

ADOLF HUBELE, HARALD SUHR und ULRICH HEILMANN

Über Sauerstoffradikale, XXIII<sup>1)</sup>**Zerfall instabiler Aroxye**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

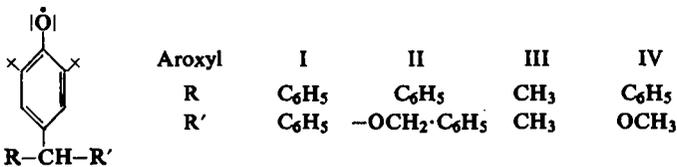
(Eingegangen am 7. August 1961)

Kinetik und Reaktionsprodukte des Zerfalls instabiler, *p*-substituierter Aroxye werden UV-spektroskopisch untersucht.

Durch Dehydrierung von 2.6-Di-*tert*-butyl-phenolen mit sekundärem Rest in 4-Stellung entstehen kurzlebige Aroxye, die sich nach C. D. COOK und B. E. NORCROSS<sup>2)</sup> in einer Reaktion 2. Ordnung zum Chinonmethid und Ausgangsphenol disproportionieren sollen. Die Frage, ob Chinonmethid nur durch Disproportionierung entsteht oder inwieweit Simultan- oder Folgereaktionen stattfinden, mußten jene Autoren nach der Art ihrer Untersuchungsmethode jedoch offen lassen. Im Zusammenhang mit Arbeiten über instabile Aroxye<sup>3)</sup> griffen wir das Problem erneut auf und versuchten, es auf optischem Wege zu lösen.

## 1. VERSUCHSANORDNUNG

Folgende Aroxye wurden untersucht :



Zweckmäßig nimmt man zunächst die UV-Spektren der in Cyclohexan gelösten Phenole und Chinonmethide über einen größeren Wellenlängenbereich auf und ermittelt die molaren Extinktionskoeffizienten. Zu den Aroxyen gelangt man in üblicher Weise durch Schütteln der phenolischen Cyclohexanlösungen mit wäßrig-alkalischem Kaliumhexacyanoferrat(III) unter Stickstoff. Durch kurzzeitiges Dehydrieren (15 Sek.) und rasches Überführen der Radikallösungen in die Meßzelle können maximale Aroxylaussbeuten erzielt, die Ausgangskonzentration der durch Radikalzerfall gebildeten Produkte auf ein Mindestmaß beschränkt und damit der Reaktionsablauf durch Aufnahme der UV-Spektren innerhalb kurzer Zeitabstände am besten verfolgt werden. Aus der zeitlichen Änderung der Extinktionswerte gelangt man dann zur Kinetik der Reaktion. Verläuft der Radikalzerfall unter Bildung von Chinonmethid und Ausgangsphenol eindeutig, so kann aus der Intensität der Chinonmethidbande nach beendeter Reaktion auf die Ausgangskonzentration an Aroxy und auf die Ausbeute bei der Dehydrierung des Phenols zurückgeschlossen werden. Nicht dehydriertes oder

<sup>1)</sup> XXII. Mittell.: E. MÜLLER, A. RIEKER und K. SCHEFFLER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. **81**, 1176 [1959].

<sup>3)</sup> XX. Mittell.: E. MÜLLER, R. MAYER, U. HEILMANN und K. SCHEFFLER, Liebigs Ann. Chem. **645**, 66 [1961].

durch Disproportionierung entstehendes Phenol stört die Auswertung nicht, da es in den fraglichen Wellenlängenbereichen nicht oder nur schwach absorbiert. Wird das Abklingen der Radikalabsorption zeitlich verfolgt und durch Extrapolation auf  $t = 0$  im geringen Umfang eingetretener Radikalzerfall berücksichtigt, so läßt sich aus der Konzentration und der Absorption des Aroxyls zu Beginn der Reaktion seine molare Extinktion berechnen.

