

Sigrid Hauff, Peter Krauß und Anton Rieker

Spindichteverteilung in freien Radikalen, VIII¹⁾

Die Beteiligung der CC-Dreifachbindung an der Radikalmesomerie in Phenoxylen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 23. Dezember 1971)

■
Darstellung und Eigenschaften der Alkynylphenole **3a–f** werden beschrieben. Ihre Dehydrierung ergibt die entsprechenden Phenoxye **4**, die ESR-spektroskopisch untersucht wurden. Es zeigt sich, daß an den acetylenischen Kohlenstoffatomen endliche freie Spindichten auftreten. Daher können an diesen Atomen auch Radikalreaktionen erfolgen, wie die Dimerisierung von **4d** zu dem Allenäther **8a** für C-Atom 3' beweist.

Spin Density Distribution in Free Radicals, VIII¹⁾

Participation of the CC-Triple Bond in the Mesomerism of Phenoxy Radicals

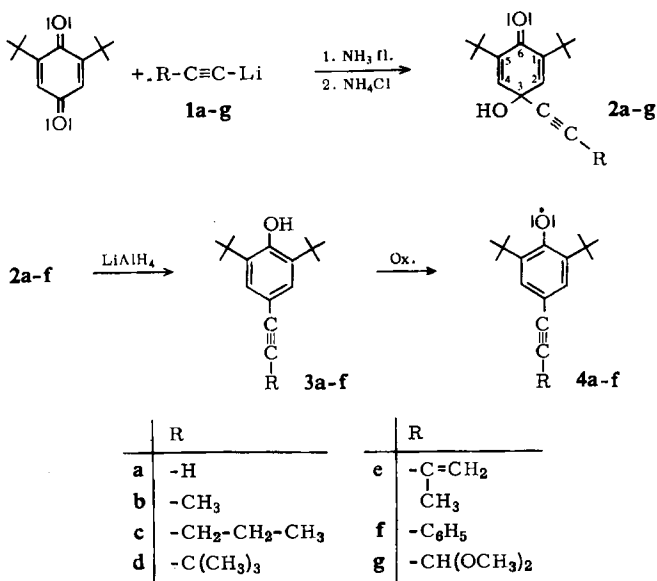
The preparation and some properties of the alkynyl phenols **3a–f** are described. These phenols are dehydrogenated to form the corresponding phenoxy radicals **4**, which are studied by e.s.r. spectroscopy. It is evident that there are final spin densities of the odd electron on the acetylenic carbon atoms. Therefore, these may be directly involved in free-radical reactions as is demonstrated for carbon atom 3' by the dimerization of **4a** to give the allenic ether **8a**.

■
Im Gegensatz zur Wirkungsweise von Substituenten mit CC- und anderen Doppelbindungen als Brückenglieder ist der Einfluß von Dreifachbindungen auf ein benachbartes Radikalzentrum noch wenig untersucht^{2–5}). Eine Möglichkeit, weitere Aussagen zur Beteiligung der Dreifachbindung an der Radikalmesomerie zu erhalten, bietet die Untersuchung von Phenoxylen mit acetylenischen Gruppen in *p*-Stellung zum Oxylsauerstoff. Solche Phenoxye sind bisher nicht beschrieben worden.

- 1) VII. Mitteil.: J. Pilař, J. Petránek, N. Zeller und A. Rieker, Chem. Ber. 102, 1771 (1969). VI. Mitteil.: A. Rieker, N. Zeller, K. Schurr und E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 697, 1 (1966).
- 2) H. G. Benson, A. J. Bowles, A. Hudson und R. A. Jackson, Molecular Physics 20, 713 (1971).
- 3) H. Tani, M. Tanabe und F. Toda, Chem. and Ind. 1963, 1589.
- 4) J. K. Kochi und P. J. Krusic, J. Amer. chem. Soc. 92, 4110 (1970).
- 5) N. I. Popova, G. I. Skubnevskaya, Yu. N. Molin und I. L. Kotlyarevskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 11, 2424 (1969), C. A. 72, 66507 p (1970).

