

Hans-Dieter Scharf*) und Fritz Döring

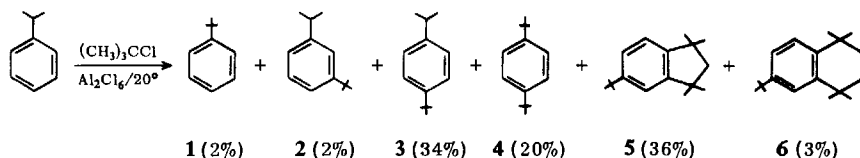
Notiz über die Darstellung von 3.5-Di-tert.-butyl-cumol

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven/Siegkreis

(Eingegangen am 11. November 1966)

Obwohl bei tert.-Butylierungen von Alkylbenzolen nach Friedel-Crafts in größerem Maße *meta*-Substitution beobachtet wird^{1,2)}, läßt sich die Di-tert.-butylierung bei Cumol in 3.5-Stellung nicht erreichen, während sie bei Toluol³⁾ (55–60% Di-tert.-butyl-toluol) und Äthylbenzol⁴⁾ (20% 3.5-Di-tert.-butyl-äthylbenzol) durchaus möglich ist.

Im Produktgemisch der tert.-Butylierung von Cumol identifizierten wir die Verbindungen 1–6.



tert.-Butylbenzol (**1**)⁵⁾, *m*- und *p*-tert.-Butyl-cumol (**2** und **3**)⁶⁾ und *p*-Di-tert.-butyl-benzol (**4**)⁷⁾ wurden zunächst destillativ aus dem Reaktionsgemisch isoliert, dann gaschromatographisch gereinigt und mit authentischen Proben IR-spektroskopisch identifiziert.

Die Substanz **6** ist mit der von Myhre und Schubert⁸⁾ aus der Reaktion von **4** mit tert.-Butylchlorid isolierten Verbindung 1.1.4.4-Tetramethyl-6-tert.-butyl-tetralin identisch und entsteht hier vermutlich auf demselben Wege.

Das 1.1.3.3-Tetramethyl-5-tert.-butyl-indan (**5**) ist noch nicht beschrieben, obwohl andere Indanderivate bei Friedel-Crafts-Alkylierungen wiederholt beobachtet wurden⁹⁾. Das gewünschte 3.5-Di-tert.-butyl-cumol (**10**) ist nicht unter den Reaktionsprodukten. Wir haben deshalb zu seiner Darstellung den folgenden Weg gewählt:

*) Neue Anschrift: Organ.-Chem. Institut der Univ. Bonn.

1) G. F. Hennon, A. J. Driesch und P. L. Dee, J. org. Chemistry 17, 11, 1102 (1952).

2) G. A. Olah, S. H. Flood und M. E. Moffatt, J. Amer. chem. Soc. 86, 1060 (1964).

3) J. Geuze, C. Ruinhard, J. Soeterbroek, P. E. Verkade und B. M. Webster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 301 (1956).

4) California Research Corp. (Erf. M. J. Schlatter), Amer. Pat. 2635114, 1953, C. A. 48, 7059 b (1954).

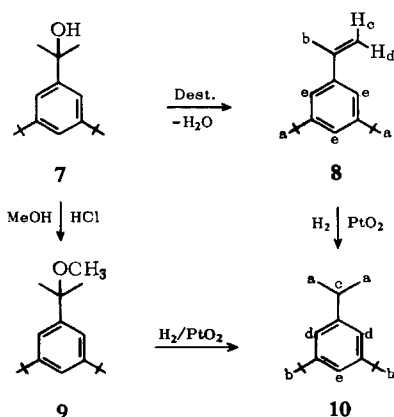
5) Beilsteins Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. V, S. 415, Springer-Verlag, Berlin 1928.

6) H. Barbier, Helv. chim. Acta 15, 592 (1932); 19, 1345 (1936).