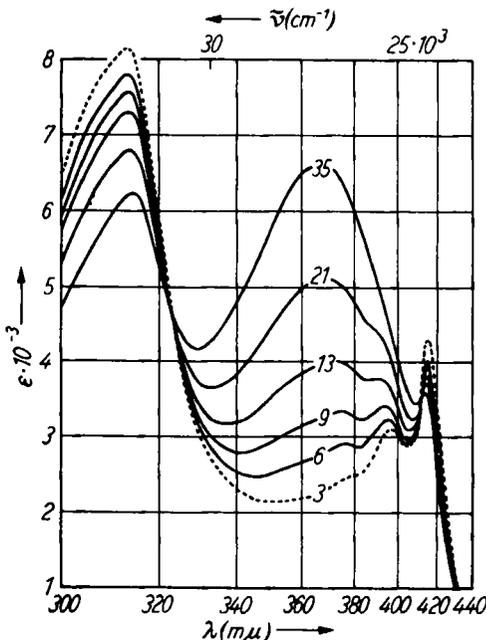
In allen untersuchten Fällen zeigen die Spektren der Radikallösungen wenige Sekunden nach ihrer Bereitung keine oder fast keine Absorption im Bereich der Chinonmethidbande.

## 2. VERSUCHSERGEBNISSE

### a) Zerfall von I

Das zeitliche Abklingen der vier Radikalbanden und das Auftreten der beiden Chinonmethidbanden erfolgt mit gleicher Geschwindigkeit, die Disproportionierung von I verläuft also besonders übersichtlich. Außerdem sprechen insgesamt drei isobestische Punkte für die Einheitlichkeit der Reaktion.

Ein Ausschnitt aus den Spektren, welcher das Anwachsen der Chinonmethidbande bei  $368 \text{ m}\mu$  und die gleichzeitige Abnahme der Radikalbanden bei  $413$  und  $314 \text{ m}\mu$  zeigt, soll den Reaktionsablauf verdeutlichen.



Abbild. 1  
Ausschnitt aus den  
UV-Spektren beim  
Zerfall von I in  
 $1.1 \times 10^{-4} \text{ m}$   
Cyclohexanlösung  
nach 3–35 Min.

Wird die Abnahme der beiden Radikalbanden bei  $413$  und  $630 \text{ m}\mu$  bzw. die Zunahme der Chinonmethidbande bei  $369 \text{ m}\mu$  zeitlich verfolgt, so läßt sich für die Disproportionierungsreaktion eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung ( $\lambda 369$ :  $k_{25} = 2$ ;  $\lambda 630$ :  $k_{25} = 2.2 \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ ) errechnen. Die Radikalausbeute bei der Dehydrierung  $10^{-4} \text{ m}$  Lösungen ergibt sich aus den Endkonzentrationen an Chinonmethid bei mehreren Versuchen zu 78–95%.

### b) Zerfall von II

Das Aroxyl II absorbiert im Bereich der starken Chinonmethidbande bei 352 m $\mu$  etwa 33mal schwächer als das Chinonmethid. Frischbereitete Lösungen von II enthalten innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethodik kein Chinonmethid. Erst mit der Zeit wächst die Chinonmethidbande unter gleichzeitigem Verschwinden der benachbarten Radikalbande bei 412 m $\mu$  an.

Wie mehrere Aufnahmen von UV-Spektren über einen größeren Spektralbereich zeigen, verläuft die Disproportionierungsreaktion eindeutig. Der zeitliche Verlauf der Reaktion läßt sich aus der Zunahme der Chinonmethidbande besser verfolgen als aus der Abnahme der schwachen Radikalbande bei 630 m $\mu$ . Aus der Chinonmethidkonzentration zu verschiedenen Zeitpunkten läßt sich die Radikalkonzentration und somit die Geschwindigkeit der Reaktion errechnen. Sie ist 2. Ordnung und liefert  $k_{25} = 0.7 \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Die Ausbeuten bei der Dehydrierung  $5 \times 10^{-4} m$  Lösungen liegen zwischen 40 und 50%.

### c) Zerfall von III

In etwa  $10^{-2} m$  Lösungen disproportioniert III ebenso wie das Aroxyl I und II in Phenol und Chinonmethid. Das zeitliche Abklingen der schwachen Radikalbande bei 630 m $\mu$  gibt  $k_{25} = 4.2 \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; in guter Übereinstimmung mit der Literatur<sup>2)</sup> ( $k_{25} = 3.82 \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  bei 630 m $\mu$ ). In verdünnteren Lösungen läßt sich die Kinetik besser mit der stärkeren Radikalbande bei 408 m $\mu$  verfolgen, wobei ein Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung gefunden wird ( $c_{\text{III}} = 2.8 \times 10^{-2} - 0.2 \times 10^{-2} m$  gibt  $k_{25} = 4.2 - 12.5 \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

Beim Zerfall von III in  $10^{-4} m$  Lösung nehmen die Radikalbanden bei 408, 386 und 270 m $\mu$  ab, im Bereich der Chinonmethidbande bei 317 m $\mu$  fällt die Absorption aber ebenfalls, obgleich das Chinonmethid dort 4mal stärker absorbiert als das Radikal. Die geringe Chinonmethidzunahme gibt sich nur zwischen den isosbestischen Punkten bei 354 und 320 m $\mu$  zu erkennen. Bei kleineren Wellenlängen hingegen wächst die Absorption wesentlich stärker an als beim Zerfall des Aroxyls bei höherer Konzentration (Abbild. 2).

