

ZUM MECHANISMUS DER KATALYTISCHEN OXIDATION :
 EPR-SPEKTROSKOPISCHER NACHWEIS DES 2,6-DI-tert.-BUTYL-4-METHYL-PHENOXYL-
 RADIKALS BEI DER PLATIN-KATALYSIERTEN OXIDATION DES 2,6-DI-tert.-BUTYL-4-
 METHYLPHENOLS

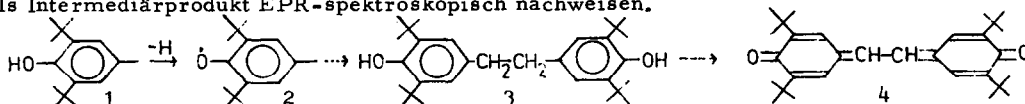
Oke Brauer, Peter Köll und Jürgen Voß[†]

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität

D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

(Received in Germany 29 April 1974; received in UK for publication 20 May 1974)

Bei der Oxidation von 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (1) mit Bleidioxid¹⁻⁴ oder Nickelperoxid⁵ zu den Verbindungen 3 und 4 läßt sich das 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenoxy-Radikal (2) als Intermediärprodukt EPR-spektroskopisch nachweisen.



Wir konnten nun zeigen, daß sich 2 auch bildet, wenn eine mit Luft gesättigte, benzolische Lösung von 1 mit Platin-Katalysator nach Adams⁶ in Kontakt gebracht wird. Die katalytische Phenoldehydrierung verläuft im vorliegenden Fall also ebenfalls radikalisch. Das von uns gemessene EPR-Spektrum^{*} des wenig stabilen 2 Radikals 2 stimmt mit Literaturangaben³ überein: Quadruplettaufspaltung $a_{CH_3}^H = 11.08 \text{ G}$ (Lit.³: 11.10 G): Triplettaufspaltung a_{meta}^H : 1.73 G (Lit.³: 1.66 G). Ein Kontrollversuch ohne Platin-Katalysator lieferte demgegenüber kein nachweisbares Radikal.

Bei der Luftoxidation von 1 in alkalischer Lösung⁷ ist hingegen das EPR-Spektrum des 2-tert.-Butyl-4-methyl-o-benzosemichinons erhalten worden^{1,7,8}. Die Interpretation des bei der Oxidation von an Aluminiumoxid adsorbiertem 1 mit Sauerstoff bei 100° (ohne Lösungsmittel) auftretenden, kaum strukturierten EPR-Signals⁹ ist nicht eindeutig.

Das Endprodukt der katalytischen Oxidation von 1 ist das 3,3',5,5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-stilbenchinon (4)¹⁰, das auf dem von uns untersuchten Wege auch präparativ zugänglich ist. Zu diesem Zweck wurden $0.005 \text{ Mol } \underline{1}$ in 100 ml trockenem Benzol gelöst. In der Lösung wurden 0.4 g Platin-Katalysator suspendiert. Anschließend wurde unter heftigem Rühren ein mäßiger O_2 -Strom während 3-4 Stunden bei $60-70^\circ$ durch einen seitlichen Ansatz über die Lösung geleitet. Das Benzol wurde nach Filtration i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus wässrigem Äthanol umkristallisiert. Ausbeute $15\% \text{ d. Th.}$: Schmp. 305° (Lit.¹⁰: $314-315^\circ$).

Über diese präparativen Aspekte der Phenoldehydrierung am Platinkontakt in flüssiger Phase,

die bisher nur in wenigen Einzelfällen beschrieben worden ist¹¹, werden wir jedoch demnächst ausführlicher berichten¹².

Während der radikalische Mechanismus der katalytischen Phenoldehydrierung in neutralem, nichtwässrigem Milieu nach den oben angeführten Befunden als bewiesen gelten kann, bleibt der Mechanismus der Platin-katalysierten Oxidation von Alkoholen, einer insbesondere auf dem Naturstoffgebiet intensiv bearbeiteten präparativen Methode¹³, unklar.