I. Synthese der Alkynylphenoxyle

Die Phenoxyle wurden nach folgendem Schema bereitet:



1. Durch Addition der Lithium-acetylide **1a–g** an 2,6-Di-tert.-butyl-*p*-benzoquinon in flüssigem Ammoniak und anschließende Hydrolyse⁶⁾ erhält man 3-Hydroxy-6-oxo-1,5-di-tert.-butyl-3-alkynyl-cyclohexadiene-(1,4) **2a–g** (Chinole). Die Ausbeuten variieren zwischen 35 und 80%; sie wurden nicht optimiert. Die Chinole **2a–g** sind farblose bis gelbliche, kristalline Substanzen, deren analytische und spektroskopische Eigenschaften in Tab. 1 zusammengestellt sind.

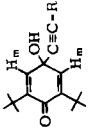
Die IR-Spektren weisen bei 3500/cm die OH-Bande auf; die C=O-Absorption liegt wie üblich zwischen 1660 und 1670/cm⁷⁾. Außer bei **2g** erscheint bei allen Chinolen die C≡C-Streckschwingung zwischen 2110 und 2300/cm. Daß **2g** dennoch die angenommene Struktur besitzt, wird durch das ¹³C-Fourier-Transform-NMR-Spektrum bewiesen: es zeigt bei –84.7 und –78.2 ppm (bezogen auf TMS) eindeutig Signale zweier acetylenischer Kohlenstoffatome. In den ¹H-NMR-Spektren von **2a–g** erscheinen die Signale der *meta*-Protonen zwischen τ 3.3 und 3.6, was mit früheren Befunden⁷⁾ übereinstimmt.

2. Die Reduktion der Chinole **2a–f** zu den Phenolen **3a–f** wurde mit LiAlH₄ in absol. Äther vorgenommen. Diese Methode erwies sich vorteilhafter als die Reduktion mit SnCl₂·2H₂O in Aceton/verd. Essigsäure⁸⁾, bei der besonders viele Nebenprodukte entstanden. Die Eigenschaften der isolierten Phenole sind in Tab. 2 zusammengestellt.

⁶⁾ Vgl. W. Ried und E. Suarez-Rivero, Chem. Ber. **96**, 1475 (1963).

⁷⁾ A. Rieker, W. Rundel und H. Kessler, Z. Naturforsch. **24b**, 547 (1969).

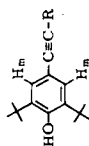
⁸⁾ W. Ried, H. J. Schmidt und A. Urschel, Chem. Ber. **91**, 2472 (1958).

Tab. 1. Eigenschaften der Chinole **2a** – **g**

Nr.	R	Schmp.	% Ausb.	IR-Spektren [cm ⁻¹] νC≡C	IR-Spektren [cm ⁻¹] νC=O	NMR-Spektren [CDCl ₃ , τ] H _m OH	R	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H			
2a	-H ⁷⁾	108–109°	39	2120	1670	8.80	3.68	7.70	7.58	C ₁₆ H ₂₀ O ₂ (246.3)	7)	7)
2b	-CH ₃	97–99°	40	2300; 2250	1670	8.75	3.45	7.40	8.15	C ₁₇ H ₂₄ O ₂ (260.4)	Ber. 78.42 Gef. 78.25	9.29 9.42
2c	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	105–106°	80	2290; 2230	1660	8.78	3.45	7.65	7.68–7.91 ^{a)} 8.30–8.63 ^{b)} 8.92–9.19 ^{c)}	C ₁₉ H ₂₈ O ₂ (288.4)	Ber. 79.12 Gef. 79.34	9.79 10.04
2d	-C(CH ₃) ₃	122–123°	53	2250	1660	8.78	3.50	7.75	8.81	C ₂₀ H ₃₀ O ₂ (302.4)	Ber. 79.42 Gef. 79.59	10.00 10.10
2e	-C=CH ₂ CH ₃	99–101°	38	2240	1660	8.75	3.42	7.72	4.66 (olef.) 8.10 (CH ₃)	C ₁₉ H ₂₆ O ₂ (286.4)	Ber. 79.68 Gef. 79.88	9.15 9.30
2f	-C ₆ H ₅ ^{d)}	105–106°	45	2240	1660	8.72	3.37	7.56	2.59–2.70	C ₂₂ H ₂₆ O ₂ (322.4)	Ber. 81.95 Gef. 81.82	8.13 8.04
2g	-CH(OCH ₃) ₂ ^{e)}	88–89°	69	—	1670	8.75	3.42	7.35	4.82 (—C—H) 6.63 (OCH ₃)	C ₁₉ H ₂₈ O ₄ (320.4)	Ber. 71.22 Gef. 71.44	8.81 9.08

a) -C≡C-CH₂-b) CH₂-c) CH₃d) MS: M⁺ = 322; M⁺ = 102 (Abspaltung von Phenylacetylen); M⁺ = 220 (Abspaltung von 2.6-Di-tert.-butyl-*p*-benzochinon).e) MS: M⁺ = 320, sehr schwach; Peaks bei *m/c* 319 und 304 (Wasserstoff- und Methylgruppenabspaltung).

