

2.2'-Dimethyl-anemonin (Ib)

a) 2 g *Ib* läßt man in einem offenen Gefäß in diffusem Tageslicht stehen. Nach etwa 40 Stdn. hat sich der Inhalt vollständig zu einer farblosen, glasigen Masse verfestigt. Das Produkt wird im Mörser zerrieben und mehrmals mit Essigester ausgekocht, wobei der größte Teil ungelöst bleibt und höher polymeres *Ib* sein dürfte. Das Filtrat wird weitgehend eingeeignet und mit der gleichen Menge Äther versetzt. Beim Stehenlassen scheiden sich Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzol (1:1) wohlgeformte farblose Blättchen vom Schmp. 135–136° darstellen; Ausb. etwa 50 mg. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Cyclohexan; außerdem ist sie löslich in heißer Natriumcarbonat-Lösung. Mit Legal-Reagenz gibt sie eine dunkelrote Farbreaktion.

$C_{12}H_{12}O_4$ (220.2) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 65.38 H 5.57

b) 0.6 g *Ib* werden gut verschlossen und vor Licht geschützt aufbewahrt. Nach 10 Tagen ist der Gefäßinhalt krist. erstarrt; der größte Teil löst sich in Essigester. Aufarbeitung wie unter a) beschrieben; Schmp. 135–136°, Ausb. 0.3 g (50 % d. Th.).

$C_{12}H_{12}O_4$ (220.2) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 65.58 H 5.29

EUGEN MÜLLER, ANTON SCHICK und KLAUS SCHEFFLER

Über Sauerstoffradikale, XI¹⁾**Das 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butyl-phenoxy(1)**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 27. Oktober 1958)

Darstellung sowie physikalische und chemische Eigenschaften eines neuen stabilen Aroxyls, des 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butyl-phenoxy(1) werden beschrieben. Die 4-ständige Phenylgruppe dieses Aroxyls bedingt, verglichen mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy(1) und ähnlichen Verbindungen, einige Besonderheiten im reaktiven Verhalten dieses freien Radikals.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Bedingungen, die für die Existenz stabiler Aroxyle verantwortlich sind, erschien es uns von Interesse, die tert.-Butylgruppen des „blauen Aroxyls“ sukzessive durch Phenylgruppen zu ersetzen^{*)}. Wir berichten im folgenden über die Synthese und Eigenschaften des 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butyl-phenoxy(1). Von dieser Verbindung wurde schon früher der *g*-Faktor bestimmt²⁾. Vor kurzem haben auch W. R. HATCHARD, R. G. LIPSCOMB und F. W. STACEY³⁾ über Reaktionen mit dem genannten Aroxyl berichtet, ohne aber dabei das Aroxyl in Substanz isoliert und seine Eigenschaften näher charakterisiert zu haben.

^{*)} Diskussionsbemerkung des einen von uns (E. M.) gelegentlich eines Vortrages von Prof. Dr. MECKE in Tübingen am 10. 12. 1954.

¹⁾ X. Mitteil.: E. MÜLLER, K. SCHEFFLER, K. LEY und R. MAYER, Chem. Ber. **91**, 2682 [1958].

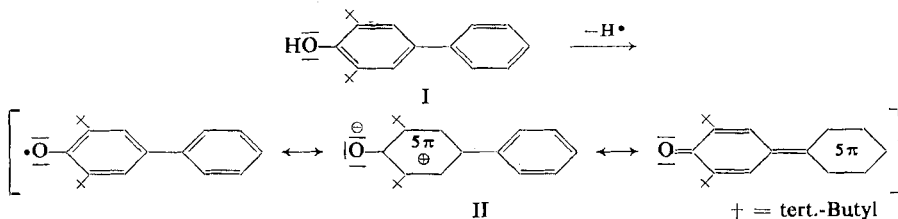
²⁾ J. E. WERTZ, C. F. KOELSCH und J. L. VIVO, J. chem. Physics **23**, 2194 [1955].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 3636 [1958].

