Chem. Ber. **101**, 2519–2521 (1968)

Karl Dimroth und *Armin Berndt*[1]

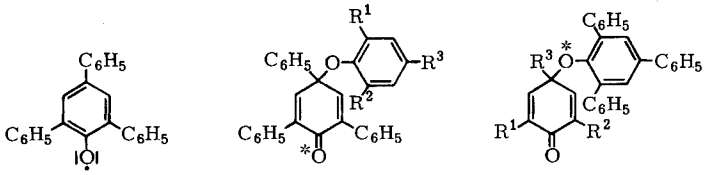
Die Konstitutionsermittlung „gemischter Dimerer" des 2.4.6-Triphenyl-phenoxyls durch ^{18}O-Markierung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 8. Februar 1968)

Die Konstitution der gemischten Dimeren **3** und **4** in Lösung wird mit Hilfe von 2.4.6-Triphenyl-[^{18}O]phenoxyl zugunsten von **3b** und **4b** entschieden, da in den IR-Spektren nur eine Verschiebung der Ätherbande, nicht jedoch der Carbonylbande auftritt.

2.4.6-Triphenyl-phenoxyl (**1**), das mit sich selbst zum *p*-Chinoläther **2** dimerisiert[2], reagiert auch mit anderen Phenoxy-Radikalen zu Dimeren, die dann aus zwei verschiedenen Aroxylen bestehen. Wir untersuchten die Lösungsgleichgewichte der „gemischten Dimeren"[3] **3** und **4** aus 2.4.6-Triphenyl-phenoxyl und 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl[4] sowie 4-Acetoxy-2.6-diphenyl-phenoxyl[5]. Beide Dimere besitzen im IR-Spektrum jeweils zwei charakteristische Banden etwa gleicher Intensität bei 1659 und 1639/cm (**3**) bzw. 1673 und 1649/cm (**4**) (alle Messungen in CCl_4), sind also, wie **2**, Chinoläther. Nach Untersuchungen an Chinoläthern bzw. Chinolestern des 2.4.6-Triphenyl-phenoxyl-Systems ist das Auftreten zweier Banden etwa gleicher Intensität in diesem Bereich charakteristisch für *p*-Chinol-Derivate[6]. Für die Ver-



1 **a** **b**

2: $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$
3: $R^1 = R^2 = R^3 = C(CH_3)_3$
4: $R^1 = R^2 = C_6H_5$; $R^3 = OCOCH_3$

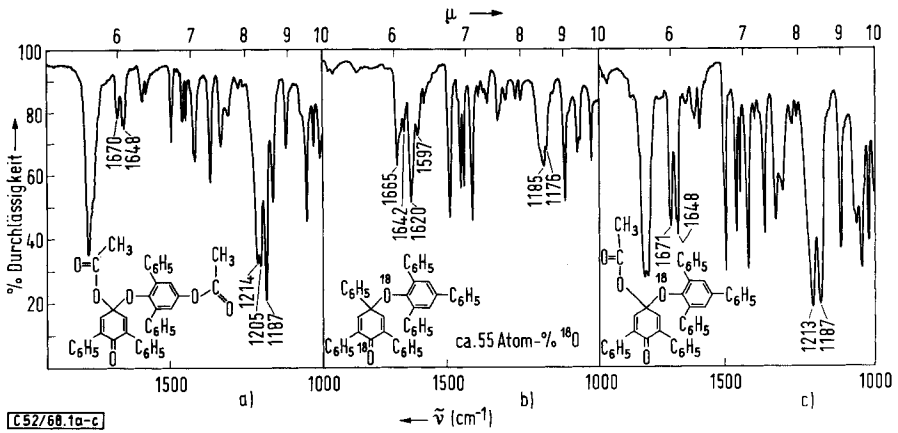
1) *A. Berndt*, Dissertat., Univ. Marburg 1965.
2) *K. Dimroth* und *A. Berndt*, Angew. Chem. **76**, 434 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 385 (1964); *K. Dimroth*, *A. Berndt* und *R. Volland*, Chem. Ber. **99**, 3040 (1966). Vgl. auch nachstehende Mitteilung.
3) Über andere „gemischte Dimere" von Aroxylen s. z. B. *E. Müller*, *A. Rieker* und *A. Schick*, Liebigs Ann. Chem. **673**, 40 (1964); *A. Rieker*, Chem. Ber. **98**, 715 (1965); *H. D. Becker*, J. org. Chemistry **29**, 3068 (1964); **30**, 982 (1965).
4) *K. Dimroth*, *F. Kalk* und *G. Neubauer*, Chem. Ber. **90**, 2058 (1957).
5) *H. D. Schminke*, Dissertat., Univ. Marburg 1961.
6) *K. Dimroth*, *H. Perst*, *K. Schlömer*, *K. Worschech* und *K. H. Müller*, Chem. Ber. **100**, 629 (1967).

bindungen **3** und **4** verbleiben dann jeweils zwei Strukturmöglichkeiten **a** und **b**, je nachdem, welches der beiden Phenoxy-Radikale die chinoide und welches die aromatische Struktur angenommen hat.