Tab. 2. Eigenschaften der 4-Alkinyl-2,6-di-tert.-butyl-phenole 3a - f



Nr.	R	Schmp.	% Ausb.	IR-Spektren $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ OH [cm ⁻¹] [cm ⁻¹]	Raman- Spektren ^{a)} $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ [cm ⁻¹]	NMR-Spektren [CS ₂ , τ] C(CH ₃) ₃ H _m OH R	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
3a	-H	106-107°	2.1	2110 3650	b)	8.60 2.84 4.83 7.25	C ₁₆ H ₂₂ O (230.3)	Ber. 83.43 9.63 Gef. 83.68 9.86
3b	-CH ₃	102°	33	c) 3600	b)	8.62 2.93 4.95 8.03	C ₁₇ H ₂₄ O (244.4)	Ber. 83.55 9.90 Gef. 84.15 9.95
3c	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	52-53°	23	e) 3620	2222; 2239	8.62 2.97 5.00 7.72 ^{d)} 8.39 ^{a)}	C ₁₉ H ₂₈ O (272.4)	Ber. 83.77 10.36 Gef. 83.67 10.50
3d	-C(CH ₃) ₃ ^{e)}	181-182°	45	e) 3620	2219	8.63 3.02 5.00 8.74	C ₂₀ H ₃₀ O (286.4)	Ber. 83.86 10.56 Gef. 83.90 10.77
3e	-C=CH ₂ CH ₃	77-78°	23	2220 3620	b)	8.60 2.91 4.89 8.10; 4.85	C ₁₉ H ₂₆ O (270.4)	Ber. 84.39 9.69 Gef. 84.08 9.99
3f	-C ₆ H ₅	113-115°	48	2225 3620	b)	8.58 2.80 4.83 2.74	C ₂₂ H ₂₆ O (306.4)	Ber. 86.23 8.55 Gef. 86.45 8.59

a) Mit Laser-Licht (568 nm) aufgenommen.

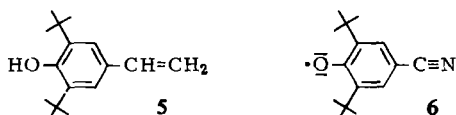
b) Nicht vermessen.

c) Ist IR-inaktiv.

d) Jeweils Schwerpunkt.

e) MS: M⁰ = 286; Mol.-Gew. 277.0 (nach Beckmann in Benzol).

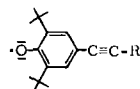
Die Ausbeuten liegen zwischen 23 und 48%, von zwei Ausnahmen abgesehen: Die Reduktion der Verbindung **2g** gelang überhaupt nicht, während **2a** nur 2.1% des gewünschten Phenols **3a** neben u.a. geringen Mengen 4-Vinyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol (**5**)^{9,10} ergab.



Die Phenole **3a–f** sind farblos bis blaßgelb und lichtempfindlich. Im IR-Spektrum erscheinen die OH-Schwingungen jeweils um 3600/cm. Aber lediglich bei **3a**, **3e** und **3f** absorbiert die C≡C-Schwingung zwischen 2100 und 2220/cm. Bei **3b**, **3c** und **3d** ist sie infolge der C-Substitution auf beiden Seiten nahezu IR-inaktiv und findet sich stattdessen in den Raman-Spektren.

3. Die Oxydation der Phenole **3a–f** zu den Phenoxylen **4a–f** wurde unter gereinigtem Stickstoff mit alkalischer $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung, PbO_2 oder 2.6-Di-tert.-butyl-4-cyan-phenoxy (**6**) vorgenommen. Die Phenoxye lassen sich nicht monomer in fester Form isolieren (s. Abschnitt III). Ihre physikalischen Eigenschaften bietet die Tab. 3.