DARSTELLUNG DES 4-PHENYL-2,6-DI-TERT.-BUTYL-PHENOXYLS-(I) (II)

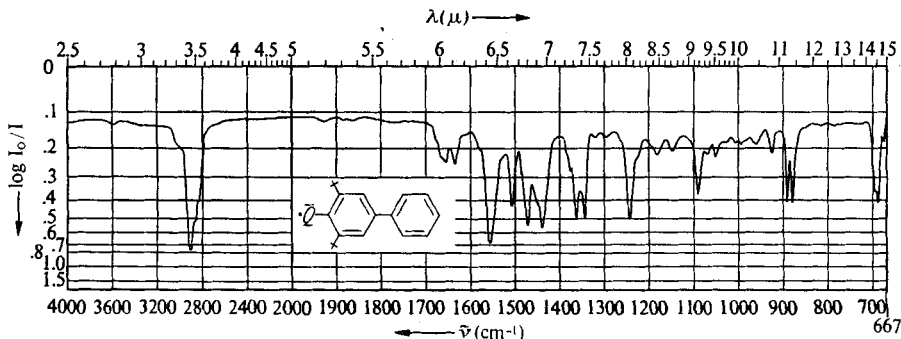
4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol (I) läßt sich durch Alkylierung von *p*-Hydroxybiphenyl mit Isobutylen unter Druck und mit Schwefelsäure als Katalysator nach amer. Patentvorschriften⁴⁾ leicht darstellen. I zeigt in seinem IR-Spektrum die für sterisch gehinderte Phenole charakteristische Bande bei 3570/cm.

Dehydriert man eine benzolische Lösung des Phenols I mit einer wäßrig-alkalischen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III), so färbt sich das organische Solvens augenblicklich braunstichig tief violett. Die Isolierung des festen Stoffes gelingt unter Einhaltung der im Versuchsteil angegebenen Bedingungen. Man erhält eine schwarzviolette kristalline Verbindung (II):



A. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DES RADIKALS II

1. IR-Spektren



Abbild. 1. IR-Spektrum des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyis-(I) (II) in Tetrachlorkohlenstoff

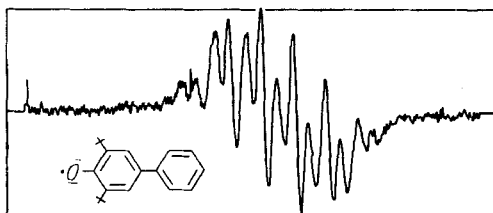
Im IR-Spektrum des in Substanz isolierten Radikals II findet sich keine Hydroxybande, auch die chinolide Doppelbande tritt bemerkenswerterweise nur andeutungsweise auf. Dagegen ist die für Aroxyle offenbar charakteristische Bande bei 1560/cm sehr ausgeprägt. Untersucht man Proben von II, die einige Tage unter Stickstoff aufbewahrt wurden, so findet man die für sterisch gehinderte Phenole charakteristische Bande bei 3570/cm. Bei der Selbstzersetzung des freien Radikales tritt demnach als eines der Zersetzungsprodukte ein sterisch gehindertes Phenol auf.

⁴⁾ Amer. Pat. 2181823 v. 28. 11. 1939, Erf. D. R. STEVENS und J. E. NICKELS; C. A. 34, 1994⁹ [1940]; Amer. Pat. 2248827 v. 8. 7. 1940, Erf. D. R. STEVENS und W. A. GRUSE; C. A. 35, 7176⁸ [1941].

2. Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität

Zur magnetischen Messung nach der Gouyschen Methode gelangten zwei Proben des festen Radikals II, die aus verschiedenen Ansätzen gewonnen wurden, sowie eine 10,4-proz. benzolische Lösung einer dieser Proben. Zur Isolierung der ersten Probe waren 25 Stdn. erforderlich. Die magnetische Messung ergab einen Paramagnetismus, der einem Radikalgehalt von 87% entspricht. Eine aus dieser Probe hergestellte 10,4-proz. benzolische Lösung zeigt einen Radikalgehalt von 88%, d. h. also, man findet im festen Stoff und in der Lösung innerhalb der Fehlergrenze den gleichen Radikalgehalt. Daraus könnte man schließen, daß keine Gleichgewichte der Art $2 \text{ Radikal} \rightleftharpoons \text{Dimeres}$ vorliegen, sondern daß die empfindliche Substanz sich relativ rasch bei der zeitraubenden Herstellung zu zersetzen beginnt. Dafür spricht auch, daß die magnetische Messung einer 48 Stdn. alten Probe nur noch 78% Gehalt an freiem Radikal aufweist. Als Ergebnis der magnetischen Messungen kann man feststellen, daß II im festen sowie im gelösten Zustand weitgehend ein freies Radikal ist, wenngleich seine Unbeständigkeit die Gewinnung von Präparaten mit noch höherem Radikalgehalt sehr erschwert.

