

Hans Musso und Karl-Heinz Bantel

Über Wasserstoffbrücken, X¹⁾

Behinderung und Förderung von Wasserstoffbrücken durch tert.-Butylgruppen in *o*-Nitro- und *o*-Amino-phenolen

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg²⁾

(Eingegangen am 6. August 1968)

Gemessen an der langwelligen Verschiebung von OH-Banden im IR-Spektrum wird die H-Brücke in *o*-Nitro-phenolen verstärkt, wenn eine tert.-Butylgruppe die OH-Gruppe auf die Nitrogruppe drückt, und geschwächt, wenn eine tert.-Butylgruppe neben der Nitrogruppe diese aus der Benzolebene verdreht. — Bei *o*-Amino-phenolen verursacht eine tert.-Butylgruppe nur dann eine OH...N-Brücke, wenn sie neben der OH-Gruppe steht, und hier wird die Brücke durch eine zweite tert.-Butylgruppe neben der Aminogruppe gefördert. — Für die Stärke sehr fester H-Brücken, z. B. in *o*-Hydroxy-azofarbstoffen, ist die Verschiebung des OH-Signals im NMR-Spektrum zu niedrigerem Magnetfeld ein besseres Maß als die sehr breite und verwaschene OH-Bande im IR-Spektrum.

Viele Substituenten in *o*-Stellung zu einer phenolischen Hydroxygruppe sind in der Lage, als Akzeptor für eine Wasserstoffbrücke mit der OH-Gruppe zu wirken. Das Auftreten und das Ausmaß dieser intramolekularen Wechselwirkung erkennt man an vielen physikalischen und chemischen Eigenschaften, am besten vielleicht an der langwelligen Verschiebung der OH-Valenzschwingungsfrequenz im IR-Spektrum³⁾ gegenüber einer *p*-substituierten Modellverbindung (z. B. **1** und **2**).

Es überrascht und widerspricht der Erwartung vieler Fachgenossen, daß sich im *o*-Amino-phenol auch mit sehr empfindlichen spektroskopischen Methoden keine H-Brücke nachweisen läßt, auch dann nicht, wenn zwei *o*-Methylgruppen die beiden zur Brückenbildung befähigten Gruppen aufeinander drücken⁴⁾. Das ist erstaunlich, weil nach den IR-Spektren bei Aminoalkoholen⁵⁾ und *o*-Phenylendiamin^{6,7)} H-Brücken zustandekommen.

¹⁾ IX. Mittel.: H. Musso und H. Pietsch, Chem. Ber. **100**, 2854 (1967).

²⁾ Derzeitige Anschrift: 355 Marburg (Lahn), Bahnhofstraße 7.

³⁾ W. Lüttke und R. Mecke, Z. physik. Chem. [Leipzig] **196**, 56 (1950).

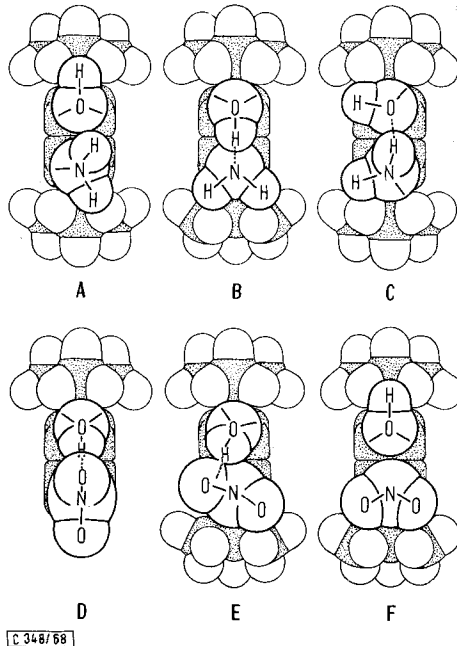
⁴⁾ VIII. Mittel.: H. Musso und G. Sandrock, Chem. Ber. **97**, 2076 (1964).

