugegen, so tritt nur der leichter dehydrierbare phenolische Wasserstoff in Reaktion, und die Umsetzung bleibt auf der Stufe des Bis-cyclohexadienon-Derivates stehen.

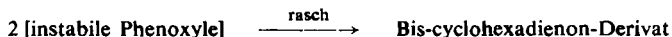
Nach diesen Befunden dürfte die Bildung eines instabilen Zwischenstoffes — nach unserer Ansicht eines labilen Chinoläthers —, seine Dissoziation in ein stabiles und in ein sehr instabiles Aroxyl, die weitere Entstehung eines Zwischenproduktes, des Bis-cyclohexadienon-Derivates II, und die endgültige Stabilisierung als Diphenochinon

⁴⁾ Über die EPR-Messungen an diesen und ähnlichen Radikalen werden wir in der X. Mitteil. berichten.

experimentell sichergestellt sein. Die Gesamtreaktion spielt sich nach dem oben gesagten über die folgenden Gleichgewichte ab:



Durch Dimerisation zweier instabiler Phenoxye zum Bis-cyclohexadienon-Tautomeren wird das Gleichgewicht von (2) langsam vollständig und irreversibel nach links verschoben:

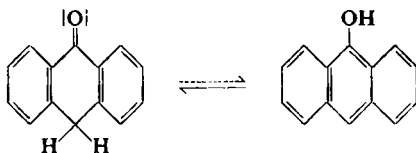


Das Bis-cyclohexadienon-Derivat wird schließlich vom vorhandenen Aroxyl langsam zum Diphenochinon dehydriert.

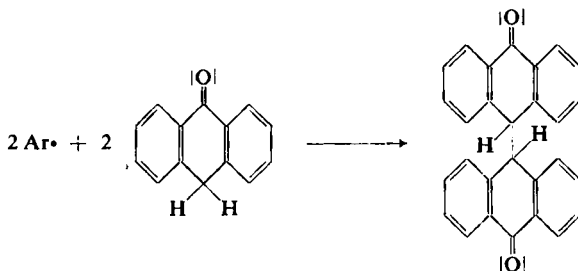
Durch die Auftrennung der einzelnen Reaktionsschritte läßt sich erstmalig in diesem besonders günstig gelagerten Fall der Weg eines instabilen Sauerstoffradikals bis zu seiner Stabilisierung verfolgen.

2. DEHYDRIERUNG VON ANTHRON MIT AR

Die Cyclohexadienon-Form des Phenols wird bekanntlich durch die Angliederung zweier Benzolkerne sehr begünstigt. Anthron ist weit stabiler als Anthranol⁵⁾.



Bei der Dehydrierung von Anthron mit Ar erhält man in guter Ausbeute (ungefähr 80%) das Dihydrodianthron:



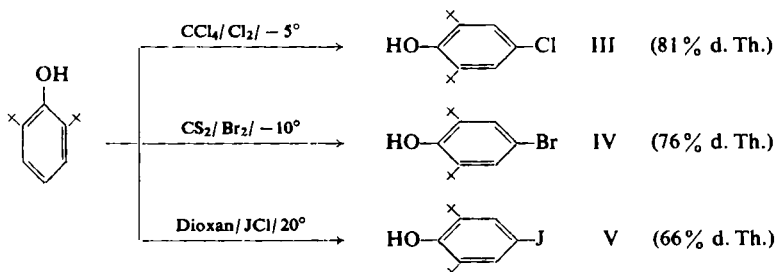
Hier bildet sich intermediär wegen der Begünstigung der Cyclohexadienon-Form im Anthron kein Chinoläther. Die Reaktion bleibt ferner auf der Dihydrostufe stehen, da die dehydrierende Kraft von Ar offenbar nicht ausreicht, Dihydrodianthron bis zum Dianthron zu dehydrieren.

⁵⁾ K. H. MEYER, Liebigs Ann. Chem. 379, 37 [1911]; A. THIELE, ebenda 300, 129 [1899].