3. EPR-Messungen



Abbild. 2. EPR-Spektrum des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1) (II)

Im EPR-Spektrum benzolischer Lösungen des Radikals II treten mindestens 13 Linien auf. Aus der Tatsache, daß überhaupt Linien auftreten, läßt sich zunächst einwandfrei und in Übereinstimmung mit der magnetischen Messung schließen, daß wirklich ein freies Radikal vorliegt. Ferner zeigt die starke Aufspaltung der Resonanzabsorption von II, daß das Radikalelektron auch eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Protonen des *p*-ständigen Phenylkerns besitzen muß (vgl. dazu das EPR-Spektrum des Triphenylmethyls⁵⁾). Für die Stabilität des 4-Phenyl-2,6-di-tert.-butylphenoxy-(1) sind daher auch mesomere Formen unter Einbeziehung der 4-ständigen Phenylgruppe mit verantwortlich. Die Bestimmung des *g*-Faktors von II steht in bester Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur (gef. 2.0043 ± 0.0005 , Lit.²⁾: 2.0043).

B. CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON II

1. Reduktion von II mit NaJ/Eisessig: Phenolbildung

Lösungen des Radikals II setzen aus NaJ/Eisessig-Lösungen sofort Jod frei. Bei der in üblicher Weise⁶⁾ sofort nach der Oxydation durchgeführten jodometrischen

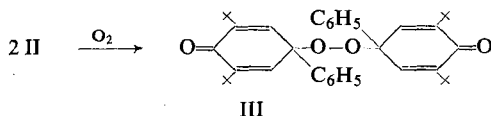
⁵⁾ H. S. JARRETT und G. J. SLOAN, J. chem. Physics **22**, 1783 [1954].

⁶⁾ Vgl. E. MÜLLER und K. LEY, I. Mitteil.: Über Sauerstoffradikale, Chem. Ber. **87**, 922 [1954].

Titration erhält man eine Jodausscheidung, die auf einen Radikalgehalt von 96–98% hinweist. Titriert man jedoch Proben des zunächst in fester Form isolierten Radikals II, so erhält man wesentlich geringere Werte, je nach der Dauer der zur Isolierung benötigten Zeit. Die Werte liegen dann zwischen 78 und 88% Radikalgehalt. Als einzig faßbares Reaktionsprodukt wurde die der ausgeschiedenen Menge Jod äquivalente Menge Phenol I praktisch quantitativ zurückgewonnen.

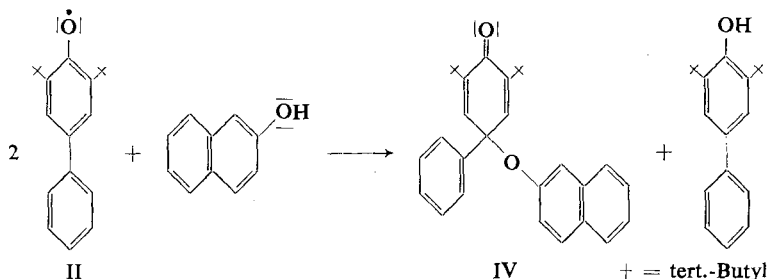
2. Verhalten von II gegen Sauerstoff: Peroxydbildung

