

184. Die photosensibilisierte Oxydation einwertiger Phenole zu Chinonen

von K. Pfoertner und D. Böse

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

(10. VII. 70)

Summary. The photosensitized oxidation of methyl substituted phenols with free *para*-positions starts with an electrophilic attack of position 4 by singlet oxygen. This follows from the course of the reaction using phenols with methyl groups in different positions. The influence of the solvent shows that the hydroperoxide formation from the primary oxygen adduct proceeds via an *intermolecular* hydrogen shift. The solvent is the hydrogen donor, whereas the phenoxy radicals resulting from the oxidation of the phenol by the excited sensitizer are the hydrogen acceptors. Finally, the quinones are formed from the hydroperoxides by elimination of water.

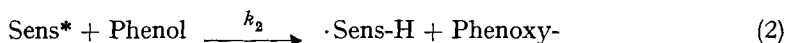
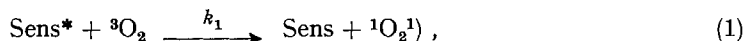
Während über die oxydative Kupplung einwertiger Phenole ein umfangreiches Material vorliegt, das sowohl chemische [1] als auch photochemische Methoden [2] umfasst, sind unseres Wissens noch keine Versuche mit dem Ziel unternommen worden, durch photosensibilisierte Oxydation einwertiger Phenole unmittelbar zu Chinonen zu gelangen. Die Frage, ob es möglich ist, die photosensibilisierte Oxydation einwertiger Phenole so zu lenken, dass ausschliesslich oder wenigstens überwiegend Chinone entstehen, interessiert jedoch in präparativer Hinsicht ebenso wie im Zusammenhang mit der Biosynthese natürlich vorkommender Chinone.

Es ist eine gesicherte Tatsache [1], dass die über das Phenoxy-Radikal verlaufenden nicht-photochemischen Oxydationen einwertiger Phenole je nach der Substitution am Benzolkern zu drei Arten von Produkten führen: Dimere Phenole (*p,p'*-Dihydroxybiphenyle), Biphenochinone (dehydrierte *p,p'*-Dihydroxybiphenyle) und aromatische Polyäther.

Das Auftreten solcher Produkte beweist daher die Anwesenheit von Phenoxy-Radikalen während der Reaktion und wurde bei den von uns durchgeführten photochemischen Oxydationen alkylsubstituierter Phenole ebenfalls in diesem Sinne interpretiert.

Auch bei der mit Eosin photosensibilisierten Oxydation von unsubstituiertem Phenol sind Phenoxy-Radikale nachgewiesen worden [3], jedoch konnte mit der Blitzlicht-Photolyse nicht entschieden werden, ob die Phenoxye ausschliesslich aus der direkten Reaktion des Phenols mit dem Sensibilisator stammen oder ob zusätzlich noch welche durch den photochemisch erzeugten Singlett-Sauerstoff produziert werden.

I. Die Rolle des Singlett-Sauerstoffs bei der photosensibilisierten Oxydation einwertiger Stoffe. – Nach [3] wird der photochemisch angeregte Sensibilisator (Sens*) unter anderem durch zwei konkurrierende Reaktionen desaktiviert:



Da dieses Schema nur die Bildung von Phenoxy-Radikalen durch Reaktion des Phenols mit dem Sensibilisator berücksichtigt, stellte sich zunächst die Frage, an welchen Reaktionen der gleichzeitig auftretende Singlett-Sauerstoff (${}^1\text{O}_2$) beteiligt ist, denn die Geschwindigkeitskonstante k_1 seiner Bildung ist ca. zehmal grösser als die Geschwindigkeitskonstante k_2 für die Wasserstoff-Abstraktion vom Phenol durch den elektronisch angeregten Sensibilisator [3]:

$$k_1 = 1,6 \cdot 10^6 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}; \quad k_2 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

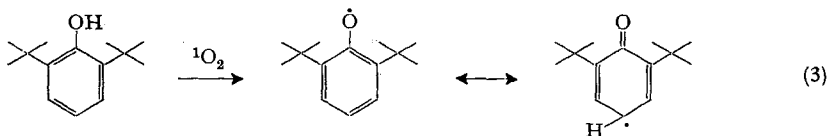
Der zugehörige kinetische Ansatz liess zwar keine Schlüsse auf die Rolle des Singlett-Sauerstoffs zu, ihm war jedoch zu entnehmen, dass die Abhängigkeit der betrachteten Reaktionsgeschwindigkeiten von den Konzentrationen der Reaktionspartner bei den Experimenten berücksichtigt werden sollte:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{Sens}^*] [{}^3\text{O}_2]; \quad \frac{d[\text{Phenoxy}\cdot]}{dt} = k_2 [\text{Sens}^*] [\text{Phenol}].$$

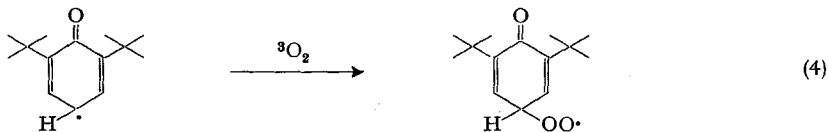
Aus dieser Abhängigkeit folgt nämlich, dass beim Studium der Einwirkung von Singlett-Sauerstoff auf Phenole der Einsatz kleiner Phenol-Konzentrationen zweckmässig ist, wenn man den Singlett-Sauerstoff mit Hilfe von Photosensibilisatoren erzeugt und vermeiden will, dass die Singlett-Sauerstoff-Bildung durch die Reaktion des angeregten Sensibilisators mit dem Phenol zu stark beeinträchtigt wird.

Hinweise auf mögliche Reaktionen des Singlett-Sauerstoffs bei den von uns angestrebten photochemischen Oxydationen alkylsubstituierter, einwertiger Phenole zu Chinonen erhielten wir durch Arbeiten von *Matsuura et al.* [4] [5], die zeigen konnten, dass Singlett-Sauerstoff mit einwertigen Phenolen je nach der Substitution am Benzolkern auf zwei Arten zu reagieren vermag:

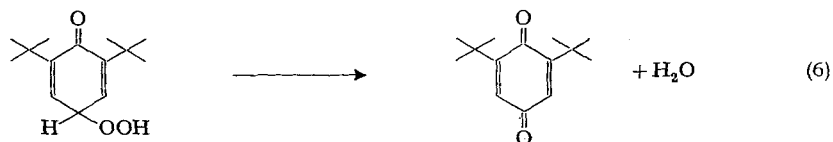
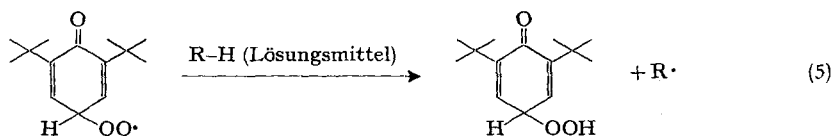
Reaktionstypus A: Bildung von Phenoxy-Radikalen. (Verifiziert am Beispiel des 2,6-Di-(*t*-butyl)-phenols [4].)