3. DEHYDRIERUNG VON 4-CHLOR- BZW. BROM- BZW. JOD-2,6-DI-*TERT.*-BUTYL-PHENOL
MIT AR

a) Herstellung der Halogenphenole

Die Halogenphenole lassen sich in guten Ausbeuten durch Halogenierung des 2,6-Di-*tert.*-butyl-phenols gewinnen:



Die Konstitution von III, IV und V wird durch die analytischen und die IR-spektroskopischen Befunde (Bande bei 2,75 μ für sterisch behindertes OH) sichergestellt. Diese Phenole stellen ausgezeichnet kristallisierende Verbindungen dar. H. HART und F. CASSIS⁶⁾ konnten III und IV durch *tert.*-Butylierung von *p*-Chlor- bzw. *p*-Bromphenol in schlechter Ausbeute gewinnen. Die Angaben der Literatur (Schmp. usw.) stimmen mit den eigenen Befunden überein. Das Jodphenol V war noch unbekannt.

b) Dehydrierung von III, IV und V

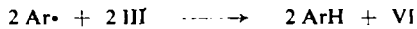
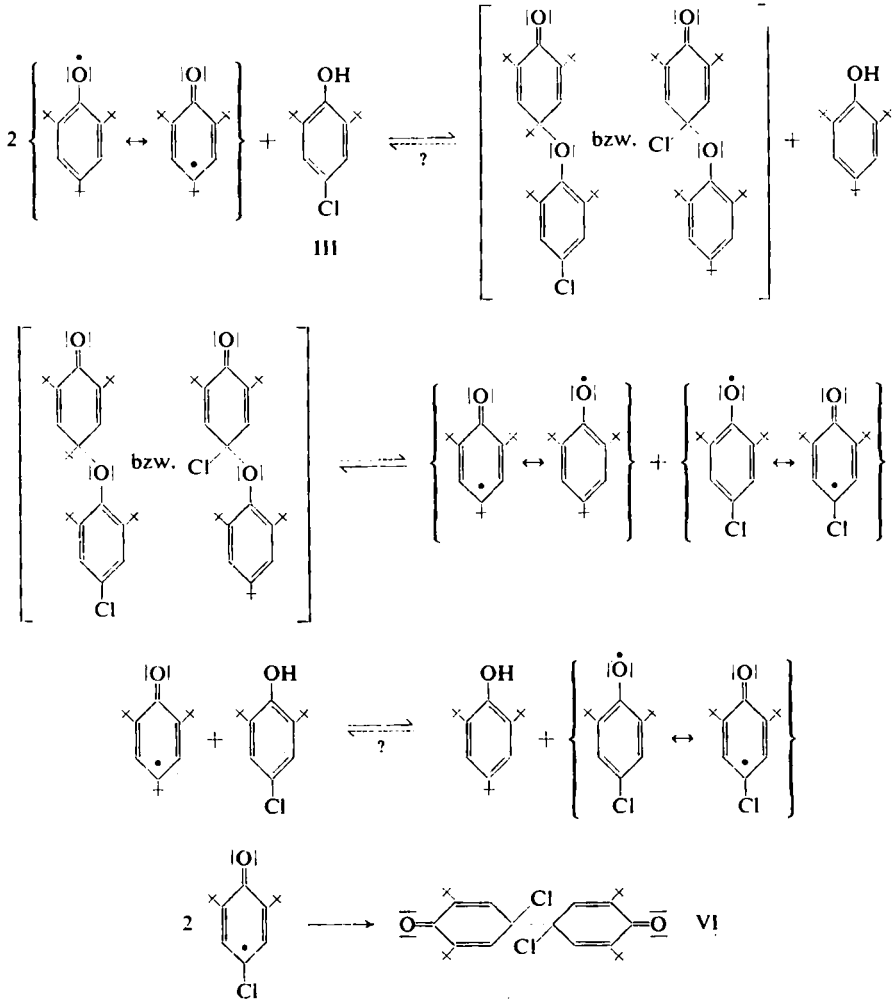
α) mit wäßrig-alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung. Bei der Dehydrierung von IV und V mit wäßrig-alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung bildet sich das Diphenochinon I⁶⁾. Bei III bleibt die Reaktion auf der Stufe des Bis[chlor-oxo-cyclohexadienyls] stehen.

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus (Abfangen von Zwischenprodukten) wurde nunmehr Ar als Dehydrierungsmittel zur Anwendung gebracht.