Tab. 3. Physikalische Eigenschaften der Phenoxye **4a–f**



Nr.	R	Farbe ^{a)}	Zahl der HFS-Komponenten	ESR-Spektren Kopplungsparameter [Gauß]	g-Faktoren
4a	–H	rotviolett	3 ^{b)}	2.79 ^{c)}	d)
4b	–CH ₃	gelblich-rotbraun	4 × 3	5.65; 1.81	2.005 ₀
4c	–CH ₂ CH ₂ CH ₃	gelblich-rotbraun	3 × 3	5.35; 1.77	d)
4d	–C(CH ₃) ₃	grün	3	1.79	2.005 ₀
4e	–C=CH ₂	rotbraun	3 × 5 ^{b)}	3.16; 0.71 ^{c)}	d)
4f	–C(CH ₃) ₂ –C ₆ H ₅	rot	5 ^{b)}	1.34 ^{c)}	2.004 ₅

a) Farbe der Oxydationslösungen in Benzol.

b) Vermutlich Sekundärtrradikale.

c) Mittlerer Abstand der Linien.

d) Nicht bestimmt.

II. ESR-Untersuchung der Phenoxye **4**

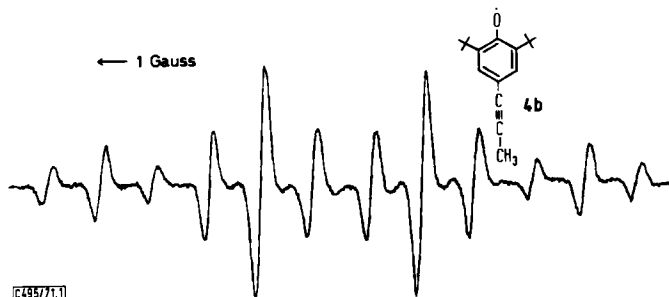
Das ESR-Spektrum des Phenoxyls **4d** ist das einfachste; es besteht aus einem Triplett im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1 mit $a = 1.79$ G. Dieses muß aus der Kopplung des freien Elektrons mit den äquivalenten *meta*-Protonen des Phenoxyrings resultieren.

Phenoxy **4b** ergibt ein Quadruplett der relativen Intensität 1 : 3 : 3 : 1 mit $a_1 = 5.65$ G. Jede Linie ist in ein Triplett (1 : 2 : 1) mit $a_2 = 1.81$ G aufgespalten (s. Abbild. 1). Durch Vergleich mit **4d** ergibt sich, daß a_2 der Kopplung des Elektrons mit den *meta*-Protonen zuzuschreiben ist. Aus der McConnell-Gleichung ($Q = |25|$ G) folgt damit $\rho_{Cmeta} = |0.07|$, was mit den bisher bekannten Werten bei an-

⁹⁾ A. O. Fitton und A. Rigby, J. chem. Soc. [London] C **1968**, 996.

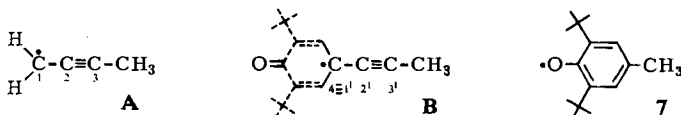
¹⁰⁾ D. Braun und B. Meier, Angew. Chem. **83**, 617 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 566 (1971).

deren Phenoxylen übereinstimmt^{11a)}. Der Parameter a_1 muß dann aus der Kopplung mit den Methylprotonen resultieren (β -Kopplung^{11b)}). Nimmt man Q für das sp-hybridisierte Kohlenstoffatom 3' (Formel **B**) zu ca. $|30| \text{ G an}^2$, so berechnet sich für dieses C-Atom eine Spindichte von $|0.19|$.



Abbild. 1. ESR-Spektrum des Phenoxyls **4b** in Benzol

Ein Vergleich von **4b** (Formel **B**) mit dem Methylpropargylradikal (Formel **A**) läßt weitere Schlüsse zu. Aus Berechnungen von *Benson*²⁾ ergibt sich für **A**, daß am



C-Atom 1 die Spindichte etwa doppelt so groß ist wie an C-3; beide Werte sind positiv. Nimmt man für **B** eine analoge relative Verteilung der Spindichte über die C-Atome 4 ($\equiv 1'$), 2', 3' an wie für das System der C-Atome 1, 2, 3 in **A**, so müßte in **B** die Spindichte am C-Atom 1' ($\equiv 4$) 0.38 betragen. Für das Phenoxy **7** findet man nahezu den gleichen Wert¹²⁾. Setzt man voraus, daß die Spindichteverteilung über die restlichen Atome im Phenoxyteil von **4b** (**B**) und von **7** nicht wesentlich verschieden ist, wofür im übrigen auch die Übereinstimmung der Kopplungsparameter der *meta*-Ringprotonen spricht (**7**: $a_{\text{H}} = 1.80 \text{ G}^{12}$); **4b**: $a_{\text{H}} = 1.81 \text{ G}$), dann muß C-2' in **B** negative Spindichte tragen.