Das Radikal II ist sowohl in festem Zustand als auch in benzolischer Lösung luftempfindlich. Feste Proben von II nehmen an der Luft im Laufe von mehreren Tagen eine hellgelbe Farbe an. Allerdings ist II bei weitem nicht so luftempfindlich wie das „blaue Aroxyl“. Unter vergleichbaren Bedingungen wird eine benzolische Lösung von II beim Durchsaugen von Luft innerhalb von 8 Stdn. entfärbt, während die Lösung des „blauen Aroxyls“ schon nach 30 Min. entfärbt ist. Aus den oxydierten Lösungen läßt sich eine fast farblose Substanz isolieren. Sie setzt aus NaJ/Eisessig momentan Jod in Freiheit. Die analytischen Werte, die Mol.-Gewichtsbestimmung und das IR-Spektrum (chinolide Doppelbande bei 1655 und 1635/cm) stehen mit der angenommenen Konstitution als Bis-[1-phenyl-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)]-1-peroxyd (III), in Übereinstimmung.



3. Umsetzung des Radikals II mit β -Naphthol: Chinolätherbildung

In Analogie zu früheren Versuchen⁷⁾ reagieren Lösungen des neuen Radikals II mit Phenolen unter Entfärbung. Wir haben die Umsetzung von II mit β -Naphthol näher untersucht. Man erhält unter den im Versuchsteil näher beschriebenen Bedingungen den erwarteten Chinoläther IV, dessen Bildung man wie folgt formulieren kann:



In Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution zeigt das IR-Spektrum der Verbindung IV bei 1668/cm eine starke Bande, die auf die Carbonylgruppe bzw. das chinolide System zurückzuführen ist. Daneben erscheinen bei 980 und 1250/cm zwei für aromatische Äther charakteristische Banden.

⁷⁾ Vgl. VIII. Mittel.: E. MÜLLER, K. LEY und G. SCHLECHTE, Chem. Ber. 90, 2660 [1957].

Eine 10^{-3} molare benzolische Lösung von IV weist im EPR-Spektrum die gleiche Aufspaltung wie das Radikal II auf. Das Auftreten des zweiten Dissoziationsproduktes, des instabilen β -Naphthoxyls, kann im EPR-Spektrum nicht festgestellt werden. Auf Grund der Meßergebnisse der paramagnetischen Elektronenresonanzabsorption kann man also schließen, daß in unpolaren Lösungsmitteln der Chinoläther IV in geringem Umfange in Aroxyle dissoziiert.

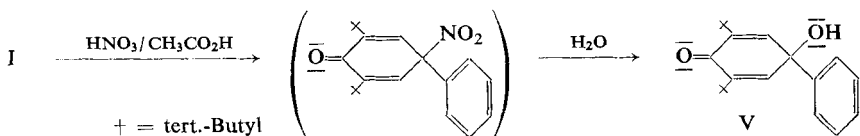
4. Umsetzung des Radikals II mit Brom

Versetzt man eine frisch hergestellte benzolische Lösung des Radikals II unter Stickstoff mit einer benzolischen Bromlösung, so hellt sich die Radikalfarbe auf und geht schließlich in ein klares Orangegelb über. Beim Aufarbeiten der Lösung erhält man ein braunrotes Öl, das noch nach Brom riecht und nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Daß in dem braunroten Öl ein chinolides Bromderivat des Phenoxyls II enthalten ist, läßt sich auf folgende Weise zeigen⁸⁾: Schüttelt man eine in Benzol gelöste Probe dieses Öls mit Silberpulver, so tritt sofort die für das Radikal II charakteristische Färbung auf. Daneben muß auch das Phenol I vorhanden sein, da beim Schütteln mit methanolischer Kalilauge als Folge einer Komproportionsierungsreaktion zwischen dem chinoliden Bromid und dem Natriumsalz von I ebenfalls die Radikalfarbe auftritt. Daß das Gemisch noch ein weiteres Phenol enthält, zeigt das IR-Spektrum. Neben der Bande bei 3570/cm (sterisch stark behinderte OH-Gruppe) und der chinoliden Doppelbande bei 1660 bzw. 1640/cm findet sich eine zweite OH-Bande bei 3450/cm (sterisch weniger behindertes Phenol; wahrscheinlich 6-Brom-2-tert.-butyl-4-phenyl-phenol). Zum weiteren indirekten Beweis für die Existenz eines chinoliden Derivates führten wir unter den im Versuchsteil näher beschriebenen Bedingungen eine alkalische Verseifung durch, wobei sich eine Verbindung isolieren läßt, die mit dem auf anderem Wege dargestellten Chinol V identisch ist.

C. CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON I

1. 4-Hydroxy-4-phenyl-2,6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(1) (V): Chinolbildung

Beim Versuch, das Phenol I unter gleichen Bedingungen wie das 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol⁹⁾ in ein chinolides Nitroderivat überzuführen, erhielten wir ein rotes Öl, aus dem nach entsprechender Aufarbeitung eine in farblosen Nadeln kristallisierende Substanz isoliert werden konnte. Nach den analytischen Befunden wie auch dem IR-Spektrum (Hydroxybande bei 3550/cm sowie chinolide Doppelbande bei 1660 bzw. 1640/cm) kommt dieser Verbindung die Struktur eines Chinols zu. Wir nehmen an, daß primär durch das Nitrierungsgemisch eine 4-Nitro-cyclohexadienon-Verbindung entsteht, die aber außerordentlich hydrolyse-empfindlich ist und dabei in das Chinol V übergeht:

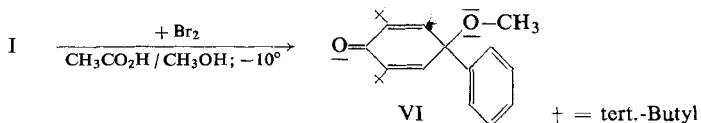


⁸⁾ Vgl. hierzu II. Mittel.: E. MÜLLER, K. LEY und W. KIEDAISCH, Chem. Ber. 87, 1560 [1954].

⁹⁾ CL. D. COOK und R. C. WOODWORTH, J. Amer. chem. Soc. 75, 6242 [1953].

2. 4-Methoxy-4-phenyl-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (VI):
Chinolmethylätherbildung

Versucht man das Phenol I in einem Eisessig/Methanol-Gemisch zu bromieren, so erhält man bei der Aufarbeitung eine halogenfreie, farblose Substanz, die auf Grund ihres analytischen Verhaltens und ihres IR-Spektrums (chinolide Doppelbande bei 1653 bzw. 1630/cm sowie die für aliphatische Äther charakteristische Bande bei 1066/cm) die Konstitution eines Chinoläthers besitzen muß. Im Gegensatz zu Bromierungsversuchen am 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol, die unter den gleichen Versuchsbedingungen zum chinoliden Bromid führen⁸⁾, erhält man kein chinolides Bromprodukt (praktisch nur Spuren), sondern im wesentlichen als Methanolyseprodukt beim Arbeiten in Methanol die Substanz VI.



In den beiden letztgenannten Reaktionen, also bei dem Versuch der Herstellung einer 4-Nitro- bzw. einer 4-Brom-Verbindung erhält man im ersten Falle das Chinol V, im zweiten den Chinolmethyläther VI. Wir hatten bereits vor einiger Zeit⁸⁾ die Bildung eines chinoliden Bromids bei der Bromierung des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenols als elektrophile Substitutionsreaktion gedeutet. Im Falle des 4-phenyl-substituierten Phenols I bewirkt der elektronensaugende Effekt der Phenylgruppe eine Positivierung am C-Atom 4, was eine Erschwerung der elektrophilen Substitution zur Folge hat. Ist jedoch diese Substitution einmal erfolgt, so sind gewisse nucleophile Austauschreaktionen erleichtert, was, wie die genannten Versuche zeigen, in der leichten Hydrolysierbarkeit der 4-Nitro- bzw. 4-Brom-cyclohexadienon-Verbindungen zum Ausdruck kommt.