β) mit 2,4,6-Tri-*tert.*-butyl-phenoxy-(1) (Ar). $\alpha\alpha$) von III: Bei Zugabe von III zu der tiefblauen Lösung von Ar hellt sich die Farbe der Radikallösung langsam nach durchsichtig Blaugrün auf. Die Reaktion ist bei Zugabe stöchiometrischer Mengen von III (Ar : III = 1:1) zu Ende. Diese hellblaue Lösung färbt sich beim Erwärmen tiefblau (verstärktes Signal von Ar im EPR-Spektrum). Beim Aufarbeiten erhält man ein gelbliches, kristallines Pulver, das nach dem Umkristallisieren aus Aceton orangefarbene Kristalle vom Schmp. 149–150° liefert. Die analytischen (Mol.-Gewichtsbestimmungen und Elementaranalyse) und die IR-spektroskopischen Befunde (chinolide Doppelbande bei 6,04, 6,12 μ , keine OH-Bande) lassen erkennen, daß es sich bei der neu entstandenen Verbindung um das Bis-[1-chlor-3,5-di-*tert.*-butyl-4-oxo-cyclohexadien-(2,5)-yl] (VI) handelt.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 3191 [1951].

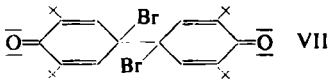
Die Blaufärbung beim Erwärmen macht es wahrscheinlich, daß auch hier die Reaktion primär über einen instabilen Chinoläther abläuft, der aus seiner dissoziierten Form mit noch vorhandenem III weiterreagiert:



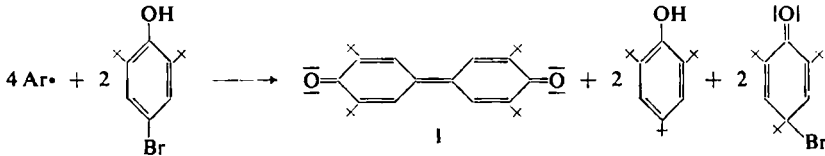
Das Chlor in VI läßt sich mit Ar nicht herausnehmen. Dies gelingt erst beim Schütteln mit molekularem Silber (50–60°, 12 Stdn.). Dabei bildet sich nahezu quantitativ das Diphenochinon I.

ββ) von IV: Setzt man IV wie unter αα) mit Ar um (also im Verhältnis 1:1), so erhält man eine gelbe Lösung, aus der man durch sehr schonendes Aufarbeiten (s. Versuchsteil) die zu VI analoge, sehr instabile Bromverbindung VII gewinnen kann.

VII bildet hellorange Kristalle, die sich ab 90° unter Rotfärbung zersetzen. Beim Stehenlassen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln spaltet VII schon bei Zimmertemperatur langsam Brom ab. Diese Halogenabspaltung geht selbst in festem Zustand, wenn auch langsamer, vor sich. Bei der weiteren Einwirkung von Ar auf VII bildet sich einerseits das Diphenochinon I und zum anderen das 4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1)⁷⁾. Das Diphenochinon I entsteht aber in einem Schritt, wenn man IV im Verhältnis Ar: IV wie 2:1 zur Umsetzung bringt:

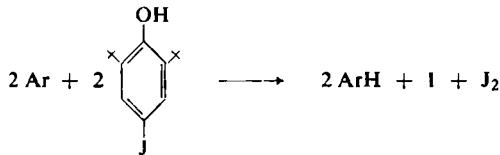


VII

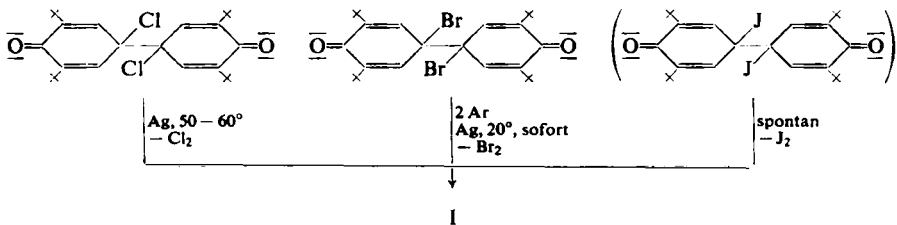


Ob auch hier gleichfalls ein Chinoläther-Radikal-Gleichgewicht vorgelagert ist, läßt sich nicht mehr erkennen, dürfte jedoch aus Analogiegründen nicht unwahrscheinlich sein.