⁵⁾ P. J. Krueger und H. D. Mettee, Canad. J. Chem. **43**, 2970 (1965); M. Kuhn, W. Lüttke und R. Mecke, Z. analyt. Chem. **170**, 400 (1959).

⁶⁾ A. N. Hamby und B. Y. O'Grady, Austral. J. Chem. **17**, 860 (1964).

⁷⁾ P. J. Krueger, Canad. J. Chem. **45**, 2135 (1967).

Das Ausbleiben einer intramolekularen Brückenbildung in *o*-Amino-phenolen muß so erklärt werden, daß die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare beider Gruppen mit der π -Elektronenwolke des aromatischen Ringes diese so wie in **A** fixiert und daß die dadurch erzielte Resonanzenergie durch den bei der H-Brückenbildung in **B** oder **C** freiwerdenden Energiebetrag nicht merklich kompensiert werden kann.



In dieser Arbeit wird untersucht, ob die sperrige *tert.*-Butylgruppe als Substituent neben einer OH- und NH₂-Gruppe in *o*-Amino-phenolen geeignet ist, diese Gruppen in eine solche Orientierung zueinander zu bringen (wie in **B** oder **C**), daß es zur Wasserstoffbrückenbildung kommt. In diesem Zusammenhang läßt sich auch der Einfluß von *tert.*-Butylgruppen auf die bereits vorhandenen H-Brücken in *o*-Nitro-, *o*-Brom- und *o*-Phenyl-azophenolen ermitteln.

Sterischer Einfluß von *tert.*-Butylgruppen auf Substituenten in *o*-Stellung

Rotationssymmetrische Substituenten wie die Halogene werden durch eine *o*-*tert.*-Butylgruppe einfach etwas in Richtung auf die andere *o*-Stellung gedrückt. Ob dabei beide Gruppen geringfügig aus der Benzolebene ausweichen, ist nicht genau bekannt und für die weitere Diskussion ohne Belang.

Hydroxygruppen am Benzolring bevorzugen eine Konformation, in der die O—H-Bindung in der Benzolebene liegt (**A**), kenntlich an der gegenüber aliphatischen Alkoholen langwellig verschobenen O—H-Valenzschwingungsfrequenz bei 3610/cm. Diese Konformation soll energieärmer sein als eine, in der die OH-Bindung senkrecht auf

der Benzolebene steht⁸⁾. 2-tert.-Butyl-phenole dagegen zeigen neben dieser intensiven OH-Bande noch eine wenig intensive Bande bei ca. 3640/cm (Tab. 1), die anzeigt, daß in ca. 10% der Molekeln die OH-Gruppe in der Benzolebene zur tert.-Butylgruppe hin gerichtet ist. In 2.6-Di-tert.-butyl-phenolen ist im Spektrum nur noch die kurzwellige Bande zu sehen. Die beim Zusammendrücken von OH- und tert.-Butylgruppe aufzuwendende Energie wird von der Resonanzenergie überspielt⁸⁾.

Das Spektrum des partiell deuterierten 2.5-Di-tert.-butyl-anilins zeigt mit den beiden H–N–D-Banden an, daß die Aminogruppe in allen Molekeln durch eine *o*-tert.-Butylgruppe unsymmetrisch wird⁹⁾ (Tab. 2), obwohl die UV-Spektren von 2-tert.-Butyl- und 2.6-Di-tert.-butyl-anilinen keine Mesomeriebehinderung erkennen lassen¹⁰⁾.