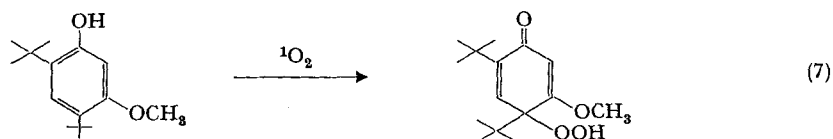
Das zugehörige Chinon entsteht nur, wenn im Grundzustand befindlicher Triplett-Sauerstoff gleichzeitig anwesend ist, und zwar nach folgendem, gesichertem Schema [4]:



¹⁾ Der Triplett-Grundzustand der Sauerstoffmolekel wird hier durch ${}^3\text{O}_2$ symbolisiert, der angeregte Singlettzustand entsprechend durch ${}^1\text{O}_2$.



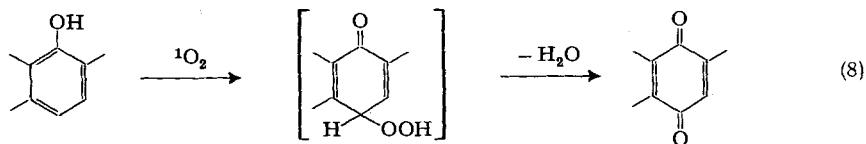
Reaktionstypus B: Der Singlett-Sauerstoff produziert keine Phenoxy-Radikale, sondern führt in direkter Reaktion zu einem Hydroperoxid analog zu dem in Gl. (5). (Verifiziert am Beispiel des 2,4-Di-(*t*-butyl)-5-methoxy-phenols [5].)



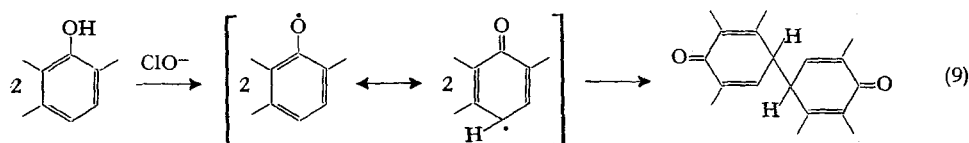
Eine Chinonbildung auf diesem Weg, also ausgehend von einem Phenol ohne Substituenten in 4-Stellung, durch Wasserabspaltung aus dem entsprechenden Hydroperoxid, ist bisher nicht beschrieben worden.

Um entscheiden zu können, nach welchem Reaktionstypus die von uns an Phenolen mit Methylsubstituenten beobachtete photosensibilisierte Chinonbildung verläuft, stellten wir nach Foote *et al.* [6] Singlett-Sauerstoff nicht-photochemisch durch Einwirkung von NaClO auf H₂O₂ in Gegenwart von 2,3,6-Trimethylphenol her und erhielten als einziges Reaktionsprodukt das zugehörige Chinon. Da Sauerstoff im Grundzustand durch Arbeiten unter Schutzgas ausgeschlossen worden war, konnte das Chinon nicht nach dem Reaktionstypus A entstanden sein, sondern es musste eine intermediäre Hydroperoxid-Bildung auf anderem Wege, also analog Gl. (7), stattgefunden haben.

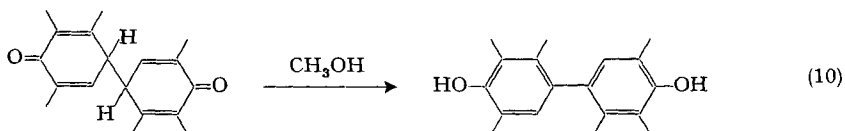
Versuch Nr. 1: NaClO/H₂O₂/2,3,6-Trimethylphenol/Argon. – Die Einwirkung von NaClO allein liefert nur das dimere Phenol, das heisst das Produkt einer über das Phenoxy-Radikal verlaufenden Oxydation.



Versuch Nr. 2: NaClO/2,3,6-Trimethylphenol/Argon. – Es ist bekannt, dass das

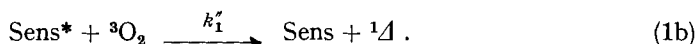
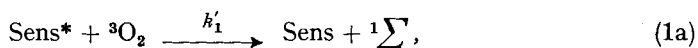


primär entstehende dimere Cyclohexadienon sich im polaren Medium sehr schnell zum entsprechenden dimeren Phenol isomerisiert [7], welches schliesslich isoliert wird. Da bei den Versuchen Methanol als Lösungsmittel verwendet wurde, gilt:



Versuch Nr. 3: $\text{H}_2\text{O}_2/2,3,6\text{-Trimethylphenol/Argon}$. – H_2O_2 allein reagiert nicht mit diesem Phenol. Der durch Energieübertragung vom Photosensibilisator produzierte Singlett-Sauerstoff besteht ebenso wie der auf chemischem Wege erzeugte aus zwei Arten, die sich durch ihren Energieinhalt unterscheiden [8]: ${}^1\text{O}_2 ({}^1\Sigma) = 37,5 \text{ kcal/Mol}$ und ${}^1\text{O}_2 ({}^1\Delta) = 22,5 \text{ kcal/Mol}$.

Dementsprechend ist Gl. (1) durch zwei Reaktionsgleichungen zu ersetzen:



Im Unterschied zum ${}^1\Delta$ -Sauerstoff wird ${}^1\Sigma$ -Sauerstoff in Gegenwart polarer Lösungsmittel sehr schnell deaktiviert, das heisst in normalen, im Grundzustand befindlichen Sauerstoff zurückverwandelt [8]. Es bestand daher die Möglichkeit, dass sich die durch Singlett-Sauerstoff bewirkte Oxydation methylsubstituierter Phenole zu den entsprechenden Chinonen (Versuch Nr. 1) auch unter Schutzgas mit Hilfe des deaktivierten ${}^1\Sigma$ -Sauerstoffs nach dem Reaktionstypus A vollzieht. Um sie auszuschliessen, stellten wir analog zum Versuch Nr. 2 durch Einwirkung von NaClO auf 2,3,6-Trimethylphenol Phenoxy-Radikale her, jedoch diesmal in Gegenwart von Sauerstoff im Grundzustand. An Stelle des nach dem Reaktionstypus A zu erwartenden Chinons erhielten wir jedoch wieder das dimere Phenol, womit in diesem Fall für die Primärreaktion der Reaktionstypus B gesichert ist.

Versuch Nr. 4: $\text{NaClO}/2,3,6\text{-Trimethylphenol}/{}^3\text{O}_2$. – Ergebnis entsprechend Gl. (9) und (10). Der Verlauf nach dem Reaktionstypus B beweist ferner, dass die Phenoxy-Radikale, die bei der photosensibilisierten Oxydation methylsubstituierter, einwertiger Phenole entstehen, nicht durch Einwirkung des Singlett-Sauerstoffs gebildet werden, sondern ausschliesslich aus der Reaktion des betreffenden Phenols mit dem elektronisch angeregten Sensibilisator stammen.