Ähnliche Verhältnisse findet man für **4c**. Das Spektrum zeigt drei Triplets jeweils im Verhältnis 1:2:1 mit $a_1 = 5.35 \text{ G}$ und $a_2 = 1.77 \text{ G}$. Daraus ergeben sich die Spindichten für die *meta*-Protonen zu $|0.07|$ und für das acetylenische Kohlenstoffatom 3' zu $|0.18|$.

Zu einem interessanten Ergebnis führt der Vergleich der Aroxye **4b** und 2.6-Di-tert.-butyl-4-cyan-phenoxy **(6)**. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffs sollte man annehmen, daß die Spindichte am Stickstoffatom in **6** größer ist als am acetylenischen Kohlenstoffatom 3' in **4b** (Formel **B**), wobei man den Einfluß der Methylgruppe in 1. Näherung vernachlässigen kann. In Wirklichkeit ist es gerade

¹¹⁾ K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer-Verlag, Berlin 1970; ^{11a)} S. 345; ^{11b)} S. 169, 172; ^{11c)} S. 188.

¹²⁾ J. K. Becconsall, S. Clough und G. Scott, Trans. Faraday Soc. **56**, 459 (1960).

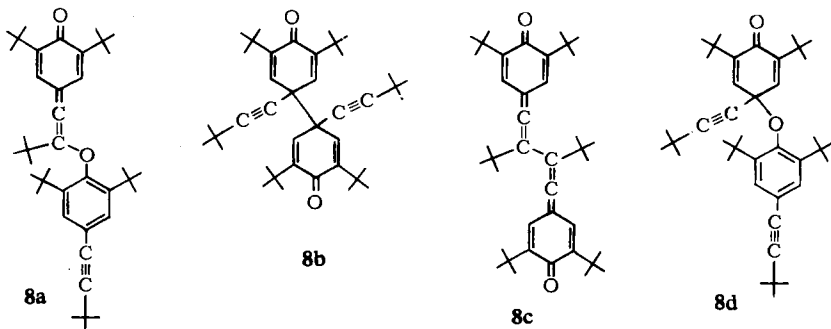
umgekehrt: Nimmt man — wiederum in 1. Näherung — zwischen der HFS-Aufspaltung des Stickstoffatoms und seiner Spindichte einen linearen Zusammenhang an, so ergibt sich für ρ_N 0.065 ($a_N = 1.3 \text{ G}^{13}$); $K_N^N = 19.8 \text{ G}^{11c}$). Die Spindichte am Stickstoffatom des Phenoxyls **6** ist also ca. dreimal kleiner als diejenige am Kohlenstoffatom 3' des Phenoxyls **4b**. Entsprechende Verhältnisse wurden für das Paar $\text{H}_2\text{C}^\bullet - \text{C}\equiv\text{N}$ und $\text{H}_2\text{C}^\bullet - \text{C}\equiv\text{C} - \text{H}$ berichtet²⁾. Darin äußert sich ein häufig beobachtetes Prinzip in der Radikalchemie: Wo man die gepaarte Elektronendichte groß erwartet, ist die freie Dichte klein und umgekehrt.

Die ESR-Spektren der bei der Oxydation der Phenole **3a**, **3e** und **3f** erhaltenen Radikallösungen (**4a**, **4e**, **4f**) sind ohne weitere Versuche nicht eindeutig zu interpretieren, da sie allem Anschein nach durch Überlagerung der ESR-Absorption mehrerer paramagnetischer Spezies zustandekommen.

III. Dimere Alkinylphenoxyle

Bereits das Verhalten der Phenoxyle **4a**, **4e**, **4f** sowie die bei der Dehydrierung der Phenole **3** auftretenden Farben geben einen Hinweis, daß die Phenoxyle **4** nicht monomer beständig sind. Es lag nicht in unserer Absicht, die Strukturen der nach Abziehen des Solvens aus den Radikallösungen verbleibenden Substanzen für alle Phenoxyle **4** zu ermitteln. Als Beispiel wurde das Phenoxyl **4d** näher untersucht, da wegen der sperrigen tert.-Butylgruppe an C-3' einfache Verhältnisse zu erwarten waren¹⁴⁾.