Eine Nitrogruppe wird bereits durch Methylgruppen in *o*-Stellung weitgehend aus der Benzolebene verdrillt (66°)¹¹⁾. In *o*-Nitro-tert.-butyl-derivaten steht die Nitrogruppe praktisch senkrecht zur Benzolebene (Kalottenbild F) und kann sich mit einem der beiden Sauerstoffatome nur geringfügig einem H-Brückendonator in der anderen *o*-Stellung nähern, wie z. B. in E. Dabei ist anzunehmen, daß in E das Proton mehr von der seitlichen π -Wolke der Nitrogruppe assoziiert wird als von den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs wie in D.

tert.-Butyl-*o*-nitro-phenole

Bei methylsubstituierten *o*-Nitro-phenolen ist bekannt, daß die mittelstarke H-Brücke sowohl durch eine Methylgruppe neben der OH-Gruppe wie auch neben der Nitrogruppe und auch durch zwei Methylgruppen neben beiden Substituenten in zunehmendem Maße gefördert wird, kenntlich an der steigenden langwelligen Verschiebung der OH-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum: $\Delta\Delta\tilde{\nu} - 32$, $- 54$ und $- 119$ /cm¹²⁾.

Aus den IR-Spektren der tert.-butylierten Nitrophenole **1**–**6** in ca. 10^{-3} *m* Tetrachlorkohlenstofflösung erkennt man, daß dieser wesentlich größere Substituent die H-Brücke deutlich anders beeinflußt als die Methylgruppe (Tab. 1, Abbild. 1a–e).

Im 4-Nitro-2.5-di-tert.-butyl-phenol (**1**) liegt die OH-Bande bei 3596/cm nur 4/cm kürzerwellig als im 4-Nitro-phenol, da der acidifizierende Effekt der Nitrogruppe durch die Verdrillung aus der Benzolebene geringer wird, daneben erkennt man bei 3637/cm auch die zur tert.-Butylgruppe hin orientierte OH-Gruppe. 2-Nitro-5-tert.-butyl-phenol (**2**) besitzt mit einer langwelligen Verschiebung der OH-Bande von $- 371$ /cm eine etwa ebenso feste H-Brücke wie *o*-Nitro-phenol ($\Delta\tilde{\nu} - 358$ /cm), so daß **1** und **2** als Vergleichssubstanzen für tert.-butylierte Nitrophenole ohne und mit

⁸⁾ K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.* **38**, 1092 (1960); J. J. Wren und P. M. Lenthén, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 2557. Die Resonanzenergie zwischen Benzolring und OH-Gruppe wird mit 7 und 3.1 kcal/Mol angegeben (L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, S. 188, 260; Verlag Chemie, Weinheim, 1962; P. V. Huang, M. Couzi und J. Lascombe, *J. Chim. phys.* **64**, 1056 (1967)); die der NH₂-Gruppe mit 6 bzw. 3.5 kcal/Mol (J. C. Evans, *Spectrochim. Acta [Amsterdam]* **16**, 428 (1960)).

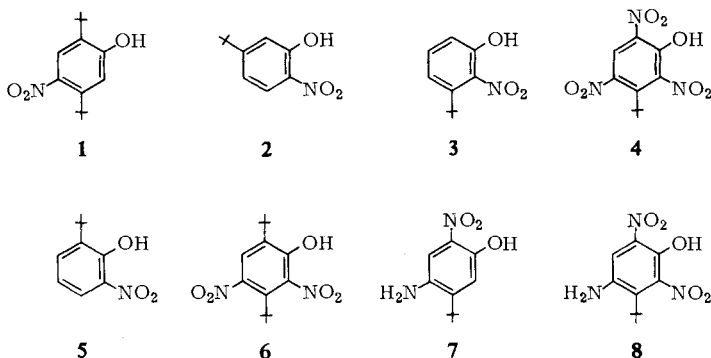
⁹⁾ A. N. Hambly und B. Y. O'Grady, *Chem. and Ind.* **1963**, 86.

¹⁰⁾ B. M. Wepster, *Recueil Trav. chim. Pay-Bas* **76**, 357 (1957); J. Burges, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Visser und B. M. Wepster, *ebenda* **77**, 467 (1958).