D. KONSTITUTION, STABILITÄT UND REAKTIVITÄT VON II

Die EPR-Messung zeigt sehr eindrucksvoll, daß der *p*-ständige Phenylsubstituent in die Mesomerie des gesamten Sauerstoffradikals mit einbezogen wird. Aus Betrachtungen am Kalottenmodell wird verständlich, daß eine Substitution am C-Atom 4 des zentralen Kerns nur unter Verdrehung des 4-ständigen Phenylkerns aus der für die Mesomerie mit dem zentralen Kern erforderlichen Ebene möglich ist, also unter Bedingungen, welche die Mesomeriebeziehung beider Phenylkerne abschwächen. Mit dieser bei II durch Substitutionen am C-Atom 4 bewirkten Minderung der Mesomerie läßt sich die im Vergleich zum „blauen Aroxyl“ beträchtlich größere Stabilität gegen Sauerstoff und ebenso die besondere Stabilität des von DIMROTH¹⁰⁾ hergestellten 2.4.6-Triphenyl-phenoxy gegen Sauerstoff (keine Neigung zur Peroxydbildung!) erklären.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE, insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen a. Rh., insbesondere Herrn Dir. Prof. Dr. WURSTER und Herrn Dir. Dr. STEINHOFER, sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet.

¹⁰⁾ K. DIMROTH, F. KALK und G. NEUBAUER, Chem. Ber. 90, 2058 [1957].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten mit dem Radikal II wurden unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Zur Zurückhaltung von Sauerstoff hat wiederum der von F. MEYER¹¹⁾ beschriebene Reinigungsturm gute Dienste geleistet. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf Rohprodukte.

1. 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol (I)

Die Darstellung des Phenols I erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften amerikanischer Patente⁴⁾. Die Substanz schmilzt bei 101–102°¹²⁾.

2. 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butyl-phenoxy-(1) (II)

a) *Darstellung von II*: In einem Tropftrichter mit seitlichem Stickstoffanschluß werden 1.41 g (0.005 Mol) 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol (I) in 50 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst. Man fügt dazu eine Lösung von 7.5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 8.5 g Kaliumhydroxyd in 75 ccm sauerstofffreiem Wasser und schüttelt 20 Min. Dabei färbt sich die benzol. Schicht braunstichig dunkelviolett. Die beiden Schichten werden getrennt und die benzol. Lösung solange mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen, bis die wäßr. Phase völlig farblos ist und neutral reagiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete benzol. Lösung wird in ein mit Stickstoff gefülltes Doppel-Schlenk-Rohr übergeführt, das man i. Vak. abschmilzt. Durch Kühlen (–80°) des einen Schenkels und gelindes Erwärmen des anderen (25–30°) wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die letzten Benzolreste werden i. Hochvak. entfernt. Es hinterbleiben schwarz-violette Kristalle, die unter Zers. von 68–72° schmelzen.

C₂₀H₂₅O (281.4) Ber. C 85.36 H 8.95 Gef. C 85.12 H 9.12

b) Magnetische Messungen bei 293° K:

Probe	Dauer der Isolierung (Stdn.)	$\chi_{\text{Mol}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol dia}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol dia}} \times 10^{6*}$	$\chi_{\text{Mol para}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Mol para}} \times 10^6$	Radikal-gehalt in %
		gef.	n. Pascal ber.	gef.	gef.	ber.	
fest	25	910	–204	–191	1114	1280	87
fest	48	797	–204	–191	1001	1280	78
10.4-proz. benzol. Lösung	25	918	–204	–191	1122	1280	88

*) Diamagnet. Suszeptibilität von I minus dem Inkrement für ein H-Atom.

c) *Umsetzung von II mit Sauerstoff zu Bis-[1-phenyl-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)]-1-peroxyd (III)*: 2.11 g (0.0075 Mol) des Phenols I werden in 75 ccm Benzol gelöst, und, wie bereits beschrieben, zum Radikal II oxydiert. Nach Abtrennen der wäßr. Phase und Trocknen mit Natriumsulfat saugt man unter Außenkühlung mit Eiswasser trockene Luft durch die Radikallösung. Dabei verfärbt sich die dunkelviolette Lösung nach Gelb. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der hinterbleibende schmierige Rückstand ergibt beim Anreiben mit Methanol 1.85 g schwach gelbliche Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton fast farblos sind und unter Zers. von 140–141° schmelzen. Ausb. 1.85 g (83% d. Th.).