$\gamma\gamma$) mit V: Setzt man V wie unter $\alpha\alpha$) und $\beta\beta$) mit Ar um, so bildet sich unter Abscheidung von elementarem Jod das Diphenochinon I:



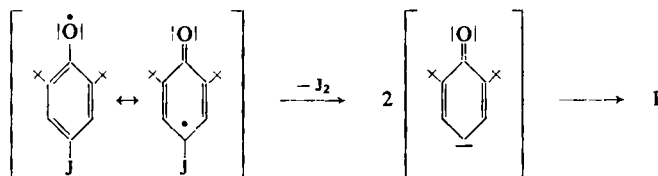
Durch die zunehmende Größe des Halogens wird eine denkbare vorgelagerte Chinolätherbildung immer mehr erschwert. Zugleich begünstigt die leichtere Polarisierbarkeit des Broms und besonders die des Jods die homolytische Abspaltung dieser Halogene, so daß das tetra-tert.-butylierte Bis-[jod-oxo-cyclohexadienyl] nicht mehr stabil ist:



Im letzten Fall könnte man noch einen anderen Reaktionsmechanismus diskutieren, der mit allen Vorbehalten wiedergegeben sei:

⁷⁾ E. MÜLLER, K. LEY und W. KIEDAISCH, Chem. Ber. 87, 1605 [1954].

Aus dem durch die Dehydrierung von V entstehenden instabilen Aroxyl könnte sich Jod unter Hinterlassung eines Methylens abspalten. Zwei dieser Methylene lagern sich dann zum Diphenochinon I zusammen⁸⁾.



An Hand der hier beschriebenen Befunde und der früher aufgefundenen Resultate⁹⁾ läßt sich eine deutliche Abstufung in der Reaktionsweise von Phenolen mit stabilen Aroxylen erkennen. Es lassen sich bis jetzt 3 Gruppen unterscheiden:

- | | |
|---|---|
| 1. stabiles Aroxyl + sterisch nicht oder wenig behindertes Phenol bzw. β -Naphthol | Chinolätherbildung ¹⁾ |
| 2. stabiles Aroxyl + sterisch behindertes Phenol
a) mit <i>p</i> -ständigem Wasserstoff
b) mit <i>p</i> -ständigem Halogen (Cl, Br, J) | Dimerisierung |
| 3. stabiles Aroxyl + sterisch behindertes Phenol mit <i>p</i> -ständigem mesomeriefähigem Rest (OCH ₃ ⁹⁾ , OC ₂ H ₅ ¹⁰⁾ , OCH(CH ₃) ₂ ¹¹⁾ , OC(CH ₃) ₃ ¹²⁾ | Bildung neuer stabiler Radikale (Aroxyle) |

Durch ihre dehydrierenden Eigenschaften einerseits und die Abfangrolle andererseits, die die stabilen Aroxyle für instabile Radikale zeigen, erweisen sich die stabilen Phenoxyle als sehr geeignete Hilfsstoffe zur Aufklärung des Chemismus der Phenoldehydrierung. Die Untersuchungen zeigen weiter, wie stark der Reaktionsablauf der Phenoldehydrierung durch sterische Faktoren beeinflußt wird. Darüber hinaus kommt auch die verschiedene „Reaktivität“ der Halogene deutlich zum Ausdruck. Schließlich spielt auch die Fähigkeit zur Mesomerie bei den *p*-ständigen Resten eine wichtige Rolle.

Unser Dank gilt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, die durch Bereitstellung von Mitteln und Apparaten diese Untersuchungen gefördert haben. Ferner sind wir der DIREKTION DER BAYERWERKE, Leverkusen, insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, für ihre Unterstützung sehr dankbar. Herrn Dr. STROH, Leverkusen, danken wir herzlich für die Überlassung der tert.-butylierten Phenole.

⁸⁾ Bei der Niederschrift dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von der Veröffentlichung von CL. D. COOK und Mitarbb., *J. org. Chemistry* **23**, 755 [1958], in der für die Dehydrierungsprodukte der 3.5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzoessäure und des entsprechenden Aldehyds ebenfalls als Zwischenprodukt ein Methylen formuliert wird. Hier, wie auch in unserem Falle, ist diese Annahme zunächst noch rein spekulativ.

⁹⁾ E. MÜLLER und K. LEY, *Chem. Ber.* **88**, 601 [1955].