¹¹⁾ J. Trotter, *Canad. J. Chem.* **37**, 351, 1009, 1487 (1959); *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **12**, 605 (1959).

¹²⁾ H. Musso, *Chem. Ber.* **95**, 1722 (1962).

normaler intramolekularer H-Brücke dienen sollen. Drückt nun die tert.-Butylgruppe wie im 2-Nitro-6-tert.-butyl-phenol (**5, D**) auf die OH-Gruppe, so wird die H-Brücke enorm verstärkt ($\Delta\tilde{\nu} - 497$, $\Delta\Delta\tilde{\nu} - 126/\text{cm}$). Steht die tert.-Butylgruppe jedoch neben der Nitrogruppe, so wird die H-Brücke erheblich geschwächt, denn die OH-Bande von 2-Nitro-3-tert.-butyl-phenol (**3**) liegt bei $3495/\text{cm}$ ($\Delta\tilde{\nu} - 101$ oder $\Delta\Delta\tilde{\nu} + 270/\text{cm}$). Werden beide Gruppen durch tert.-Butylreste gestützt, wie im 2,4-Dinitro-3,6-di-tert.-butyl-phenol (**6**), so wird die Brücke durch den Druck auf die OH-Gruppe wieder etwas fester: $\Delta\tilde{\nu} - 146$, $\Delta\Delta\tilde{\nu} + 225/\text{cm}$ (**E, F**).