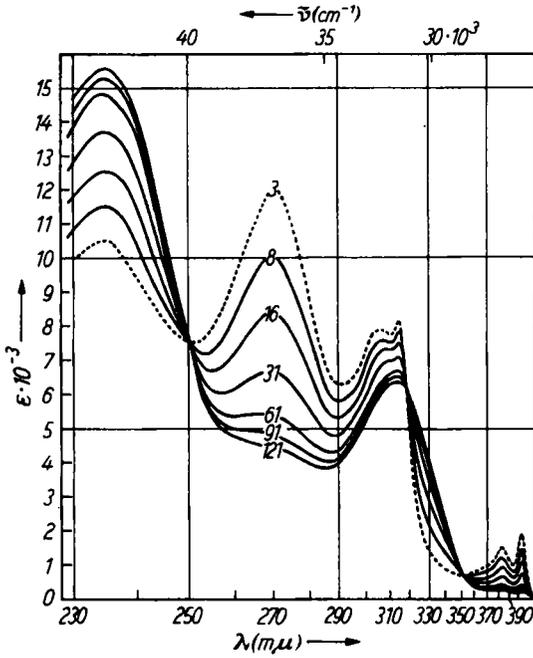
In  $10^{-3} m$  Lösungen werden mittlere Verhältnisse angetroffen. So wächst die Chinonmethidbande bei 317 m $\mu$  langsam an, insgesamt aber schwächer als bei höheren Konzentrationen. Unterschiede der Spektren nach beendeter Reaktion verdeutlicht die Konzentrationsabhängigkeit des Radikalzerfalls ebenfalls (Abbild. 3).

2,6-Di-tert.-butyl-4-isopropyl-phenoxyl (III) disproportioniert also nur in konzentrierten Lösungen in Chinonmethid und Phenol. Bei stärkerer Verdünnung zerfällt es in ein bei 235 m $\mu$  stark absorbierendes Reaktionsprodukt nicht sicher bekannter Konstitution, möglicherweise in ein  $\alpha$ -Methyl-*p*-hydroxy-styrol-Derivat.

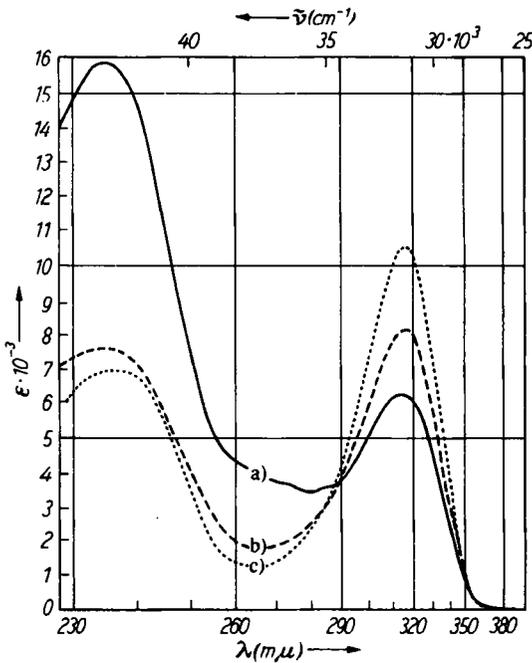
### d) Zerfall von IV

Das Aroxyl IV zerfällt nach den kinetischen Messungen an der Aroxylbande bei 625 m $\mu$  nicht nach einer Reaktion 2., sondern 1. Ordnung mit  $k_{25} = 3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ . Außerdem verschwindet nach einiger Zeit der isosbestische Punkt bei 296 m $\mu$  und die Chinonmethidabsorption nimmt gegen Ende der Reaktion in diesem Bereich etwas ab, was nur durch eine Sekundärreaktion des Chinonmethids erklärt werden kann.