¹⁰⁾ CL. D. COOK und Mitarbb., *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2002 [1956].

¹¹⁾ Über dieses Radikal werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

¹²⁾ E. MÜLLER, K. LEY und W. SCHMIDHUBER, *Chem. Ber.* **89** 1738 [1956].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten mit dem Radikal wurden unter Reinststickstoff durchgeführt. Zur Zurückhaltung von Sauerstoff wurde der von F. MEYER und G. RONGE¹³⁾ beschriebene Reinigungsturm benützt. Das benötigte sauerstofffreie Wasser wurde zum Sieden erhitzt und unter Reinststickstoff-Atmosphäre erkalten lassen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Ausbeuten beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf Rohprodukte.

A. Dehydrierung von 2,6-Di-tert.-butyl-phenol²⁾ mit Ar

1. Ar: 2,6-Di-tert.-butyl-phenol = 1 : 1. Zu einer Lösung von 2.61 g Ar in Petroläther fügt man langsam 2.1 g 2,6-Di-tert.-butyl-phenol, gleichfalls in Petroläther gelöst, hinzu. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels von dem entfärbten Reaktionsgemisch hinterbleibende Rückstand wird in wenig Petroläther aufgenommen und über Nacht bei -70° gehalten. Es kristallisiert eine farblose Verbindung aus, die von $140-150^{\circ}$ schmilzt (der angegebene Lit.-Schmp. von $151-152^{\circ}$ wurde in keinem Fall erreicht). Ausbeute: 840 mg = 40 % d. Th. Es muß sich jedoch bei der isolierten Verbindung um das von M. S. KHARASCH und B. S. YOSHI³⁾ beschriebene Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadien-(2,5)-yl]³⁾ handeln, denn beim Erwärmen in Methanol lagert sich die Verbindung, wie die Autoren gleichfalls angeben, in das tetra-tert.-butylierte Dihydroxydiphenyl um. Bei der Einwirkung von Ar auf das Dihydroxydiphenyl sowie auf sein chinolides Tautomeres entsteht in beiden Fällen das Diphenochinon I.

2. Ar: 2,6-Di-tert.-butyl-phenol = 2 : 1. 2.61 g Ar, gelöst in Benzol, werden mit einer $n/10$ benzolischen Lösung von 2,6-Di-tert.-butyl-phenol austitriert. Nach Zugabe von 52 ccm hat die Lösung eine durchsichtige grüne Farbe angenommen. Nach wenigen Min. färbt sich das Reaktionsgemisch wieder blau (Dissoziation des primär gebildeten Chinoläthers). Nach 4 stdg. Schütteln, oder schneller beim Erwärmen auf 40° , verfärbt sich das Reaktionsgemisch über Tiefblau nach Rotbraun. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen braunen, festen Rückstand. Dieser wird mit Methanol digeriert und anschließend aus Aceton umkristallisiert. Man erhält braunrote Nadeln, Diphenochinon I⁶⁾, vom Schmp. $242-244^{\circ}$ (Lit.-Schmp. 246°). Ausb. 850 mg (82 % d. Th.).

Die methanol. Lösung wird zur Trockne eingedampft. Es hinterbleiben gelbliche Kristalle, die nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol farblos werden und mit 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol keine Schmelzpunktsdepression zeigen. Ausb. 2 g (77 % d. Th.).

B. Dehydrierung von Anthron mit Ar zum Dihydro-dianthron

Zu 2.61 g Ar in 100 ccm Benzol gibt man 1.92 g Anthron. Über Nacht hat sich die Lösung entfärbt, und an der Gefäßwand haben sich farblose Kristalle abgeschieden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels digeriert man den krist. Rückstand mit Aceton, Umlösen aus dem gleichen Solvens (digerierter Rückstand und abfiltrierte Substanz) liefert farblose Kristalle, Zers.-P. $250-255^{\circ}$. Ausb. 1.52 g (79 % d. Th.).

Zur sicheren Identifizierung wurde das IR-Spektrum der farblosen Substanz mit auf anderem Wege hergestelltem Dihydro-dianthron¹⁴⁾ verglichen. Beide Spektren sind völlig identisch.

¹³⁾ Angew. Chem. 52, 637 [1939].

¹⁴⁾ O. DIMROTH, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 223 [1901].