Bei der photochemischen Herstellung von Singlett-Sauerstoff hängt das Verhältnis k_1'/k_1'' und damit das Mengenverhältnis ${}^1\Sigma/{}^1\Delta$ von der Triplett-Energie des Sensibilisators ab [9]. Unterschreitet die Triplett-Energie 37,5 kcal/Mol, so kann kein ${}^1\Sigma$ -Sauerstoff mehr entstehen²⁾ und man erhält nur noch ${}^1\Delta$ -Sauerstoff. Im Gegensatz zur Darstellung von Singlett-Sauerstoff mit $\text{NaClO}/\text{H}_2\text{O}_2$, die immer ${}^1\Sigma$ neben ${}^1\Delta$ produziert [10], lässt sich daher durch geeignete Wahl des Sensibilisators photochemisch nur *eine* Singlett-Sauerstoff-Art, nämlich der energieärmere ${}^1\Delta$ -Sauerstoff,

²⁾ Abgekürzte Schreibweise für die in der Spektroskopie den beiden Singlett-Sauerstoff-Arten zugeordneten Bezeichnungen $\alpha^1\Delta_g$ und $b^1\Sigma_g$.

³⁾ Das ist sogar schon bei einem etwas höher liegenden energetischen Schwellenwert der Fall [9].

erzeugen. Zu den Photosensibilisatoren, die nur $^1\Delta$ liefern, gehören unter anderen Metylenblau und Hämatoporphyrin. Aus Löslichkeitsgründen haben wir bei den in den Abschnitten II und III beschriebenen Photooxydationen mit $^1\Delta$ -Sauerstoff Hämatoporphyrin als Sensibilisator benutzt.

II. Der Einfluss der Phenolstruktur auf die Reaktion mit $^1\Delta$ -Sauerstoff. – In Konkurrenz zur $^1\Delta$ -Erzeugung nach Gl. (1b) werden bei der photosensibilisierten Oxydation einwertiger Phenole nach Gl. (2) zusätzlich Phenoxy-Radikale gebildet. Diese rekombinieren sich hauptsächlich zu *p,p'*-Dihydroxybiphenylen, welche im Einspritzblock unseres Gas-Chromatographen undefiniert zersetzt wurden⁴⁾. Die gaschromatographischen Messungen, die notwendig waren um den Einfluss der Phenolstruktur auf die Oxydation mit $^1\Delta$ -Sauerstoff zu Chinonen zu charakterisieren, konnten daher erst durchgeführt werden, nachdem wir im Chloroform ein Lösungsmittel gefunden hatten, in welchem die betreffenden Chinone ohne Nebenprodukte entstanden. Bei den in Chloroform durchgeführten photochemischen Phenol-Oxydationen waren Chinon-Ausbeuten mit den jeweiligen Gesamtumsätzen identisch und wurden für verschieden substituierte Phenole nach gleichen Bestrahlungszeiten bestimmt. Unter diesen Bedingungen sind sie ein Mass für die Geschwindigkeit der $^1\Delta$ -Oxydation und erlauben eine Aussage über deren Abhängigkeit von der Phenolstruktur.

Wegen der in Abschnitt I beschriebenen Konzentrationsabhängigkeit der konkurrierenden Primärreaktionen (1b) und (2) wurde zwecks Verminderung der primären Produktion von Phenoxy-Radikalen mit geringen Phenol-Konzentrationen ($6-9,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) gearbeitet. Die Versuche lassen sich in der Reaktionsgleichung (8a) zusammenfassen. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse.

Versuche Nr. 5 bis 10

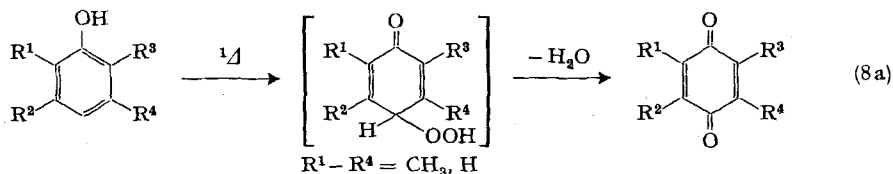
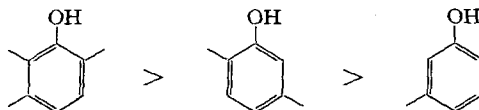


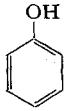
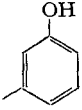
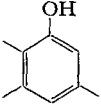
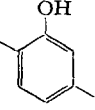
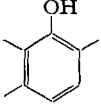
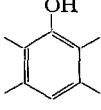
Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass die $^1\Delta$ -Oxydation methylsubstituierter, einwertiger Phenole zu Chinonen von zwei Faktoren beeinflusst wird:

a) *Der elektronische Einfluss der Substituenten:* Vergleicht man die Chinonausbeuten der drei Phenole mit einer freien *meta*-Stellung miteinander (Versuche Nr. 6, 8 und 9), so erkennt man, dass sie mit zunehmender Anzahl der Methylsubstituenten stark ansteigen. Offenbar wird die $^1\Delta$ -Oxydation dieser Phenole zu Chinonen begünstigt, wenn die Elektronegativität der *para*-Stellung durch die Erhöhung der Anzahl Elektronen-abgebender Methylgruppen zunimmt:



⁴⁾ Die Anwesenheit der dimeren Phenole konnte jedoch durch ihre Isolierung bewiesen und durch DC.-Kontrollen überwacht werden.

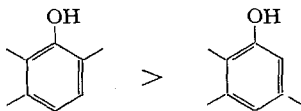
Tabelle 1. Photosensibilisierte Chinonbildung aus Phenolen

Versuch Nr.	Ausgangsmaterial	Chinonausbeute in % ^{a)} nach einer Bestrahlungszeit von		
		20 Min.	40 Min.	60 Min.
5				0,5 ^{b)}
6		–	0,5 ^{b)}	1,5 ^{b)}
7		3,2	6,8	10,0
8		4,2	7,3	11,0
9		8,7	19,4	26,4
10		25,0	55,3	75,2

a) Weil die gas-chromatographisch ermittelten Werte nur untereinander verglichen werden sollten, wurden sie nicht auf einen internen Standard bezogen. Daher ergänzt der vom Integrator ausgedruckte Flächeninhalt des Chinon-Signals den Flächeninhalt des Signals vom nicht umgesetzten Phenol zu 100%. Die Prüfung beider Komponenten ergab, dass sie im Gas-Chromatographen stabil sind.

b) Die Angaben sind unsicher, da sie innerhalb der Fehlergrenze der gas-chromatographischen Bestimmungsmethode liegen. Mittels vergleichender DC. konnten die betreffenden Chinone ebenfalls nachgewiesen werden.