Sonst verläuft der Zerfall des Aroxyls nach der zeitlichen Änderung des Gesamtspektrums erwartungsgemäß. Aus der Zunahme der Chinonmethidabsorption bei



Abbild. 2  
Ausschnitt aus den  
UV-Spektren beim  
Zerfall von III  
in  $1 \times 10^{-4} m$   
Cyclohexanlösung  
nach 3–121 Min.

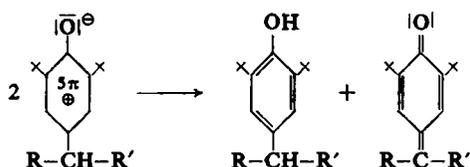


Abbild. 3  
UV-Spektren der  
Zerfallsprodukte von III  
bei Ansätzen  
in a)  $10^{-4}$ , b)  $10^{-3}$ ,  
c)  $10^{-2} m$  Cyclohexanlösungen.  
Zum Messen wurden  
b) und c) auf 1:10  
bzw. 1:100 verdünnt

350 m $\mu$  und der Extrapolation auf  $t = 0$  läßt sich auch hier beweisen, daß dieses nur durch Zerfall entsteht. Die Aroxylausbeuten bei der Dehydrierung des Ausgangsphenols betragen höchstens 60%.

### 3. DISKUSSION

Mit der beschriebenen UV-spektroskopischen Meßmethodik läßt sich nicht nur der Zerfall der Radikale, sondern auch die Bildung der Reaktionsprodukte verfolgen. Die zeitliche Änderung der Chinonmethid-Absorption lehrt, daß Chinonmethid nicht durch direkte Oxydation des Aroxyls durch das Dehydrierungsmittel entsteht. Aus den Meßergebnissen folgt, daß das Aroxyl I stabiler ist als III, in Übereinstimmung mit den qualitativen Ergebnissen der paramagnetischen Elektronen-Resonanzmessung<sup>3)</sup>. Nur die beiden Aroxyde I und II zeigen unabhängig von ihrer Konzentration eine Stabilisierung durch Disproportionierung gemäß



Beim Aroxyl III verläuft die Disproportionierung nur bei höherer Konzentration erwartungsgemäß. In verdünnteren Lösungen wächst die Reaktionsgeschwindigkeit an, bis in  $10^{-4}m$  Lösungen neben wenig Chinonmethid ein Zerfallsprodukt noch nicht bekannter Konstitution entsteht. Das Aroxyl IV schließlich disproportioniert nicht nach einer Reaktion 2. Ordnung, sondern bildet Chinonmethid durch monomolekularen Zerfall.

Eine Disproportionierung in Chinonmethid und Phenol, entsprechend einem bimolekularen Reaktionsablauf, ist bei diesen instabilen Aroxylen mit sekundärem Rest in 4-Stellung also möglich, aber nicht in allen Fällen verwirklicht und darf daher nicht als allgemein gültig angenommen werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE für die Bereitstellung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Arbeiten mit den Aroxylen wurden unter Reinststickstoff<sup>4)</sup> durchgeführt. Die UV-Spektren wurden mit einem Spektrophotometer DK 2 der Firma Beckman Instruments in thermostatisierten Quarzküvetten bei 25° aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Cyclohexan.

#### I. Phenole und Chinonmethide

Die den Aroxylen I, III und IV entsprechenden Phenole und Chinonmethide wurden nach den Literaturangaben<sup>3,5)</sup> dargestellt. Zum Phenol und Chinonmethid von Aroxyl II gelangt man folgendermaßen:

a) 2,6-Di-tert.-butyl-4-[ $\alpha$ -benzyloxy-benzyl]-phenol: Zu 2,94 g (10 mMol) 2,6-Di-tert.-butyl-[benzochinon-phenylmethid-(4)] in 25 ccm absol. Äther werden 1,88 g (11 mMol)

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

5) C. D. COOK und B. E. NORCROSS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3797 [1956].

*Benzylalkohol* und unter Rühren 0.25 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Nach Stehenlassen über Nacht wäscht man zweimal mit verd. Natronlauge, dreimal mit Wasser und verdampft den Äther. Der verbleibende ölige Rückstand wird nach Anreiben mit Petroläther kristallin (3.55 g; 88% d. Th.). Nach zweimaligem Umlösen in Petroläther schmelzen die farblosen Kristalle zwischen 70.0 und 70.5°.