C₄₀H₅₀O₄ (594.8) Ber. C 80.77 H 8.47

Gef. C 80.65 H 8.61 Mol.-Gew. 563 (nach RAST in Camphen)

¹¹⁾ F. MEYER und G. RONGE, Angew. Chem. 52, 637 [1939].

¹²⁾ Vgl. dazu G. H. STILLSON, D. W. SAWYER und C. K. HUNT, J. Amer. chem. Soc. 67, 303 [1945].

d) *Umsetzung von II mit β -Naphthol zu 4- $[\beta$ -Naphthoxy]-4-phenyl-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (IV)*: 1.41 g (0.005 Mol) Phenol I in 50 ccm Benzol werden in der bereits beschriebenen Weise zum Radikal II oxydiert. Nach Abtrennen der wäßr. Phase wird die benzol. Radikallösung mit einer 0.1 n Lösung von β -Naphthol in Benzol bis zum Farbumschlag nach Gelb titriert. Dabei werden 24.6 ccm der β -Naphthollösung verbraucht. Die resultierende gelbe Reaktionslösung wird wieder mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung oxydiert und die dabei entstehende tief violette Radikallösung nach Abtrennen der wäßrigen Schicht erneut bis zum Farbumschlag titriert. Der Verbrauch an β -Naphthollösung beträgt dabei 12.1 ccm. Die beschriebene Operation wird nochmals wiederholt, wobei weitere 5.8 ccm β -Naphthollösung verbraucht werden.

Verbrauch an β -Naphthollösung in ccm: Ber. 25; 12.5; 6.25 Gef. 24.6; 12.1; 5.8.

Die nach Abziehen des Benzols i. Vak. hinterbleibende Schmiere wird in Petroläther (Sdp. 40°) unter Erwärmen gelöst. Nach mehreren Tagen scheiden sich gelbe Kristalle aus, die nach 2 maligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 100–101° (Zers.) schmelzen. Ausb. 1.5 g (83% d. Th.).

$C_{30}H_{32}O_2$ (424.4) Ber. C 84.89 H 7.60

Gef. C 84.73 H 7.66 Mol.-Gew. 392 (nach RAST in Camphen)

e) *Umsetzung von II mit Brom: Darstellung von 4-Hydroxy-4-phenyl-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (V)*: 1.41 g (0.005 Mol) Phenol I werden in 50 ccm Benzol gelöst und, wie beschrieben, zum Radikal II oxydiert. Die Radikallösung wird unter kräftigem Schütteln bis zum Verschwinden der Radikalfarbe mit einer verd. benzol. Bromlösung versetzt. Gegen Ende der Reaktion ist die Lösung orangegelb. Nach Abziehen des Benzols i. Vak. hinterbleibt ein braunrotes Öl, welches in Tetrahydrofuran gelöst wird. Beim Versetzen dieser Lösung mit wenig 2 n NaOH bilden sich 2 Schichten. Das bei dieser Umsetzung entstandene Radikal II färbt dabei die obere Schicht tief violett. Man kocht $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß, wobei eine Homogenisierung beider Phasen eintritt und die Radikalfarbe nach Braunrot umschlägt. Beim Abkühlen trennt sich die Lösung wieder in 2 Schichten. Die untere, wäßrig-alkalische Schicht wird abgetrennt und die obere, braunrote Tetrahydrofuran-Schicht i. Vak. eingengt. Dabei scheiden sich braune Schmierabfälle ab, die nach dem Digerieren mit Methanol in Petroläther gelöst werden. Nach längerem Aufbewahren fallen grobe, farblose Kristalle aus, die nach 2 maligem Umkristallisieren aus Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 137–138° darstellen und mit der aus den Nitrierungsprodukten von I isolierten Verbindung vom Schmp. 137–138° keine Depression ergeben. Ausb. 630 mg (42.3% d. Th.).