7) P. D. Bartlett, M. Roha und R. M. Stiles, J. Amer. chem. Soc. 76, 2349 (1954).

8) P. C. Myhre und W. M. Schubert, J. org. Chemistry 25, 708 (1960).

9) I. P. Labunskii und I. P. Tsukervanik, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 80, 369 (1951), C. A. 46, 5022 b (1952); M. J. Schlatter, J. Amer. chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Symp. No. 35, S. 5–16 (1955); No. 2, 77–82 (1956); L. Schmerling, J. P. Luvisi und R. W. Welch, J. Amer. chem. Soc. 81, 2718 (1959).



Ausgehend vom 3.5-Di-tert.-butyl-toluol³⁾ wurde Dimethyl-[3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-carbinol (7) in drei Stufen nach l. c.¹⁰⁾ hergestellt und in Analogie zu einem Verfahren von *Hermans* et. al.¹¹⁾ Wasser abgespalten, wobei 3.5-Di-tert.-butyl-isopropenylbenzol (8) in guter Ausbeute entsteht. Katalytische Hydrierung ergibt dann quantitativ das gesuchte 3.5-Di-tert.-butyl-cumol (10). Die Überführung von 7 in 9 und anschließende hydrierende Ätherspaltung mit PtO₂ als Katalysator führt ebenfalls zu 10.

Beschreibung der Versuche

tert.-Butylierung von Cumol: In eine Mischung von 2.0 Mol (240 g) *Cumol* und 4.4 Mol (408 g) *tert.-Butylchlorid* wurden unter Rühren innerhalb von 8 Stdn. bei 20° 13 g Al₂Cl₆ langsam in kleinen Portionen eingetragen. Nach weiteren 2 Stdn. wurde auf Eis gegossen, mit Ligroin (40–80°) extrahiert und der Extrakt mit Hydrogencarbonat neutralisiert. Nach Abdampfen des Ligroins hinterblieben 280 g eines Öls, das zunächst kurzwegdestilliert wurde: 140 g Destillat, 135 g polymerer Rückstand (verworfen). Rektifikation des Destillats an einer heizbaren 1-m-Drahtschwammkolonne mit automatischer Rücklaufkontrolle ergab folgende Fraktionen:

- I) 3 g 1, Sdp.₉ 49°, n_D^{20} 1.4920,
- II) 3 g 2, Sdp.₁₂ 94°, n_D^{20} 1.4947,
- III) 49 g 3, Sdp.₁₂ 98°, n_D^{20} 1.4970,
- IV) 29 g 4, Sdp.₁₂ 110–112°, Schmp. 77–78°.

Nach gaschromatographischer Reinigung¹²⁾ sind diese Substanzen mit den entsprechenden, in l. c.^{6,7)} beschriebenen identisch.

- V) 51 g 5, Sdp.₁₂ 120–122°, Schmp. 43.5°.

C₁₇H₂₆ (230.4) Ber. C 88.62 H 11.38 Gef. C 88.5 H 11.4¹³⁾ Mol.-Gew. 230¹⁴⁾

10) *W. van Hartingsveldt, P. E. Verkade und B. M. Webster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **75**, 349 (1956).

11) *H. K. F. Hermans, A. G. Knaeps und C. A. M. van der Eyken, Ind. chim. belge* **24**, 1467 (1959).

12) Gerät F + M, 720, Säule 6 ft. Apiezon 20%, 200°, He-Trärgas 50 ccm/Min.

13) Die Elementaranalysen wurden mit einem C, H, N-Automaten ausgeführt, *H. Weitkamp und F. Korte, Chemie-Ing.-Techn.* **35**, 429 (1963).

14) Massenspektrometrisch bestimmt. Gerät: CEC 21–110 mit direktem Einlaß.

NMR¹⁵⁾: CH₃, singul., $\tau = 8.7$ (21 H), -CH₂- $\tau = 8.1$ (2 H), arom. H $\tau = 2.65-3.3$ (3 H).