$C_{28}H_{34}O_2$  (402.5) Ber. C 83.54 H 8.51

Gef. C 83.70 H 8.63 Mol.-Gew. 385 (nach BECKMANN in Benzol)

b) *2.6-Di-tert.-butyl-[benzochinon-phenyl-benzoyloxy-methid-(4)]*: 1 g (2.5 mMol) *2.6-Di-tert.-butyl-4-[ $\alpha$ -benzoyloxy-benzyl]-phenol*, gelöst in 25 ccm absol. Benzol, wird 34 Stdn. mit einer Lösung von 1.6 g (5 mMol)  $K_3Fe(CN)_6$  in 25 ccm 2*n* KOH geschüttelt. Aus der benzol. Lösung erhält man 0.9 g (90% d. Th.) gelbe Kristalle, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther zwischen 102.5 und 104° schmelzen.

$C_{28}H_{32}O_2$  (400.5) Ber. C 83.96 H 8.05

Gef. C 83.86 H 8.13 Mol.-Gew. 390 (nach BECKMANN in Benzol)

### II. Aroxyllösungen und Aufnahme ihrer UV-Spektren

Cyclohexanlösungen der Phenole bekannter Konzentration ( $10^{-2}$ – $10^{-4}m$ ) werden in einem Stickstoffscheidetrichter mit wäbr.-alkal.  $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung 15 Sek. geschüttelt und kurz mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen. Mit einer Pipette wird ein Teil der Aroxyllösung in die Meßküvette eingefüllt und sofort das UV-Spektrum im Bereich zwischen 230 und 700  $m\mu$  aufgenommen. Innerhalb kurzer Zeitabstände wiederholt man die Messung und verfolgt die zeitliche Änderung der Extinktionen. — Bei sehr schnell verlaufenden Reaktionen wird auf die Wellenlänge eines Maximums eingestellt und bei konstanter Wellenlänge die Extinktionsänderung gemessen. Aus der Abnahme der Radikalbanden bzw. der Zunahme der Chinonmethidbanden wird die *RG*-Konstante berechnet. Vom Beginn der Reaktion bis zur ersten Messung verstreichen höchstens 90 Sek. Die in Abbild. 1 und 2 angegebenen Zeiten beziehen sich auf die Chinonmethidbande. Da die Aufnahme eines Spektrums von 700–230  $m\mu$  3.7 Min. dauert, sind für die anderen Banden entsprechende Zeiten abzuziehen oder hinzuzufügen.

(Abbild. 1. 412: – 0.3 Min. 314: + 0.6 Min. Abbild. 2. 412: – 1.7 Min. 235: + 1.1 Min.)

### III. UV-Spektren

Substanz	Maxima in $m\mu$ (molare Extinktions-Koeffiz. in Klammern)
Aroxy I	270 ( $12 \times 10^3$ ); 314 ( $8.3 \times 10^3$ ); 390 ( $2.5 \times 10^3$ ); 413 ( $4 \times 10^3$ ); 630 ( $0.5 \times 10^3$ )
Phenol aus I	270 bis 286 ( $2 \times 10^3$ )
Chinonmethid aus I	265 ( $15 \times 10^3$ ); 368 ( $30 \times 10^3$ )
Aroxy II	388 ( $0.9 \times 10^3$ ); 410 ( $1 \times 10^3$ ); 630 ( $0.24 \times 10^3$ )
Phenol aus II	237 ( $9.5 \times 10^3$ ); 276 und 284 ( $1.8 \times 10^3$ )
Chinonmethid aus II	242 ( $9.8 \times 10^3$ ); 352 ( $25 \times 10^3$ )
Aroxy III	270 ( $13 \times 10^3$ ); 310 ( $8.2 \times 10^3$ ); 386 ( $1.6 \times 10^3$ ); 408 ( $1.9 \times 10^3$ ); 630 ( $0.45 \times 10^3$ )
Phenol aus III	277 und 284 ( $2.2 \times 10^3$ )
Chinonmethid aus III	317 ( $30 \times 10^3$ )
Aroxy IV	310 ( $3.6 \times 10^3$ ); 388 ( $1.1 \times 10^3$ ); 408 ( $1.3 \times 10^3$ ); 625 ( $0.43 \times 10^3$ )
Phenol aus IV	235 ( $8.9 \times 10^3$ ); 274 und 283 ( $1.8 \times 10^3$ )
Chinonmethid aus IV	245 ( $8 \times 10^3$ ); 350 ( $30 \times 10^3$ )