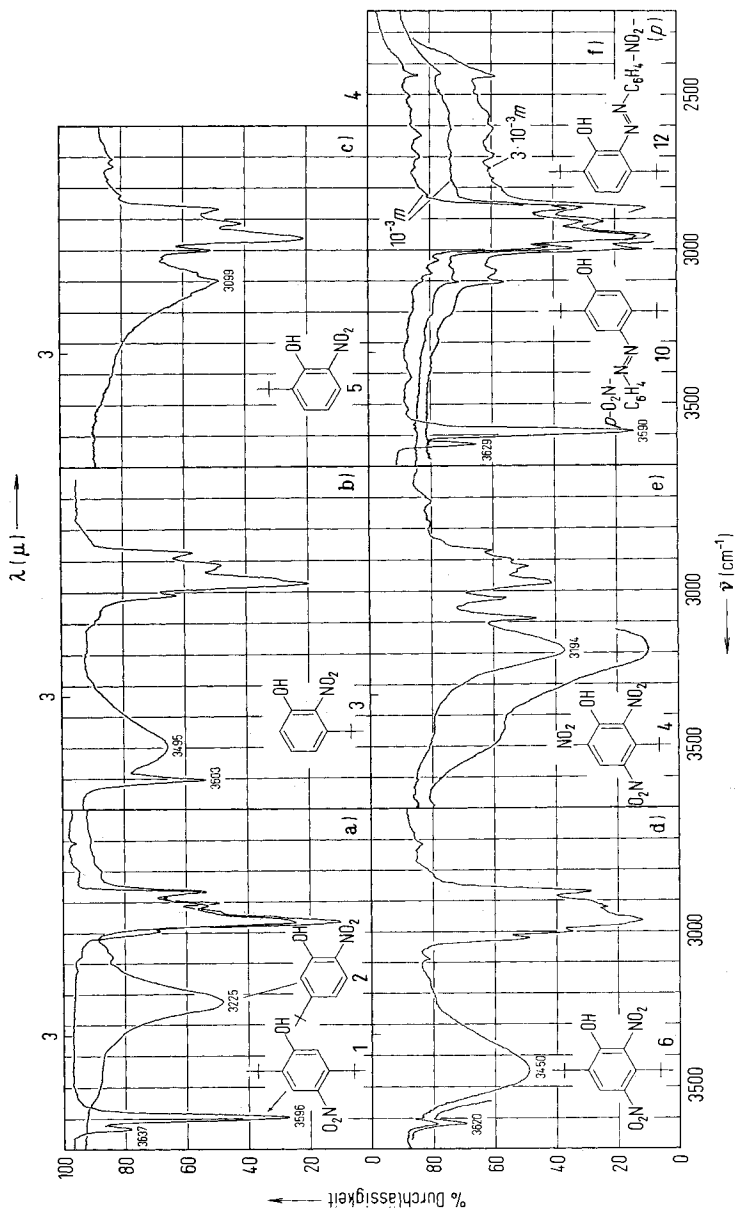


Tab. 1. OH-Banden in IR- und NMR-Spektren von Nitrophenolen
($\tilde{\nu}$ in cm^{-1} , δ in ppm)

	IR in $10^{-3}m$ CCl_4 -Lösung					NMR (CDCl_3) 5–10%
	$\tilde{\nu}_{\text{OH frei}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	$\tilde{\nu}_{\text{OH assoz.}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	$\Delta\tilde{\nu}$	
Phenol	3610	20				
2,5-Di-tert.-butyl-phenol	3641 3605	20 20				
4-Nitro-phenol	3592	25				
2-Nitro-phenol			3234	87	-358	
2,4-Dinitro-phenol			3221	120	-371	
4-Nitro-2,5-di-tert.-butyl-phenol (1)	3637 3596	20 20				5.89
2-Nitro-5-tert.-butyl-phenol (2)			3225	120	-371	
2-Nitro-3-tert.-butyl-phenol (3)	3603	30	3495	200	-101	+ 270
2,4,6-Trinitro-3-tert.-butyl-phenol (= tert.-Butyl-pikrinsäure) (4)			3450 s 3194	140	-146 -402	+225 - 31
2-Nitro-6-tert.-butyl-phenol (5)			3099	200	-497	-126
2,4-Dinitro-3,6-di-tert.-butyl-phenol (6)	3620	20	3450	190	-146	+225
2-Nitro-4-amino-5-tert.-butyl-phenol (7)	(ν_{NH_2} 3486, 3395)		3255	100	-341	+ 30
2,6-Dinitro-4-amino-3-tert.-butyl-phenol (8)	(ν_{NH_2} 3500, 3407)		3235	100	-361	+ 10
4-Brom-2,5-di-tert.-butyl-phenol (9)	3639 3601	20				4.68
2-Brom-3,6-di-tert.-butyl-phenol (11)			3481	33	-120	6.38
4'-Nitro-4-hydroxy-azobenzol	3595	30				
4'-Nitro-4-hydroxy-2,5-di-tert.-butyl-azobenzol (10)	3629 3590	20 20				6.00
4'-Nitro-2-hydroxy-azobenzol			3400–2250	640		12.46
4'-Nitro-2-hydroxy-3,6-di-tert.-butyl-azobenzol (12)			3400–2200	700		15.78
2,4-Bis-[4-nitro-benzolazo]-3,6-di-tert.-butyl-phenol (13)			3470–2100	800		16.72

s = Schulter

Die Sauerstoffatome der Nitrogruppe in **3** und **6** werden aus der Benzolebene herausgedreht, wodurch sich der Abstand zum Donator vergrößert, bei **3** so stark, daß man an der Bande bei 3603/cm sogar einen hohen Prozentsatz nicht assoziierter OH-Gruppen erkennt; bei **6** ist es eine deutlich erkennbare geringe Menge (E und F).