b) *Der sterische Einfluss der Substituenten:* Ein Vergleich der Chinonausbeuten beider Phenole, die ein identisches Chinon liefern (2,3,5- und 2,3,6-Trimethylphenol), zeigt, dass abnehmende sterische Hinderung der *para*-Stellung die Chinonausbeute mehr als verdoppelt (Versuche Nr. 7 und 9):

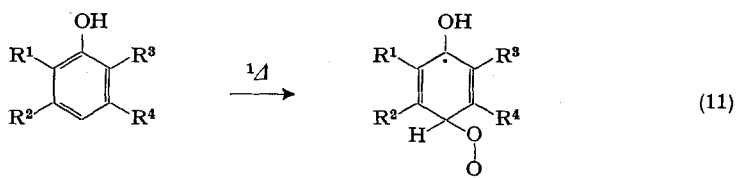


Das lässt sich nur erklären, wenn der Singlett-Sauerstoff in 4-Stellung angreift.

c) *Überlappung von elektronischem und sterischem Einfluss:* 2,3,5,6-Tetramethylphenol (Versuch Nr. 10) nimmt eine Sonderstellung ein. In Bezug auf die sterische

Hinderung der 4-Stellung durch die Methylsubstitution beider *meta*-Stellungen wäre eine Chinonausbeute zu erwarten gewesen, die kleiner ist als beim 2,3,6-Trimethylphenol mit nur einer besetzten *meta*-Stellung. Tatsächlich erhielten wir aber in diesem Fall die weitaus grösste Chinonausbeute. Das bedeutet, dass wegen der geringen Raumerfüllung der Methylgruppen die sterische Hinderung der *para*-Stellung durch deren erhöhte Elektronegativität überkompensiert wird, die aus der symmetrischen Besetzung aller in Frage kommenden Stellungen mit Elektronen-abgebenden Substituenten resultiert.

Aus der Art und Weise, wie die Phenolstruktur die Chinonausbeuten beeinflusst, schliessen wir, dass die $^1\Delta$ -Oxydation mit einem elektrophilen Angriff des Singlett-Sauerstoffs auf die *para*-Stellung des Phenols beginnt. Im Gegensatz zu *Saito et al.* [5], welche eine 1,4-Cycloaddition des Singlett-Sauerstoffs an das Phenol annehmen, formulieren wir daher den Primärschritt der Oxydation folgendermassen:



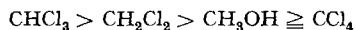
III. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die photosensibilisierte Oxydation einwertiger Phenole. – Dass Lösungsmittel einen Einfluss auf die photosensibilisierte Oxydation einwertiger Phenole haben, ist bereits in Abschnitt II am Beispiel des Chloroforms erwähnt worden. Um ihn genauer zu untersuchen, haben wir 2,3,6-Trimethylphenol und als Sensibilisator Hämatoporphyrin benutzt. Auch auf die Unbeständigkeit der aus den Phenoxy-Radikalen entstehenden dimeren Phenole im Gas-

Tabelle 2. Einfluss des Lösungsmittels auf die photosensibilisierte Oxydation von 2,3,6-Trimethylphenol

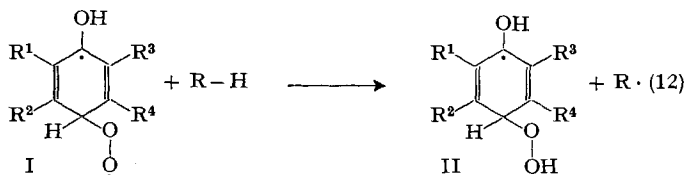
Versuch Nr.	Lösungsmittel	Produkte der photosensibilisierten Oxydation
11	CH ₃ OH	
12	CH ₂ Cl ₂	
13	CHCl ₃	
14	CCl ₄	

Chromatographen wurde schon hingewiesen⁴). Da sie bei Durchführung der Photooxydation in gewissen Lösungsmitteln auftreten, konnten wir in diesen Fällen die Reaktionsprodukte nicht quantitativ bestimmen, sondern mussten uns auf ihre Identifikation beschränken. Zu diesem Zweck wurde die Photoreaktion jeweils nach einem Umsatz von zirka 26% des eingesetzten Phenols abgebrochen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Wie Tabelle 2 zeigt, liefert auch die qualitative Auswertung der in den verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführten photochemischen Phenoloxydationen wichtige Informationen. Als erstes fällt auf, dass die Polarität des Lösungsmittels keinen Einfluss auf die Chinon-Bildung hat: Das in der untersuchten Reihe am stärksten polare Methanol führt zur gleichen Produktverteilung wie der unpolare Tetrachlorkohlenstoff. Dagegen ergibt sich ein Zusammenhang mit der Chinon-Ausbeute, wenn man die Lösungsmittel (R-H) anders als in Tabelle 2, nämlich nach ihrer Dissoziationsenergie D_{R-H} anordnet. Beim Chloroform muss am wenigsten Energie zur Abtrennung eines Wasserstoff-Atoms aufgewendet werden, während CCl_4 , das überhaupt keinen Wasserstoff mehr enthält, am Schluss dieser Reihe steht. In der gleichen Reihenfolge nehmen die Chinon-Ausbeuten ab:

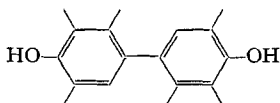


Nach [5] müsste auf die 1,4-Cycloaddition des Singlett-Sauerstoffs eine *intramolekulare* Wasserstoffverschiebung folgen, welche nicht nur aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich ist, sondern auch eine Lösungsmittelbeteiligung von der beobachteten Art ausschliesst. Letztere ist dagegen im Einklang mit einem elektrophilen Angriff des Singlett-Sauerstoffs auf die *para*-Stellung nach Gl. (11), der aus der gefundenen Strukturabhängigkeit der Phenoloxydation abgeleitet worden ist. Er führt zu einem radikalischen Zwischenprodukt I, das in Umkehrung seiner Bildungsgleichung (11) zerfällt, wenn es nicht nach Gl. (12) mit einem Wasserstoff-Donator reagieren kann:

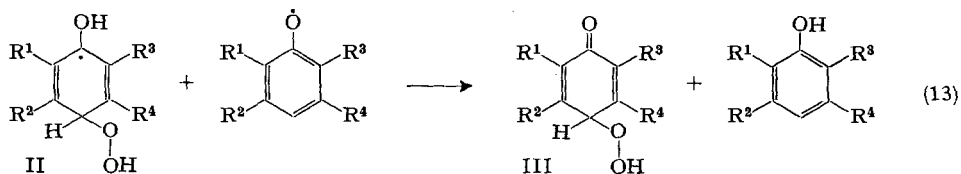


Durch Reaktion der Phenole mit dem elektronisch angeregten Sensibilisator sollten neben dem Singlett-Sauerstoff immer Phenoxy-Radikale entstehen. Es musste daher untersucht werden, warum die aus ihrer Rekombination hervorgehenden dimeren Phenole bei der Photooxydation in Chloroform nicht auftreten. Zu diesem Zweck wiederholten wir den Versuch Nr. 13 *unter Ausschluss* von Sauerstoff:

Versuch Nr. 15: 2,3,6-Trimethylphenol/Hämatoporphyrin/Chloroform/Argon. – Produkt der Photoreaktion:



Versuch Nr. 15 bestätigte, dass bei der photosensibilisierten Phenoloxydation immer Phenoxy-Radikale anwesend sind, daher musste für das Fehlen der *p,p'*-Dihydroxybiphenyle bei der Photooxydation in Chloroform und für ihre Verminderung in Methylenchlorid eine Reaktion verantwortlich sein, die Phenoxy-Radikale verbraucht:

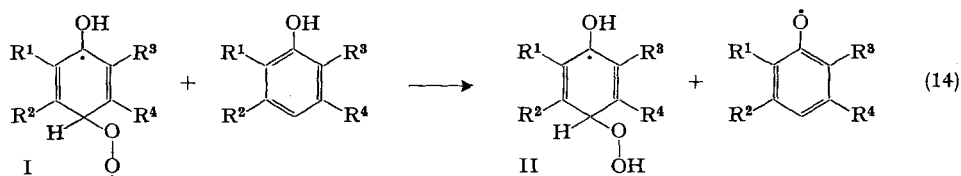


War ein als Wasserstoff-Donator wirkendes Lösungsmittel Voraussetzung für die Entstehung des Radikals II aus dem Singlett-Sauerstoff-Addukt I, so musste andererseits die Radikalstelle in II die O-H-Bindung im Hydroxyl soweit schwächen, dass ihre Trennung durch gleichzeitig anwesende Phenoxy-Radikale unter Rückbildung des betreffenden Phenols möglich wurde.

Je leichter die Wasserstoff-Abstraktion aus dem Lösungsmittel erfolgte, umso mehr Radikale des Typs II entstanden und umso mehr Phenoxy-Radikale wurden verbraucht.

Die Reaktionen Gl. (12) und (13) beschreiben also eine *intermolekulare* Wasserstoff-Verschiebung unter Beteiligung des Lösungsmittels als Wasserstoff-Donator und der wegen Gl. (2) bei der photosensibilisierten Phenoloxydation immer anwesenden Phenoxy-Radikale als Wasserstoff-Akzeptoren.

Mit diesem Schema lässt sich auch das Ergebnis von Versuch Nr. 1 interpretieren. Hier war durch Einwirkung von Singlett-Sauerstoff das Chinon entstanden, trotzdem das als Lösungsmittel benutzte Methanol nach Tabelle 3 ein schlechter Wasserstoff-Donator ist und trotzdem kein elektronisch angeregter Sensibilisator die benötigten Phenoxy-Radikale lieferte. Das Phenol selbst wirkte als Wasserstoff-Donator, und auf diese Weise entstanden die als Wasserstoff-Akzeptoren notwendigen Phenoxy-Radikale:

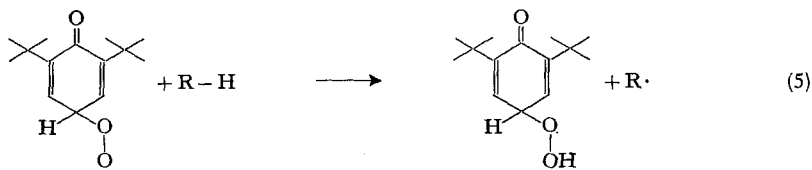


Dass diese Reaktion bei der photochemischen Phenoloxydation in Methanol nicht zum Zuge kam, lag an der viel geringeren Singlett-Sauerstoff-Konzentration im betreffenden System. Eine kinetische Betrachtung zeigt, dass bei genügend hoher Singlett-Sauerstoff-Konzentration, wie sie beim Eintropfen der NaClO-Lösung in die H₂O₂-Lösung *örtlich* entstand, pro Zeiteinheit mehr Singlett-Sauerstoff-Addukt I erzeugt wird als in Umkehrung seiner Bildungsreaktion Gl. (11) wieder zerfällt. Damit ist auch bei kleinen Phenol-Konzentrationen die Wahrscheinlichkeit einer Abreaktion des Adduktes I nach Gl. (14) gegeben. Die Umsätze waren denn auch bei dieser nicht-

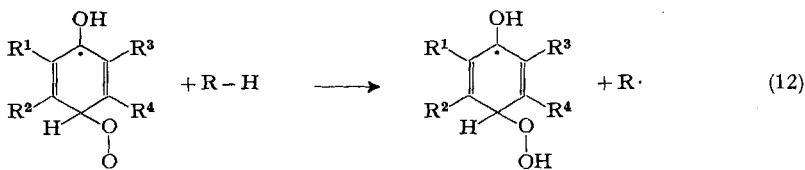
photochemischen Chinonbildung mit 3-5% gegenüber der photochemischen mit 26% entsprechend gering. Ferner wird diese Deutung gestützt durch die Tatsache, dass die Dissoziationsenergie D_{O-H} für Phenol mit 90 kcal/Mol gleich gross ist wie die Dissoziationsenergie D_{R-H} für Chloroform.

Wie in Abschnitt I ausgeführt worden ist, verläuft die Chinon-Bildung nach dem Reaktionstypus A ebenfalls unter Beteiligung des Lösungsmittels als Wasserstoff-Donator. Dort erfolgt die Wasserstoff-Abstraktion analog wie die für den Reaktionstypus B bewiesene durch eine Peroxy-Radikalstelle:

Reaktionstypus A:



Reaktionstypus B:



Dementsprechend sollte die photosensibilisierte Oxydation von 2,6-Di-(*t*-butyl)-phenol die gleiche Lösungsmittelabhängigkeit aufweisen wie die der methylsubstituierten Phenole. Wie man aus Tabelle 3 ersieht, bestätigen die entsprechenden Versuche diese Voraussage. Sie wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die in Tabelle 2 angegebenen.