Die Zuordnung konnte unter Verwendung von 2.4.6-Triphenyl-[^{18}O]phenoxyl getroffen werden. Liegt der 2.4.6-Triphenyl-phenoxy-Anteil als chinoides System vor wie in den Formeln **3a** und **4a**, dann müssen in den IR-Spektren der Dimeren die Doppelbanden im Bereich von 1650/cm um etwa 40/cm nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden, bzw., da das eingesetzte 2.4.6-Triphenyl-[^{18}O]phenoxyl nur etwa 55 Atom-% ^{18}O enthielt, entsprechende zusätzliche Banden auftreten. Sind dagegen die Strukturen **3b** und **4b** die richtigen, dann darf nur eine Verschiebung der Ätherbanden bei 1194 (für **3**) und 1192 (für **4**) eintreten.

Die IR-Spektren der ^{18}O-markierten gemischten Dimeren zeigen in beiden Fällen keine Veränderungen der Doppelbanden, sondern nur eine Verschiebung der Ätherbanden von 1194 nach 1188/cm bei **3** bzw. von 1192 nach 1187/cm bei **4**. Danach sind die Strukturen **3b** und **4b**, in denen der 2.4.6-Triphenyl-phenoxyl-Rest den aromatischen Teil der Chinol-aryläther bildet, die richtigen. Auf Grund dieser Untersuchungen kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß im Gleichgewicht ein Anteil von 5% oder weniger der Strukturen **3a** bzw. **4a** vorliegt, da dieser durch die IR-Spektren nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Die Abbild. zeigt die IR-Spektren des Dimeren des 4-Acetoxy-2.6-diphenyl-phenoxyls (a), des Dimeren des 2.4.6-Triphenyl-[^{18}O]phenoxyls (b) und des aus diesen beiden gebildeten gemischten Dimeren **4b** (c).



IR-Spektren (CCl_4)

a) des Dimeren von 4-Acetoxy-2.6-diphenyl-phenoxyl,

b) des Dimeren von 2.4.6-Triphenyl-[^{18}O]phenoxyl und

c) des gemischten Dimeren **4b** aus 4-Acetoxy-2.6-diphenyl-phenoxyl und 2.4.6-Triphenyl-[^{18}O]phenoxyl

Beschreibung der Versuche

1. *Gemischtes Dimeres* **3** *aus 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl und 2.4.6-Triphenyl-[^{18}O]-phenoxyl:* Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde *2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol* zusammen mit 2 Äquivv. ^{18}O-markiertem[2] bzw. unmarkiertem *2.4.6-Triphenyl-phenoxyl* in CCl_4 gelöst (Konzentration des Dimeren ca. $4 \cdot 10^{-2}$ *m*, Schichtdicke 0.2 mm). Die zusätzlichen IR-Banden des bei der Reaktion entstehenden 2.4.6-Triphenyl-phenols waren bekannt[2] und störten die Auswertung der Spektren nicht.

2. *4-Acetoxy-2.6-diphenyl-phenol*[5]*:* 5.0 g *2.6-Diphenyl-p-benzochinon* werden mit 50 ccm *Eisessig*, 25 ccm *Acetanhydrid* und *Zinkstaub* 25 Min. gekocht. Man erhält 3.7 g (64%) des *Monoacetats* nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol, Schmp. 166–166.5°.

$C_{20}H_{16}O_3$ (304.3) Ber. C 78.93 H 5.30 Gef. C 79.20 H 5.34

3. *4-Acetoxy-2.6-diphenyl-phenoxyl-Dimeres:* 250 mg *4-Acetoxy-2.6-diphenyl-phenol* werden in 25 ccm Benzol mit 35 g *PbO_2* (nach *Dennstedt*) 20 Min. kräftig geschüttelt. Man filtriert, wäscht das PbO_2 gründlich aus und dampft die Benzolphase fast zur Trockne ein. Das auskristallisierende Produkt wird abgesaugt und mehrmals mit kaltem Benzol gewaschen. Nach der Titration mit Hydrochinon in Aceton und 2.6-Diphenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-phenol als Indikator weist es einen potentiellen Radikalgehalt von 99–100% auf. Schmp. 165–170°. Ausb. 103 mg (40%).

$C_{40}H_{30}O_6$ (606.7) Ber. C 79.19 H 4.98 Gef. C 79.18 H 5.11

4. *Gemischtes Dimeres* **4** *aus 4-Acetoxy-2.6-diphenyl-phenoxyl und 2.4.6-Triphenyl-[^{18}O]-phenoxyl:* Zur Aufnahme der IR-Spektren des markierten und unmarkierten gemischten Dimeren wurden äquivalente Mengen der Dimeren der einzelnen Phenoxyle zusammen in CCl_4 gelöst (ca. $4 \cdot 10^{-2}$ *m*, Schichtdicke 0.2 mm).

[52/68]