Aus der grünen Lösung des Phenoxyls **4d** läßt sich nach Abziehen des Lösungsmittels an der Luft eine gelbe, kristalline Substanz isolieren. Sie löst sich in Benzol mit gelber Farbe, wird bei kurzem Erhitzen alsbald wieder grün und zeigt dann das ESR-Spektrum von **4d**. Es ist also ein einfaches Dimerisierungsprodukt entstanden, das thermisch leicht wieder dissoziiert. Für ein Dimeres aus **4d** ergeben sich grundsätzlich zehn Möglichkeiten; je nachdem, ob eines oder beide Monomere über Sauerstoff, C_{ortho} , C_{para} oder C-3' reagieren. Die nach sterischen Gesichtspunkten wahrscheinlichsten Strukturen sind **8a** — **d**.



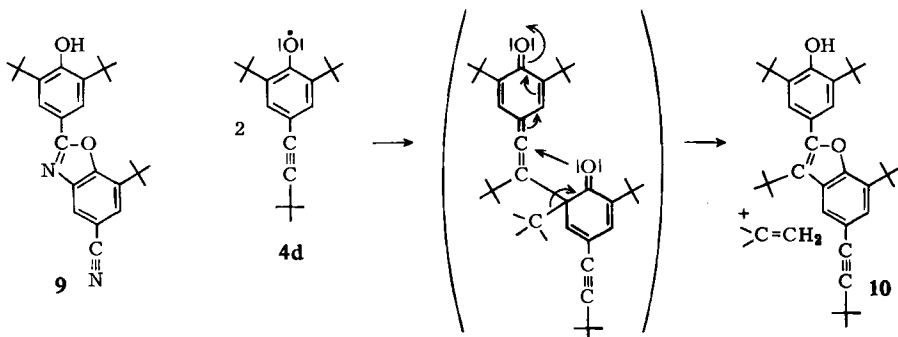
¹³⁾ E. Müller, K. Ley, K. Scheffler und R. Mayer, Chem. Ber. **91**, 2682 (1958).

¹⁴⁾ Über die komplizierten Folgeprodukte des Phenoxyls **4f** (Dichinocyclobutene) werden wir an anderer Stelle gesondert berichten.

Im IR-Spektrum der Verbindung findet sich eine Carbonylabsorption bei 1650/cm, wie dies für **8a–d** zu fordern ist. Außerdem beobachtet man die $C\equiv C$ -Schwingung bei 2240/cm; damit scheidet **8c** aus. Banden bei 1910 sowie bei 1200 und 1060/cm können der Allen- bzw. Äthergruppe zugeordnet werden, was Struktur **8a** nahelegt. Das NMR-Spektrum zeigt dementsprechend zwei verschiedene Sorten von Ringprotonen: aromatische bei τ 3.0 und chinoide bei τ 3.6, außerdem vier verschiedene tert.-Butylabsorptionen im Verhältnis 2:1:1:2. Im ^{13}C -Fourier-Transform-NMR-Spektrum findet sich eine Bande bei -17.7 ppm (bezogen auf CS_2), die der charakteristischen Lage der Signale von Allenkohlenstoffatomen entspricht.

Erhitzt man die Substanz mit der wahrscheinlichen Struktur **8a** in Benzol oder Methanol unter Stickstoff zum Sieden, so färbt sich die Lösung zunächst grün und dann wieder gelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels kann eine farblose, kristalline Substanz isoliert werden.

Laut NMR-Spektrum enthält das Molekül nur noch fünf tert.-Butylgruppen, von denen zwei identisch sind — es muß also bei der Reaktion Isobutylene abgespalten worden sein. Dies steht in Einklang mit dem Massenspektrum, das den Mutterpeak bei 514 ($M^{\ominus}-56$) zeigt. Im IR-Spektrum findet sich eine OH-Absorption bei 3620/cm. Die isolierte Substanz läßt sich oxydieren und ergibt in Benzol eine prachtvoll blaue Lösung. Ihr ESR-Spektrum zeigt ein Triplett mit $a = 1.58$ G.