Eigene Versuche, während der katalytischen Oxidation von Propanol-2 etwa gebildete Hydroxypropyl-(2)-Radikale nachzuweisen, schlugen auch bei Verwendung einer Durchflußapparatur fehl. Im Gegensatz hierzu vermuten andere Autoren bei der Oxidation von n-Propanol an Pt in flüssiger Phase radikalische Zwischenstufen¹⁴ bzw. konnten bei der Oxidation von Methanol und Äthanol an Pd-Mohr H_2O_2 abfangen¹⁵.

Die Reaktionsprodukte der katalytischen Oxidation von Polyhydroxyverbindungen sprechen in Übereinstimmung mit dem von uns erhaltenen Befund jedoch im allgemeinen mehr für eine heterolytische Ablösung des α -Wasserstoffes an der Hydroxylgruppe zumindest von sekundären Alkoholen als Hauptreaktionsweg¹⁶. In diesem Zusammenhang werden jedoch weitere Untersuchungen notwendig sein.

Literatur :

- * Das EPR-Spektrum von 2 wurde mit dem Spektrometer ER 402 der Fa. Bruker Physik AG. aufgenommen. Die Feldkalibrierung erfolgte durch Vergleich mit Fremys Salz ($a_N = 13.1$ G). 0.4 ml einer 0.05 molaren Lsg. von 1 in Benzol wurden in einem Quarzmeßröhrchen ($\phi = 4$ mm) mit 100 mg Adams-Kat. unter Luftzutritt bei 40° 2 min geschüttelt und die Probe dann direkt vermessen.
- 1. J. K. Becconsall, S. Clough und G. Scott, *Trans. Faraday Soc.* 56, 459 (1960).
- 2. E. Müller, R. Mayer, U. Heilmann und K. Scheffler, *Liebigs Ann. Chem.* 645, 66 (1961).
- 3. K. Mukai, H. Nishiguchi, K. Ishizu, Y. Deguchi und H. Takaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 40, 2731 (1967).
- 4. R. Stebbins und F. Sicilio, *Tetrahedron* 26, 291 (1970).
- 5. R. Konaka, S. Terabe und K. Kuruma, *J. Org. Chem.* 34, 1334 (1969).
- 6. R. Adams, V. Voorhees und R. L. Shriner, *Org. Syn. Coll. Vol.* 1, 463 (1941).
- 7. M. Adams, M. S. Blois jr. und R. H. Sands, *J. Chem. Phys.* 28, 774 (1958).
- 8. J. J. Conradi und G. A. McLaren, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 4745 (1960).
- 9. I. Suzuki, Y. Ono und T. Keii, *J. Phys. Chem.* 74, 2923 (1970).
- 10. C. D. Cook, *J. Org. Chem.* 18, 261 (1953).
- 11. E. F. Lutz und P. H. Williams, *J. Org. Chem.* 34, 3656 (1969).
- 12. O. Brauer, J. Voß und P. Köll, in Vorbereitung.
- 13. K. Heyns und H. Paulsen, *Angew. Chem.* 69, 600; *Neuere Methoden d. präp. org. Chem.* 2, 208 (1960); *Advances i. Carbohydrate Chem.* 17, 169 (1962); K. Heyns, H. Paulsen, G. Rüdiger und J. Weyer, *Fortschr. chem. Forsch.* 11, 285 (1969).
- 14. V. V. Šalja, B. I. Kolotuša, F. A. Jampol'skaja und Ja. B. Goročovatskij, *Kinetika i Kataliz* 10, 1090 (1969) [*C. A.* 72, 30970 (1970)].
- 15. T. F. Macrae, *Biochem. J.* 27, 1248 (1933).
- 16. K. Heyns, W. -D. Soldat und P. Köll, *Chem. Ber.* 106, 623 (1973).