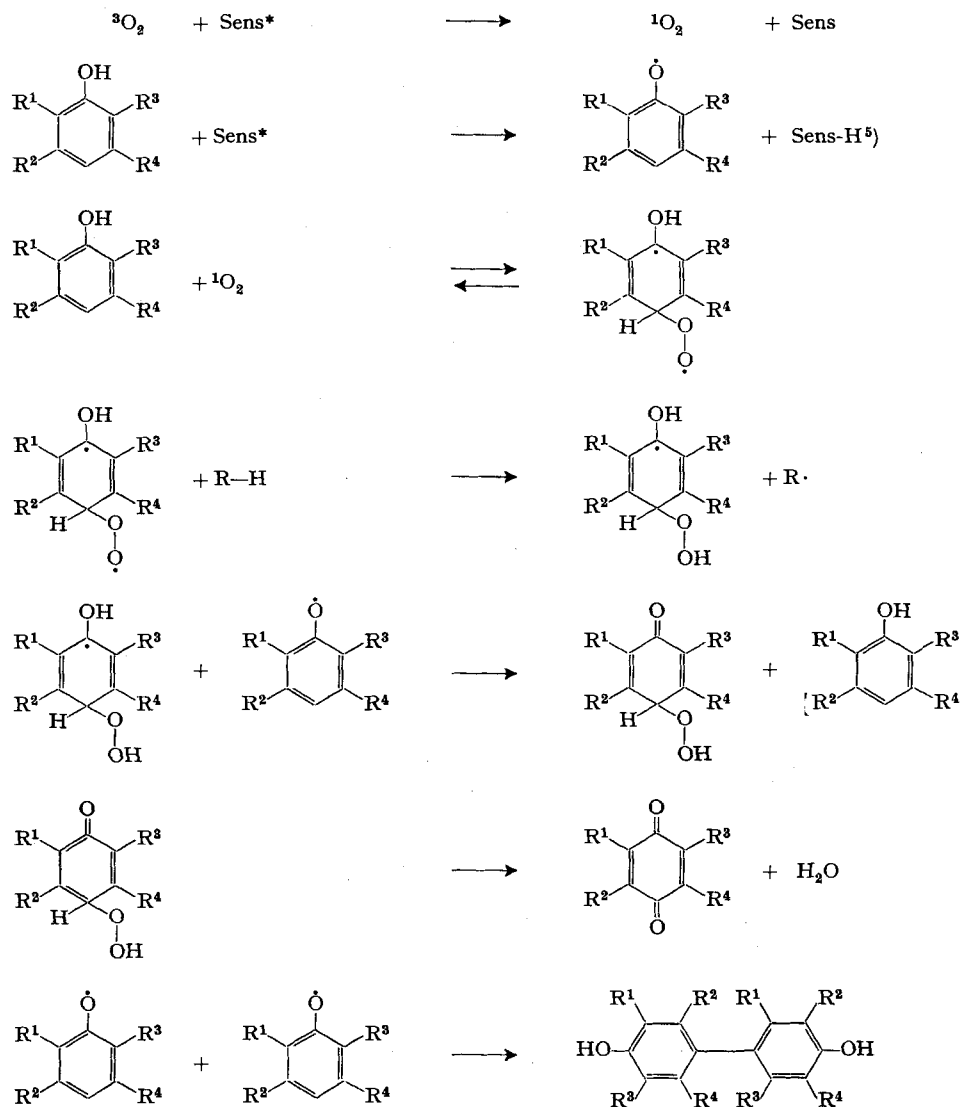
Tabelle 3. Lösungsmittelabhängigkeit der photosensibilisierten Oxydation von 2,6-Di-(*t*-butyl)-phenol

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Produkte der photosensibilisierten Oxydation
16	CH ₃ OH	<p>(sehr wenig)</p>
17	CHCl ₃	

Das Dimere entsteht wieder aus Phenoxy-Radikalen. Das *p,p'*-Dihydroxybiphenyl wird jedoch durch Phenoxy-Radikale, Singlett-Sauerstoff und HO₂-Radikale sofort zum Biphenochinon dehydriert. Die leichte Oxydierarbeit des dimeren Phenols

entspricht der Oxydierbarkeit des 2,6-Di-(*t*-butyl)-phenols durch Singlett-Sauerstoff zu Phenoxy-Radikalen, welche ihrerseits dazu führt, dass die Chinon-Bildung im Falle des 2,6-Di-(*t*-butyl)-phenols nach dem Reaktionstypus A verläuft.

IV. Der Mechanismus der photosensibilisierten Oxydation methylsubstituierter, einwertiger Phenole. – Der Ablauf der photosensibilisierten Oxydation methylsubstituierter, einwertiger Phenole nach dem Reaktionstyp A lässt sich in folgendem Schema zusammenfassen:



⁵⁾ Weitere Reaktionen, in denen der elektronisch angeregte Sensibilisator Sens* deaktiviert wird, sowie Reaktionen des Radikals ·Sens-H, finden sich in [3].

Aus diesem Reaktionsschema lässt sich ablesen, dass es auch bei den nach dem Reaktionstypus B ablaufenden photosensibilisierten Phenoloxydationen möglich ist, die Reaktion in Analogie zum Reaktionstypus A so zu lenken, dass ausschliesslich Chinone entstehen. Voraussetzung dafür ist in beiden Fällen die Verwendung eines als Wasserstoff-Donator wirkenden Lösungsmittels, dessen Dissoziationsenergie D_{R-H} den Betrag von 90 kcal/Mol nicht überschreitet. Bei der nicht-photochemischen Oxydation mit Singlett-Sauerstoff kann das Phenol selbst die Funktion des Wasserstoff-Donators übernehmen. Die in diesem Fall zur Erzielung hinreichender Umsätze notwendige hohe Phenol-Konzentration ist jedoch für die Photooxydation nicht günstig, da sie die zur Chinon-Bildung nach dem Reaktionstypus B nötige Ausbeute an Singlett-Sauerstoff zugunsten der Bildung von Phenoxy-Radikale verringert. Die auf das Chinon bezogenen Quantenausbeuten und damit die für bestimmte Umsätze aufzuwendenden Bestrahlungszeiten hängen sehr stark von der Art, Anzahl und Stellung der Substituenten an den betreffenden Phenolen ab.

Für die in seinem Laboratorium durchgeführte Reinigung des technischen 2,6-Di-(*t*-butyl)-phenols danken wir Herrn Prof. Dr. K. Bernauer, für die Herstellung und Reinigung des 2,3,5,6-Tetramethylphenols Herrn Dr. W. Brenner. Den Dres. W. Arnold, L. Chopard und W. Vetter und ihren Mitarbeitern danken wir für die Aufnahme und Interpretation der Spektren, Herrn Dr. M. Vecchi und Mitarbeitern für die Gas-Chromatogramme und dem Mikroanalytischen Laboratorium unserer Firma (Leitung Dr. A. Dirscherl) für die Analysen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. – a) *Durchführung der Photoreaktionen:* Die photosensibilisierten Phenoloxydationen wurden in einer Apparatur aus Pyrex-Glas durchgeführt, mit einer Xenon-Hochdrucklampe Osram XBO 2500 Watt mit gerichtetem Strahl, die 70 cm von der Apparatur entfernt war. Das Bestrahlungsgut wurde durch eine 1 cm dicke Schicht einer 5-proz. wässrigen Kupfersulfat-Lösung vor der starken Wärmestrahlung der Xenon-Lampe geschützt. Diese Filterlösung zirkulierte mit Hilfe einer Teflon-Membranpumpe durch einen wassergekühlten Wärmeaustauscher. Auch die Reaktionslösung wurde mit einer Teflon-Membranpumpe umgewälzt und gekühlt. Die Einspeisung trockener Luft erfolgte unmittelbar am Lichteintrittsfenster mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 6 l/Minute. Die Belichtungstemperatur lag zwischen 15° und 17°C. Bei allen Versuchen wurden *p. a.* Lösungsmittel von Merck verwendet und die eingesetzten Phenole und Vergleichssubstanzen stammten, wenn nicht anders angegeben, von der Fluka.