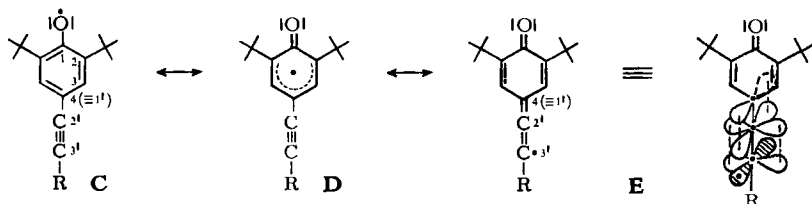
Aus Untersuchungen am 2,6-Di-tert.-butyl-4-cyan-phenoxyl (**6**)¹⁵⁾ weiß man, daß dieses Radikal nach längerem Stehenlassen in Methanol unter Isobutyleneabspaltung zu einem Oxazolderivat **9** weiterreagiert. Es liegt nahe, für das durch Rückdissoziation aus **8a** entstandene **4d** eine analoge Reaktion anzunehmen, nach der die neu gebildete Verbindung die Struktur eines Furanderivats **10** besitzen müßte. Damit stimmen alle bisher erhaltenen analytischen und spektroskopischen Befunde überein*).

*) *Anm. b. d. Korr.* (25. 2. 1972): ESR-, 1H -NMR- und ^{13}C -Fourier-Transform-NMR-Spektren wären auch mit einer isomeren Struktur verträglich, bei der tert.-Butyl- und 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl-Rest am Furan-Ring in **10** gerade vertauscht sind. Die Entstehung einer solchen Verbindung erscheint aus chemischen Gründen jedoch wenig wahrscheinlich.

¹⁵⁾ A. Rieker, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 2611.

IV. Das Ergebnis

Die ESR-spektroskopische Untersuchung der Phenoxye **4b** – **d** beweist, daß an den acetylenischen Kohlenstoffatomen endliche Spindichten vorhanden sind. Daraus folgt, daß die mesomere Grenzstruktur **E**¹⁶⁾ am Grundzustand der Radikale beteiligt sein muß; denn nur ausgehend von dieser Grenzstruktur wird die Kopplung des



freien Elektrons mit den Protonen im Substituenten nach dem üblichen „hyperkonjugativen“ Mechanismus verständlich. Ein Vergleich mit dem Methylpropargylradikal²⁾ ergibt, daß bei Phenoxylen mit acetylenischen Gruppen in *para*-Stellung zum Oxylsauerstoff die Spindichte am acetylenischen Kohlenstoffatom 3' etwa 50% der Spindichte am C-Atom 4(≡1') beträgt. Außerdem muß das acetylenische Kohlenstoffatom 2' eine negative Spindichte aufweisen. Dies gilt für aliphatische Reste R; für R = C₆H₅ lassen sich bis jetzt noch keine endgültigen Aussagen machen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Chem. *St. Berger* sind wir für die Aufnahme der ¹³C-Fourier-Transform-NMR-Spektren und Herrn Dr. *Rössl*, Anorg. Institut der Universität Stuttgart, für die Laser-Raman-Spektren zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert; alle Ausbeuten beziehen sich auf die gereinigten Produkte.

Die spektroskopischen Messungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt: Perkin-Elmer Modell 21, KBr-Preßlinge (IR-Spektren); Varian Modell Cary 15 (UV-Spektren); Varian A 60, Meßtemperatur 37°, Lösungsmittel CDCl₃ oder CS₂, TMS als innerer Standard (¹H-NMR-Spektren); Gerät MS 9 der Firma AEI, direkter Einlaß, Temperatur 200–300°, Ionisierungsenergie 70 eV (Massenspektren); Varian EPR-Spektrometer V 4502-II, Sendefrequenz 9.5 GHz (ESR-Spektren). Alle ESR-Spektren wurden bei 20–25° aufgenommen.

3-Hydroxy-6-oxo-1.5-di-tert.-butyl-3-alkinyl-cyclohexadiene-(1.4) 2

*Allgemeine Darstellungsmethode*⁶⁾: In ca. 200 ccm kondensiertem Ammoniak werden bei –45° nach Zugabe einer Spatelspitze FeSO₄ 0.7 g (0.1 g-Atom) *Li-Schnitzel* gelöst. Nach 20 min. Rühren tropft man 0.1 Mol der *Acetylenverbindung* in absol. Äther zu und rührt einige Zeit nach. Dann werden bei –60° 10.0 g (50 mMol) *2.6-Di-tert.-butyl-p-benzochinon* in absol. Äther zugetropft. Nach 3stdg. Rühren bei obiger Temperatur zersetzt man mit überschüss. NH₄Cl und verdampft das Ammoniak. Den Rückstand nimmt man in einem Gemisch von 50 ccm Essigester, 25 ccm Eisessig und 25 ccm Wasser auf, trennt die wäbr.