C. Dehydrierung von 4-Chlor bzw. Brom bzw. Jod-2.6-di-tert.-butyl-phenol

1. Herstellung der Halogenphenole

a) 4-Chlor-2.6-di-tert.-butyl-phenol (III): 41 g 2.6-Di-tert.-butyl-phenol werden in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und auf -5° abgekühlt. Unter starkem Rühren leitet man unter Feuchtigkeitsausschluß bis zu einer Gewichtszunahme von 7.2 g Chlor ein. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein gelbes Öl, das bald zu einem Kristallbrei erstarrt. Zweimaliges Umlösen aus Äthanol ergibt farblose Nadeln vom Schmp. $72-74^{\circ}$ (Lit.⁷⁾: Schmp. $75-76^{\circ}$). Ausb. 39 g (81 % d. Th.).

b) 4-Brom-2.6-di-tert.-butyl-phenol (IV): 12.4 g 2.6-Di-tert.-butyl-phenol werden in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und auf -10° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren gibt man im Verlauf von 1 Stde. 9.6 g Brom in 100 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu. Das Brom wird unter starker Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen. Am Ende der Reaktion ist die Lösung orange gefärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelblicher, krist. Rückstand, der nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol fast farblose Kristalle vom Schmp. $80-82^{\circ}$ liefert (Lit.⁷⁾: Schmp. $83-83.5^{\circ}$). Ausb. 13.0 g (76 % d. Th.).

$C_{14}H_{21}BrO$ (285.2) Ber. C 58.96 H 7.42 Br 28.02 Gef. C 59.0 H 7.5 Br 28.7

c) 4-Jod-2.6-di-tert.-butyl-phenol (V): 20.6 g 2.6-Di-tert.-butyl-phenol werden in 100 ccm absol. Dioxan gelöst. Dazu fügt man in einem Guß eine Lösung von 16.5 g Jodmanochlorid in 50 ccm absol. Dioxan. Die Lösung färbt sich sofort tief rotbraun. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch bei 0° über Nacht stehen. Dabei kristallisiert bereits ein Teil des Reaktionsproduktes aus. Durch Zugabe von Wasser bringt man den Rest des Umsetzungsproduktes zur Abscheidung. Die breiige Masse wird abfiltriert und zur Entfernung von überschüssigem Jod mit Sulfitleösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man fast farblose Kristalle vom Schmp. $76.5-78.5^{\circ}$. Ausb. 22 g (66 % d. Th.).

$C_{14}H_{21}JO$ (332.2) Ber. C 50.62 H 6.38 J 38.2 Gef. C 50.6 H 6.7 J 37.2

2. Dehydrierung von IV, V und III

a) Mit wäßrig-alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung: 1.0 g IV wird in 50 ccm Äther unter Stickstoff 1 Stde. mit einer Lösung von 10 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 6 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser geschüttelt. Dabei färbt sich die Ätherschicht langsam orangerot. Nach dem Abtrennen des Oxydationsmittels wird die organische Phase mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destilliert man den Äther ab und kristallisiert den braunroten Rückstand aus Aceton um. Man erhält so braunrote Nadeln, die von $242-244^{\circ}$ schmelzen: *Diphenochinon I*⁷⁾. Ausb. 700 mg (97 % d. Th.).

Völlig analog wird V oxydiert. Da sich hier die organische Phase sofort tiefrot färbt, läßt man das Oxydationsmittel nur 5 Min. einwirken. Bei der Aufarbeitung erhält man das *Diphenochinon I* in einer Ausb. von 88 % d. Th.

Schüttelt man eine benzolische Lösung von III unter Stickstoff mit einer alkalischen Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung, so färbt sich das organische Solvens langsam orangerot. Nach mehrtägigem Schütteln trennt man die beiden Phasen. Die benzolische Lösung wird mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Benzol i. Vak. abgezogen und der orangefarbene krist. Rückstand mehrmals aus Aceton umkristallisiert. Man erhält so orangerote Kristalle, die von $150-151^{\circ}$ schmelzen: *Bis-[1-chlor-3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadien-(2.5)-yl]* (VI). Ausb. 80 % d. Th.