VI) 3.6 g 6, Sdp.₈ 130–132°, Schmp. 63°, übereinstimmend mit der Literatur⁸⁾.

Dimethyl-[3.5-di-tert.-butyl-phenyl]-carbinol (7): Die von uns nach I. c.¹⁰⁾ hergestellte kristallisierte Substanz schmilzt bei 44–45°, Sdp._{0.1} 93–96°.

3.5-Di-tert.-butyl-isopropenylbenzol (8): 60 g 7 wurden mit einer Spur *Phosphorsäure* i. Vak. bei 30 Torr destilliert. Das Destillat (51 g) wurde in Petroläther aufgenommen, die Lösung mit MgSO₄ getrocknet und nach Abdampfen des Lösungsmittels rektifiziert. Sdp.₁₂ 127–128°, n_D^{20} 1.5045, d_4^{20} 0.8814. Ausb. 48 g (80%).

C₁₇H₂₆ (230.4) Ber. C 88.62 H 11.38 Gef. C 88.5 H 11.4¹³⁾ Mol.-Gew. 230¹⁴⁾

UV (Methanol): λ_{\max} 243 ($\epsilon = 10051$), 210 m μ (31 700).

NMR¹⁵⁾: Die tert.-Butylprotonen (a) zeigen ein Singulett (18 H) bei $\tau = 8.69$. Die Protonen der b-Methylgruppe ($\tau = 7.89$) koppeln mit den Vinylprotonen c und d ($J < 2$ Hz). Vinylproton c ergibt ein Multiplett bei $\tau = 5.02$, d bei $\tau = 4.73$. Für die aromatischen Protonen (e) ergibt sich ein nichtaufgelöstes Multiplett bei $\tau = 2.73$.

3.5-Di-tert.-butyl-cumol (10): 8 wurde in Äthanol mit 5% Pd/Aktivkohle als Katalysator bei Raumtemp. hydriert. Ausb. quantitativ. Sdp.₁₂ 121–122°, n_D^{20} 1.4860, d_4^{20} 0.8720.

C₁₇H₂₈ (232.4) Ber. C 87.86 H 12.14 Gef. C 87.9 H 12.1¹³⁾ Mol.-Gew. 232¹⁴⁾

NMR¹⁵⁾: Das tert. H-Atom (c) der Isopropylgruppe ergibt erwartungsgemäß ein Septett mit dem Schwerpunkt bei $\tau = 7.16$. Die Methylprotonen a ergeben ein Dublett ($\tau = 8.79$), dessen zu tieferem Feld gelegene Bande mit dem Singulett der tert.-Butylgruppen (b) ($\tau = 8.70$, 21 H) zusammenfällt. $J_{a,c} = 7$ Hz. Die aromatischen Protonen (d) ergeben ebenfalls ein Dublett bei $\tau = 3.01$ ($J_{d,e} = \text{ca. } 2$ Hz). Das e-Proton zeigt folglich ein Triplett bei $\tau = 2.82$ ($J = \text{ca. } 2$ Hz).

Hydrierende Spaltung des Methyl-[α,α -dimethyl-3.5-di-tert.-butyl-benzyl]-äthers (9) zu 10: In einer Lösung von 20 g 7 in 100 ccm *Methanol* wurden etwa 2 Gew.-% HCl-Gas gelöst und die Mischung 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit PtO₂ als Katalysator hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Entfernen des Lösungsmittels verblieben 16 g (91%) 10. Eine vor der Hydrierung isolierte Probe von 9, Schmp. 55°, wurde analysiert.

C₁₈H₃₀O (262.4) Ber. C 82.38 H 11.52 Gef. C 82.5 H 11.6¹³⁾ Mol.-Gew. 262¹⁴⁾

¹⁵⁾ In CCl₄ mit TMS als innerem Standard. Gerät: Varian A 60.