3. *Umsetzung von I mit konz. Salpetersäure: Bildung von 4-Hydroxy-4-phenyl-2.6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (V)*

0.71 g (0.0025 Mol) Phenol I werden in 7.5 ccm Eisessig gelöst. Unter Schütteln und Kühlung mit Wasser läßt man 0.7 g konz. Salpetersäure zutropfen. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot und scheidet auf Zusatz von Wasser ein rotes Öl ab. Dieses wird in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther i. Vak. abgezogen, wobei eine rotbraune Schmiere hinterbleibt. Diese wird in Petroläther gelöst. Nach einiger Zeit scheiden sich rote Kristalle und gelbliche Nadeln ab, die durch Auslesen voneinander getrennt werden. Die gelblichen Nadeln werden zur Entfernung anhaftender Spuren der roten Verbindung mit Petroläther digeriert und anschließend 2 mal aus Petroläther umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 137–138°. Ausb. 70 mg (9.3% d. Th.).

$C_{20}H_{26}O_2$ (298.4) Ber. C 80.50 H 8.78

Gef. C 80.56 H 8.88 Mol.-Gew. 315 (nach RAST in Camphen)

4. Umsetzung von I mit Brom in Eisessig/Methanol:

Darstellung von 4-Methoxy-4-phenyl-2,6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(1) (VI)

1.41 g (0.005 Mol) Phenol I werden in einem Gemisch von 20 ccm Eisessig und 20 ccm Methanol gelöst. Die Lösung wird in einer Eis/Kochsalz-Mischung auf -10° gekühlt und unter kräftigem Schütteln tropfenweise mit 1 g Brom versetzt. Die Tropfgeschwindigkeit wird so reguliert, daß die Innentemperatur nicht über -5° ansteigt. Auf Zugabe von Wasser zu der gelben Lösung scheidet sich ein gelbes Öl ab, das nach mehreren Std. im Eisschrank krist. erstarrt. Die braungelben Kristalle werden abgesaugt und aus niedrigsiedendem Petroläther umkristallisiert.

Dabei scheiden sich 2 Verbindungen ab, eine gelbliche und eine farblose, die, nachdem die üblichen Trennungsvorfahren nicht zum Ziele führten, durch Auslesen getrennt wurden. Die farblose Substanz wurde als *Phenol I* identifiziert. Die gelblichen Kristalle (VI) sind, nach 3 maligem Umkristallisieren aus Petroläther, ebenfalls farblos und schmelzen bei $70-72^{\circ}$. Ausb. 650 mg (42% d. Th.).

$C_{21}H_{28}O_2$ (312.4) Ber. C 80.73 H 9.03

Gef. C 80.75 H 8.95 Mol.-Gew. 298 (nach RAST in Camphen)

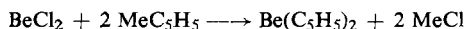
ERNST OTTO FISCHER und HERMANN P. HOFMANN

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXV¹⁾**Di-cyclopentadienyl-beryllium**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 28. Oktober 1958)

Durch Umsetzung von Alkalicyclopentadienyl mit Berylliumchlorid in Di-äthyläther oder Benzol gemäß



wurde leichtflüchtiges, farbloses $Be(C_5H_5)_2$ erhalten. Die Darstellung in Tetrahydrofuran gelingt nicht. Die monomer lösliche, extrem hydrolysenempfindliche Verbindung weist im Gegensatz zu $Mg(C_5H_5)_2$ ein Dipolmoment auf.

Für die bis heute bekannten ungeladenen Metall-di-cyclopentadienyle des Typs $Me(C_5H_5)_2$ steht bei den Übergangselementen V, Cr, Fe, Co, Ni, Ru und Os eine dipollose, streng symmetrische Molekelgestalt, wie sie als „Doppelkegel“ bzw. „sandwich“-Struktur zuerst am $Fe(C_5H_5)_2$ erkannt wurde, fest. Für $Mn(C_5H_5)_2$ ist sie gleichfalls äußerst wahrscheinlich²⁾. Überraschenderweise fand sich auch für das im Gegensatz zu den vorgenannten kovalenten Metallorganyle im wesentlichen ionogen auf-

1) XXIV. Mittel.: E. O. FISCHER, K. ÖFFLE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN und W. SEMMLINGER, Chem. Ber. 91, 2763 [1958].

2) E. WEISS und E. O. FISCHER, Z. Naturforsch. 10b, 58 [1955].