$C_{28}H_{40}Cl_2O_2$ (479.5) Ber. C 70.13 H 8.41 Cl 14.77 Gef. C 70.4 H 8.4 Cl 14.3
Mol.-Gew. (nach BECKMANN in Benzol) 495

b) *Mit dem Radikal Ar*

Bis-[1-chlor-3,5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadien-(2,5)-yl] (VI) (*Ar*: III = 1:1): Zu 4.9 g *Ar* in 200 ccm Benzol läßt man unter Stickstoff langsam eine benzolische Lösung von 4.6 g III tropfen. Dabei verfärbt sich die tiefblaue Lösung allmählich nach durchsichtig Grün. Erwärmt man das Reaktionsgemisch, so tritt die blaue Farbe von *Ar* wieder auf (Dissoziation des primär gebildeten Chinoläthers). Nach mehrstündigem Stehenlassen wird das Lösungsmittel abgedunstet und der hinterbleibende Rückstand mit 100 ccm Methanol digeriert. Umkristallisation des methanolunlöslichen Anteiles aus Aceton liefert orangefarbene Kristalle, die von 150–151° schmelzen und mit VI keine Schmelzpunktsdepression ergeben. Ausb. 3.5 g (78 % d. Th.).

Aus der methanol. Lösung läßt sich das 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol zurückgewinnen.

Schüttelt man VI 12 Stdn. bei 50–60° mit molekularem Silber, so bildet sich in sehr guter Ausbeute (88 % d. Th.) das Diphenochinon I.

Bis-[1-brom-3,5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadien-(2,5)-yl] (VII) (*Ar*: IV = 1:1): Zu 2.7 g *Ar* in 100 ccm Petroläther gibt man 2.9 g IV. Dabei erfolgt sofort Verfärbung der tiefblauen Radikallösung nach Gelb. Beim Abdunsten des Petroläthers verbleibt ein fester, gelber Rückstand, der mit 50 ccm auf –60° gekühltem Petroläther digeriert wird. Es bleibt eine gelbe Verbindung ungelöst. Diese bringt man bei Raumtemperatur mit der eben nötigen Menge Dioxan in Lösung und versetzt dann bis zur beginnenden Trübung mit Wasser. Nach 12stdg. Aufbewahren bei 0° erhält man hellorange Kristalle, die sich ab 90° unter Rotfärbung zersetzen. Ausb. 1.5 g (52 % d. Th.).

$C_{28}H_{40}Br_2O_2$ (568.4) Ber. Br 28.1 Gef. Br 27.4

In polaren und unpolaren Lösungsmitteln zersetzt sich VII bei Raumtemperatur unter Bromabspaltung und wandelt sich in das Diphenochinon I um. In festem Zustand ist die Verbindung etwas beständiger. Mit molekularem Silber liefert VII sofort das Diphenochinon I. Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen der großen Zersetzlichkeit von VII nicht durchgeführt werden.

Dehydrierung von IV mit Ar (Ar: IV = 2:1): Zu 2.6 g *Ar* in 100 ccm Äther gibt man 1.45 g IV und läßt das Reaktionsgemisch 12 Stdn. stehen. Dabei verfärbt sich die Lösung langsam nach Rotbraun. Nach Abziehen des Äthers hinterbleibt eine braunrote Kristallmasse, die mehrmals mit Äthanol digeriert wird. Der unlösliche braunrote Rückstand liefert nach dem Umkristallisieren aus Äthanol oder Aceton das *Diphenochinon I* (Schmp. 242 bis 244°). Ausb. 950 mg (90.5 % d. Th.).

Der nach Abziehen des Alkohols hinterbleibende Rückstand gibt sowohl mit molekularem Silber als auch bei der Oxydation mit Bleidioxid in Benzol eine Blaufärbung (Bildung von *Ar*). Dies ist ein Beweis dafür, daß bei der Umsetzung sowohl das 4-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(1) als auch 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol entstanden sind.

Dehydrierung von V mit Ar (Ar: V = 1:1): Zu einer Lösung von 2.6 g *Ar* in absol. Äther fügt man eine äther. Lösung von 3.3 g V. Die blaue Farbe von *Ar* schlägt sofort unter gleichzeitiger Ausscheidung von elementarem Jod nach Rotbraun um. Anschließend wäscht man die äther. Phase mit Natriumsulfidlösung und danach mit Wasser. Der nach Abdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand ist halogenfrei. Nach der üblichen Aufarbeitung (siehe oben) erhält man neben 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol das *Diphenochinon I* in einer Ausb. von 87 % d. Th.