b) *Isolierung der Chinone aus dem Reaktionsgemisch:* Das Lösungsmittel wurde bei 40° i.V. abgezogen. Bei der anschliessenden Wasserdampfdestillation des Rückstandes ging ein kleiner Teil der nicht umgesetzten Phenole mit über. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet, der Äther i.V. abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel 0,05 bis 0,2 mm (Merck) chromatographiert. Eluiert wurde mit Toluol-Methanol 9:1 und das Lösungsmittel nach Vereinigung der einheitlichen Fraktionen i.V. abgezogen. Darauf folgte entweder eine Kristallisation oder die sofortige Charakterisierung des Rückstandes durch spektroskopische und andere Daten.

c) *Identifizierung der Reaktionsprodukte:* 25 ml der Reaktionslösung wurden i.V. auf 5 ml eingengt. Die Identifikation der darin enthaltenen Reaktionsprodukte erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben: Gas-chromatographisch auf Grund der Retentionszeiten, und dünnschicht-chromatographisch durch die R_f-Werte in verschiedenen Laufmitteln, ergänzt durch spezifische Anfärbungen. Angefärbt wurden die dimeren Phenole durch Besprühen mit dem Phenol-Reagenz nach Folin-Ciocalteu (Merck, 1:4 mit Wasser verdünnt) und nachfolgendes Entwickeln mit Ammoniakgas, und die Chinone durch Besprühen mit 20-proz. Schwefelsäure und Aufheizen der DC.-Platte auf 150°.

d) *Bestimmung der Chinon-Ausbeuten:* 10 ml Reaktionslösung wurden i.V. abgedampft. Der Rückstand, aufgenommen in 1 ml Dioxan, wurde gas-chromatographisch untersucht mit dem

Fraktovap D der Firma *Carlo Erba* (mit Integrator); Kapillar-Säule, Länge 50 m, Durchmesser 0,4 mm; Triton 305/214 als flüssige Phase; Säulentemperatur 148°, Blocktemperatur 200°; Trägergas Helium.

Versuche. – *Versuch Nr. 1:* Eine auf 5° abgekühlte Lösung von 1 g 2,3,6-Trimethylphenol in 1000 ml Methanol wurde mit 3 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Darauf liess man unter Kühlung und kräftigem Rühren im Verlauf von 10 Min. 18 ml 15-proz. wässrige Natriumhypochlorit-Lösung durch einen eintauchenden Tropftrichter unter der Oberfläche der methanolischen Lösung einfließen. Vor und während dieser Operation perlte ein schwacher Argon-Strom durch die vorgelegte Flüssigkeit. Das entstandene 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzochinon wurde nach c) durch Vergleich mit einer im Versuch 7 isolierten und charakterisierten authentischen Probe identifiziert.

Versuch Nr. 2: In eine auf 5° abgekühlte Lösung von 1 g 2,3,6-Trimethylphenol in 1000 ml Methanol liess man unter gleichen Bedingungen wie in Versuch 1 18 ml 15-proz. wässrige Natriumhypochlorit-Lösung einfließen. Das entstandene 4,4'-Dihydroxy-2,3,5,2',3',5'-hexamethyl-biphenyl wurde nach c) durch Vergleich mit einer im Versuch 11 isolierten und charakterisierten authentischen Probe identifiziert.

Versuch Nr. 3: Eine auf 5° abgekühlte Lösung von 1 g 2,3,6-Trimethylphenol in 1000 ml Methanol wurde unter Rühren mit 3 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Die Kontrolle mehrerer, in Abständen von 10 Min. entnommenen Proben nach c) zeigte keine Veränderung an.

Versuch Nr. 4 war eine Wiederholung von Versuch Nr. 2, jedoch unter Begasung mit Luft an Stelle von Argon. Das entstandene 4,4'-Dihydroxy-2,3,5,2',3',5'-hexamethyl-biphenyl wurde wie dort nach c) identifiziert.

Versuch Nr. 5: 1 g Phenol und 0,1 g Hämatoporphyrin wurden in einem Gemisch aus 1000 ml Chloroform und 100 ml Aceton 60 Min. nach a) belichtet. Die Identifikation des Reaktionsproduktes als 1,4-Benzochinon erfolgte nach c) durch Vergleich mit der aus dem Handel bezogenen Verbindung. Ausbeute (nach d) 0,5%.

Versuch Nr. 6: 1 g *m*-Kresol und 0,1 g Hämatoporphyrin wurden in einem Gemisch aus 1000 ml Chloroform und 100 ml Aceton 60 Min. nach a) belichtet. Die Identifikation des Reaktionsproduktes als Methyl-1,4-benzochinon erfolgte nach c) durch Vergleich mit der aus dem Handel bezogenen Verbindung. Ausbeute 1,5% (nach d) bestimmt).

Versuch Nr. 7: 1 g 2,3,5-Trimethylphenol und 0,1 g Hämatoporphyrin wurden in einem Gemisch aus 1000 ml Chloroform und 100 ml Aceton 60 Min. nach a) belichtet. Das entstandene 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzochinon wurde nach b) isoliert (Ausbeute nach d: 10%) und folgendermassen charakterisiert: Smp. (unkorr.) 29°. MS.⁶⁾-Signale bei *m/e* 150 (100%; *M*⁺), 122 (53%), 121 (21%), 107 (55%), 79 (50%), 68 (52%). 60-MHz-NMR.⁷⁾: Singlett bei 2,03 ppm und Dublett bei 2,05 ppm, *J* = 1,5 Hz (zusammen 9H); Quartett bei 6,57 ppm, *J* = 1,5 Hz (1H). IR. (KBr.): 1616 cm⁻¹ (konj. C=C) und 1647 cm⁻¹ (konj. Keton).

C₉H₁₀O₂ (150,17) Ber. C 71,98 H 6,71% Gef. C 72,00 H 6,42%

Versuch Nr. 8: 1 g 2,5-Dimethylphenol und 0,1 g Hämatoporphyrin wurden in einem Gemisch von 1000 ml Chloroform und 100 ml Aceton 60 Min. nach a) belichtet. Das entstandene 2,5-Dimethyl-1,4-benzochinon wurde nach b) isoliert (Ausbeute nach d: 11,0%) und folgendermassen charakterisiert: Smp. (unkorr.) 121°. MS.-Signale bei *m/e* 136 (95%; *M*⁺), 108 (31%), 96 (25%), 77 (38%), 68 (100%). 60-MHz-NMR.: Dublett bei 2,05 ppm, *J* = 1,7 Hz (3H); Quartett bei 6,64 ppm, *J* = 1,7 Hz (1H). IR. (KBr) 1654 und 1621 cm⁻¹ (konj. C=C); 1664 cm⁻¹ (konj. Keton).

