Über ein stabiles Sauerstoffbiradikal: Tetraphenyl-*p*-xylylen-4,4'-bis-[2,6-di-*tert*-butyl- phenoxy]

VON EUGEN MÜLLER, RUDI MAYER UND KLAUS SCHEFFLER

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **13 b**, 825 [1958]; eingegangen am 13. November 1958)

Vor kurzem haben BOURDON und CALVIN¹ über vergebliche Versuche zur Darstellung eines stabilen Sauerstoffbiradikals berichtet. Da uns die Synthese stabiler Bis-Aroxye auf Grund der bisherigen Erkenntnisse über die Herstellung stabiler Mono-Aroxye² und stabiler Kohlenstoff-Biradikale³ durchaus im Bereich der Möglichkeit zu liegen schien, wandten wir uns Versuchen zur Darstellung eines stabilen Bis-Aroxyls zu.

Als Ausgangs-bisphenol wählten wir das Tetraphenyl-*p*-xylylen-4,4'-bis-[2,6-di-*tert*-butyl-phenol] (I), das wir durch Kondensation des neuerdings auch aus *p*-Dilithiumbenzol und Benzophenon herstellbaren *p*-Bis-[diphenylhydroxymethyl]-benzols⁴ mit zwei Molekülen 2,6-Di-*tert*-butyl-phenol in Eisessig/Schwefelsäure nach der Methode von BAEYER und VILLIGER⁵ herstellten. I bildet farblose Kristalle, die von 274–276° schmelzen.

I: C₆₀H₆₆O₂ (819,1) B. C 87,90 H 8,12.

G. C 87,89 H 8,12.

Mol.-Gew. (nach Rast in Campher): 830.

Der Syntheseweg, die Analyse, die Mol.-Gew.-Bestimmung, das IR-Spektrum (scharfe Bande der sterisch behinderten Hydroxygruppe bei 2,75 μ) und die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff (zwei aktive H-Atome) dürften beweisend für die Konstitution von (I) sein.

Bei der Dehydrierung dieses Phenols I mittels Bleidioxid in Benzol erhält man tiefgrüne Lösungen, aus denen sich ein grünes Pulver (II) gewinnen läßt, das sich ab 135° zersetzt. Die nach der Herstellung sofort vorgenommene jodometrische Titration der grünen Lösung deutet auf einen Biradikalgehalt von 95% hin. Magnetische Messungen einer drei Stdn. alten 6,3-proz. benzolischen Lösung von II liefern paramagnetische

Suszeptibilitäts-Werte, die einem Gehalt von etwa 88% Biradikal (berechnet als Doppelradikal)⁶ entsprechen. Feste, acht Stdn. alte Proben von II ergeben einen Paramagnetismus-Wert von 76% Biradikal. Der langsam sinkende Paramagnetismus deutet auf eine Selbstzersetzung von II hin, die auch viele Mono-Aroxye zeigen. Ob eine denkbare Polymerisation für den zeitlichen Abfall des Paramagnetismus verantwortlich ist, erscheint fraglich. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen erhält man bei der Messung der paramagnetischen Resonanzabsorption ein Signal, das hier aus drei Linien besteht. Dieser Befund zeigt, daß die beiden Einzelelektronen offenbar nur an den Protonen der Phenoxykerne eine endliche Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit besitzen und daß neben den sterischen Verhältnissen nur dementsprechende mesomere Formen Bedeutung für die Stabilisierung des Bis-Aroxyls haben.

Im IR-Spektrum von II findet sich keine OH-Bande, dagegen erscheint sehr deutlich die für Aroxye charakteristische Bande bei 6,4 μ. Aus diesen Befunden ergibt sich einwandfrei, daß die Dehydrierung des Bis-phenols I zu einem Sauerstoff-Doppelradikal geführt hat, dem die Konstitution eines Tetraphenyl-*p*-xylylen-4,4'-bis-[2,6-di-*tert*-butyl-phenoxyl] (II) zuzuschreiben ist:

I: An Stelle von $\text{>O}\cdot$: >OH

II. C₆₀H₆₄O₂ (817,1) B. C 88,19 H 7,89.

G. C 87,80 H 8,05.

Die grünen Lösungen von II sind luftempfindlich (Peroxydbildung) und setzen sich unter sofortiger Entfärbung mit Phenolen im Verhältnis 1 : 1 um.

807 [1941]; E. MÜLLER u. H. PFANZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **74 B**, 1051, 1075 [1941].

⁴ R. A. BENKESER u. W. SCHROEDER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3314 [1958]; vgl. auch F. ULLMANN u. C. SCHLAEFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2001 [1904].

⁵ A. BAEYER u. V. VILLIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3018 [1902].

⁶ E. MÜLLER, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 325 [1949]; E. MÜLLER, in Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., III/2, 917, Gg. Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

¹ J. BOURDON u. M. CALVIN, J. org. Chemistry **22**, 101 [1957].

² E. MÜLLER u. K. LEY, Z. Naturforsch. **8 b**, 694 [1953]; E. MÜLLER u. K. LEY, I. Mitt.: Chem. Ber. **87**, 922 [1954]; E. MÜLLER, A. SCHICK u. K. SCHEFFLER, XI. Mitt.: Chem. Ber. 1958, im Druck; C. D. COOK, I. Mitt.: J. org. Chemistry **18**, 261 [1953]; C. D. COOK u. B. E. NORCROSS, V. Mitt.: J. Amer. chem. Soc. **78**, 3797 [1956]; G. M. COPPINGER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 501 [1957]; M. S. KHARASCH u. B. S. YOSHI, J. org. Chemistry **22**, 1435 [1957].

³ E. MÜLLER u. H. NEUHOF, Ber. dtsh. chem. Ges. **72 B**, 2063 [1939]; E. MÜLLER u. E. TIETZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **74 B**,