¹⁶⁾ Das C-Atom 3' soll sp-hybridisiert sein; das freie Elektron wäre demnach in einem p-Orbital.

Phase und schüttelt mit Äther aus. Der nach Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert. Bezüglich **2a** vgl. Lit.-Zit.⁷⁾. Die synthetisierten Verbindungen **2a** – **g** sind in Tab. 1 beschrieben.

4-Alkynyl-2.6-di-tert.-butyl-phenole **3**

*Allgemeine Vorschrift für die Reduktion der Chinole **2** mit $LiAlH_4$:* Die Reaktion wird unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Man legt einen Überschuß der notwendigen Menge $LiAlH_4$ in absol. Äther vor. Dazu tropft man die entsprechende Menge des *Chinols* **2**, in absol. Äther gelöst, und kocht 3 Stdn. unter Rückfluß. Unter Eiskühlung hydrolysiert man tropfenweise mit Wasser, solange sich Wasserstoff entwickelt. Dann versetzt man mit 10proz. Schwefelsäure bis zur neutralen Reaktion. Die Phasen werden getrennt; die wäbr. Phase wird ausgeäthert, die vereinigten ätherischen Lösungen werden gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das *Phenol* aus Petroläther umkristallisiert. Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. 2 aufgeführt. — Bei der Reduktion des *Chinols* **2a** wird das Reaktionsgemisch dünnschichtchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, Fließmittel Petroläther/Benzol/Aceton 90:10:5 [ccm]). Die Substanz mit dem größten R_F -Wert erweist sich als 4-Vinyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol (**5**) [Ausbeute 200 mg (1.9%), Schmp. 40–41°], die darauf folgende Substanz ist das gesuchte 4-Äthynyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol (**3a**).

*Dimerisierungsprodukt **8a** des Phenoxyls **4d**:* Die Oxydation wird unter Stickstoff durchgeführt (Benzol wird durch Destillation unter N_2 sauerstofffrei gemacht; Wasser befreit man von Sauerstoff, indem man es im Stickstoffstrom zum Sieden erhitzt und langsam erkalten läßt). Das Phenol **3d** wird in Benzol gelöst und mit wäbr. alkalischer $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung ca. 15 Min. geschüttelt. Nach Trennung der Phasen wäscht man die Radikallösung mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Methanol digeriert: **8a** fällt als gelbe kristalline Substanz vom Zers.-P. 137° aus. Ausb. bei verschiedenen Ansätzen 50–70%.

$C_{40}H_{58}O_2$ (570.9) Ber. C 84.15 H 10.24 Gef. C 83.84 H 10.41

IR: $C \equiv C$ 2240; $C=C=C$ 1910; $C=O$ 1650/cm.

NMR (CS_2): τ 3.0 und 3.6 (2×2 Ringprotonen); τ 8.6 und 8.9 (2×2 tert.-Butylgruppen); τ 8.7 und 8.8 (je 1 tert.-Butylgruppe).

MS: kein Molekülpeak, Isobutyleneabspaltung: $[M^\oplus - 56] = 514$.

UV (1.368×10^{-5} m Lösung in Isooctan): λ_{max} 280 nm ($\log \epsilon$ 4.52) und 330 (4.46).

*Folgeprodukt **10** des Phenoxyls **4d**:* 1.5 g Äther **8a** werden unter N_2 in Methanol ca. 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umfällen aus Benzol in Methanol ergeben sich 0.5 g (39%) einer farblosen, kristallinen Substanz vom Schmp. 179°.

$C_{36}H_{50}O_2$ (514.8) Ber. C 83.99 H 9.79 Gef. C 83.78 H 9.81

IR: OH 3620; $=C-O-C=$ 1120/cm.

NMR (CS_2): τ 3.0 (*m*-Ringprotonen, 2); τ 3.1 (AB-System zweier Ringprotonen; $J_{AB} = 1.5$ Hz); τ 4.96 (OH, 1); τ 8.55, 8.56, 8.72 (tert.-Butylprotonen, 9, 18, 18). Bei großer Auflösung ist das zuletzt genannte Signal in ein Dublett aufgespalten.

MS: $M^\oplus = 514$.