C₈H₈O₂ (136,14) Ber. C 70,58 H 5,92% Gef. C 69,68 H 5,70%

Versuch Nr. 9: 1 g 2,3,6-Trimethylphenol techn., dreimal aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert, und 0,1 g Hämatoporphyrin wurden in einem Gemisch aus 1000 ml Chloroform und 100 ml Aceton 60 Min. nach a) belichtet. Das entstandene Chinon wurde nach b) isoliert und war auf Grund seiner Mikroanalyse, seiner spektroskopischen Daten und nach c) mit dem in Versuch 7 isolierten 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzochinon identisch. Ausbeute nach d): 26,4%.

Versuch Nr. 10: 1 g 2,3,5,6-Tetramethylphenol und 0,1 g Hämatoporphyrin wurden in einem Gemisch aus 1000 ml Chloroform und 100 ml Aceton 60 Min. nach a) belichtet. Das entstandene Durochinon wurde nach b) isoliert (Ausbeute nach d: 75,2%) und folgendermassen charakterisiert:

⁶⁾ Alle Massenspektren wurden mit dem Gerät MS-9 (AEI, Manchester) aufgenommen.

⁷⁾ Alle NMR.-Spektren mit CDCl₃-Lösungen, interner Standard Tetramethylsilan (0 ppm).

Smp. (unkorr.) 109°. MS.-Signale bei *m/e* 164 (45%; M^+), 136 (73%), 121 (100%), 93 (60%). 60-MHz-NMR.: Singlett bei 2,02 ppm, ^{13}C -H-Kopplung 64 Hz (12H). IR. (KBr) 1617 cm^{-1} (konj. C=C) und 1639 cm^{-1} (konj. Keton).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164,17) Ber. C 73,15 H 7,34% Gef. C 72,92 H 7,42%

Versuch Nr. 11: 1 g 2,3,6-Trimethylphenol und 0,1 g Hämatoporphyrin wurden in 1000 ml Methanol 60 Min. nach a) belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.V. wurde der Rückstand an Kieselgel 0,05–0,2 mm (*Merck*) chromatographiert, wobei zum Eluieren Toluol-Methanol 9:1 verwendet wurde. Nach Vereinigung der entsprechenden Fraktionen und Abdampfen des Lösungsmittels i.V. wurde das erhaltene 4,4'-Dihydroxy-2,3,5,2',3',5'-hexamethyl-biphenyl folgendermassen charakterisiert: MS.-Signale bei *m/e* 270 (100%; M^+), 255 (25%), 240 (55%). 60-MHz-NMR.: Singlette bei 1,83 ppm (6H) und 2,15 ppm (12H); Singlette bei 6,62 ppm (2 arom. H) und 7,99 (2 O-ständige H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (270,37) Ber. C 79,96 H 8,20% Gef. C 79,22 H 8,26%

Versuch Nr. 12: 1 g 2,3,6-Trimethylphenol und 0,1 g Hämatoporphyrin wurden in einem Gemisch aus 1000 ml Methylenchlorid und 100 ml Aceton 60 Min. nach a) belichtet. Die Reaktionsprodukte wurden nach c) durch Vergleich mit authentischen Proben als 4,4'-Dihydroxy-2,3,5,2',3',5'-hexamethyl-biphenyl (Hauptprodukt) und 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzochinon identifiziert.

Versuch Nr. 13: Analog Versuch Nr. 9.

Versuch Nr. 14: 1 g 2,3,6-Trimethylphenol und 0,1 g Hämatoporphyrin wurden in einem Gemisch von 1000 ml Tetrachlorkohlenstoff und 100 ml Aceton 60 Min. nach a) belichtet. Das Reaktionsprodukt wurde nach c) durch Vergleich mit einer authentischen Probe als 4,4'-Dihydroxy-2,3,5,2',3',5'-hexamethyl-biphenyl identifiziert.

Versuch Nr. 15: 1 g 2,3,6-Trimethylphenol und 0,1 g Hämatoporphyrin wurden in einem Gemisch aus 1000 ml Chloroform und 100 ml Aceton in der unter a) beschriebenen Apparatur 60 Min. unter Luftausschluss und Begasung mit Argon belichtet. Das Reaktionsprodukt wurde nach c) durch Vergleich mit einer authentischen Probe als 4,4'-Dihydroxy-2,3,5,2',3',5'-hexamethyl-biphenyl identifiziert.

Versuch Nr. 16: 1 g frisch destilliertes 2,6-Di-(*t*-butyl)-phenol und 0,1 g Hämatoporphyrin wurden in 1000 ml Methanol 60 Min. nach a) belichtet. Nach c) war das Hauptprodukt identisch mit 3,5,3',5'-Tetra-(*t*-butyl)-4,4'-biphenochinon⁸⁾ und das nur in geringer Menge auftretende Nebenprodukt mit 2,6-Di-(*t*-butyl)-1,4-benzochinon⁹⁾.

Versuch Nr. 17: 1 g frisch destilliertes 2,6-Di-(*t*-butyl)-phenol und 0,1 Hämatoporphyrin wurden in einem Gemisch aus 1000 ml Chloroform und 100 ml Aceton 60 Min. nach a) belichtet. Das Reaktionsprodukt war nach c) identisch mit 2,6-Di-(*t*-butyl)-1,4-benzochinon⁹⁾.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Musso in «Oxidative Coupling of Phenols», S. 2, Herausgeber: W. I. Taylor & A. R. Battersby, Marcel Dekker, Inc., New York 1967.
- [2] H.-I. Joschek & S. I. Miller, J. Amer. chem. Soc. 88, 3273 (1966); T. Matsuura, K. Omura & R. Nakashima, Bull. chem. Soc. Japan 38, 1358 (1965).
- [3] E. F. Zwickler & L. I. Grossweiner, J. physic. Chemistry 67, 549 (1963).
- [4] T. Matsuura, N. Yoshimura, A. Nishinaga & I. Saito, Tetrahedron Letters 1969 (21), 1669.
- [5] I. Saito, S. Kato & T. Matsuura, Tetrahedron Letters 1970 (3), 239.
- [6] C. S. Foote & S. Wexler, J. Amer. chem. Soc. 86, 3879 (1964).
- [7] M. S. Kharash & B. S. Joshi, J. org. Chemistry 22, 1439 (1957).
- [8] S. J. Arnold, M. Kubo & E. A. Ogryzlo, in «Oxidation of Organic Compounds», Vol. III, S. 133, Advances in Chemistry, Series 77, American Chemical Society, Washington, D.C. 1968.
- [9] A. U. Khan & D. R. Kearns, *op. cit.* [8], S. 143.
- [10] R. J. Browne & E. A. Ogryzlo, Proc. chem. Soc. 1964, 117.
- [11] C. D. Cook, E. S. English & B. Johnson Wilson, J. org. Chemistry 23, 755 (1958).

⁸⁾ Hergestellt durch Oxydation von 2,6-Di-(*t*-butyl)-phenol nach Cook *et al.* [11].

⁹⁾ Hergestellt durch Oxydation von 2,6-Di-(*t*-butyl)-phenol mit Fremyschem Salz [1].