[349, 58]

Abbild. 1. Ausschnitte aus den IR-Spektren ($10^{-3}m$, CCl_4) von a) 4-Nitro-2,5-di-tert.-butyl-(**1**) und 2-Nitro-5-tert.-butylphenol (**2**), b) 2-Nitro-3-tert.-butylphenol (**3**), c) 2-Nitro-6-tert.-butylphenol (**5**), d) 2,4-Dinitro-3,6-di-tert.-butylphenol (**6**), e) tert.-Butyl-pikrinsäure (**4**), f) 4-Nitro-4-hydroxy-2,5-di-tert.-butyl- und 4-Nitro-2-hydroxy-3,6-di-tert.-butyl-azobenzol (**10** und **12**)

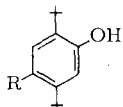
Diese Behinderung der Brücke wird in **6** durch den Druck auf die Hydroxygruppe teilweise wieder kompensiert, der Effekt ist aber nur etwa halb so groß wie bei **5** ($\Delta\tilde{\nu} \mathbf{3} - \Delta\tilde{\nu} \mathbf{6} = -45/\text{cm}$; $\Delta\tilde{\nu} \mathbf{2} - \Delta\tilde{\nu} \mathbf{5} = -126/\text{cm}$).

Die Lage der OH-Banden in den Spektren von tert.-Butyl-pikrinsäure (**4**) und 2,6-Dinitro-4-amino-3-tert.-butyl-phenol (**8**) zeigt beim Vergleich mit denen von **2** und **7** ($\Delta\tilde{\nu} -402$ und -361 ; $\Delta\Delta\tilde{\nu} -31$ und $+10/\text{cm}$) an, daß in beiden Verbindungen die OH-Gruppen die stärkere H-Brücke zu den weniger verdrillten NO₂-Gruppen in der 6-Stellung bevorzugen. Bei **4** liegen nach der breiten Schulter im Spektrum bei 3450/cm ca. 10% der OH-Gruppen zur Nitrogruppe in 2-Stellung assoziiert vor (Abbild. 1e).

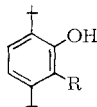
Die Zunahme der Wasserstoffbrückenfestigkeit von **6** zu **4** gibt sich auch an der Verschiebung der Signale des OH-Protons in den Kernresonanzspektren nach niedrigerem Feld sehr deutlich zu erkennen: $\delta\text{OH } \mathbf{1}: 5.89$; **6**: 7.42; **4**: 10.98 ppm (Tab. 1).

tert.-Butyl-*o*-brom-phenole

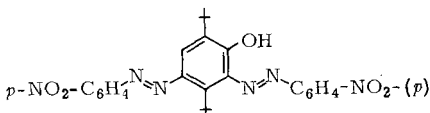
Im 2-Brom-phenol ist die OH-Bande im IR-Spektrum durch die H-Brücke gegenüber 4-Brom-phenol um 74/cm langwelliger verschoben¹³⁾. Diese Differenz beträgt zwischen den Di-tert.-butyl-derivaten **9** und **11** -120/cm. Die Wasserstoffbrücke wird durch den Stützeffekt der tert.-Butylgruppen also um ca. 50% verstärkt. Im NMR-Spektrum absorbiert das OH-Proton von **11** bei einem um 1.70 ppm niedrigerem Feld als das von **9** (Tab. 1).



9: R = Br



11: R = Br



13

10: R = N₂C₆H₄-NO₂-(*p*) **12**: R = N₂C₆H₄-NO₂-(*p*)

tert.-Butylierte *o*-Hydroxy-azobenzol-Derivate

In 2-Hydroxy-azobenzol-Derivaten ist die intramolekulare H-Brücke so fest, daß die OH-Bande im IR-Spektrum nur noch einen sehr breiten Absorptionsbereich von 3400–2100/cm verursacht (Tab. 1, Abbild. 1f), in dem sich Unterschiede in der Brückenfestigkeit nicht mehr deutlich erkennen lassen. Hier ist das scharfe OH-Signal im NMR-Spektrum ein besseres Indiz, zumal bei sehr festen Brücken in dem für die NMR-Spektren üblichen höheren Konzentrationsbereich (0.02–0.2 *m*) kaum die Gefahr der intermolekularen Assoziation besteht. Die H-Brücke in 4'-Nitro-2-hydroxy-azobenzol macht sich gegenüber dem 4'-Nitro-4-hydroxy-2,5-di-tert.-butyl-azobenzol (**10**) in einer Verschiebung von 6.00 nach 12.46 ppm zu tieferem Feld bemerkbar. Der Stützeffekt zweier tert.-Butylgruppen in **12** verlagert das Signal noch um 3.32 Einheiten nach 15.78 ppm; im 2,4-Bis-[4-nitro-benzolazo]-3,6-di-tert.-butyl-phenol (**13**) sogar nach 16.72 ppm.

¹³⁾ A. W. Baker, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3598 (1958); D. A. K. Jones und J. G. Watkinson, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2371.

***o*-Amino-phenole**

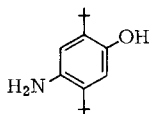
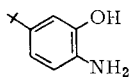
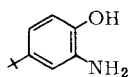
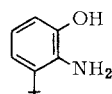
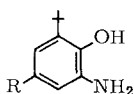
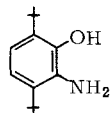
Im 2-Amino-3-*tert.*-butyl-phenol (**17**) ist die *tert.*-Butylgruppe praktisch wirkungslos, denn die OH- und NH₂-Gruppe absorbieren im IR-Spektrum unabhängig voneinander wie in den Modellverbindungen **14**, **15** und **16** (Tab. 2, Abbild. 2a, b). Lediglich im Spektrum der partiell deuterierten Substanz erkennt man zwei DNH-Banden, was anzeigt, daß die Wasserstoffatome der NH₂-Gruppe durch die *o*-ständige *tert.*-Butylgruppe nicht mehr gleichwertig sind (A).

Tab. 2. IR-Banden bei *o*-Amino-phenolen (CCl₄, $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹)

	$\tilde{\nu}$ OH	$\Delta\tilde{\nu}$ OH	$\tilde{\nu}_{as}NH_2$	$\tilde{\nu}(D)NH$	$\tilde{\nu}_sNH_2$	$\tilde{\nu}OD$	$\tilde{\nu}_{as}ND_2$	$\tilde{\nu}(H)ND$	$\tilde{\nu}_sND_2$
2,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-anilin			3490	3464 3422	3399				
4-Amino-2,5-di- <i>tert.</i> -butyl-phenol (14)	3609		3465		3378				
2-Amino-phenol	3616		3483	3440	3395	2673	2599	2537	2483
2-Amino-5- <i>tert.</i> -butyl-phenol (15)	3613		3475	3432	3390	2670	2590	2534	2488 2472
2-Amino-4- <i>tert.</i> -butyl-phenol (16)	3610		3479		3390				
2-Amino-3- <i>tert.</i> -butyl-phenol (17)	3617		3494	3471 3425	3401	2672	2609	2564 2532	2483
2-Amino-6- <i>tert.</i> -butyl-phenol (18)	3646 3410	—236	3475 _s		3398 3328				
2-Amino-4,6-di- <i>tert.</i> -butyl-phenol (19)	3644 3410	—234	3475 _s		3396 3329	2691 2540	2585 _s		2541 2438
2-Amino-3,6-di- <i>tert.</i> -butyl-phenol (20)	3644 3300	—344	3496	3428 2330 _s	3402	2693 2460	2610	2560	2446

s = Schulter

Erst wenn die *tert.*-Butylgruppe die OH-Gruppe auf die Aminogruppe preßt, kommt es zur H-Brückenbildung. In den Spektren von 2-Amino-6-*tert.*-butyl- und 2-Amino-4,6-di-*tert.*-butyl-phenol (**18** und **19**) erkennt man neben der Bande von den nicht assoziierten OH-Gruppen bei 3646/cm eine breite verschobene O—H...N-Bande um 3410/cm mit einer kurzwelligen Schulter bei ca. 3475/cm und zwei Maxima bei 3398 und 3328/cm, die der nicht assoziierten und assoziierten Aminogruppe zugeordnet werden (Abbild. 2c, Formeln A und B).

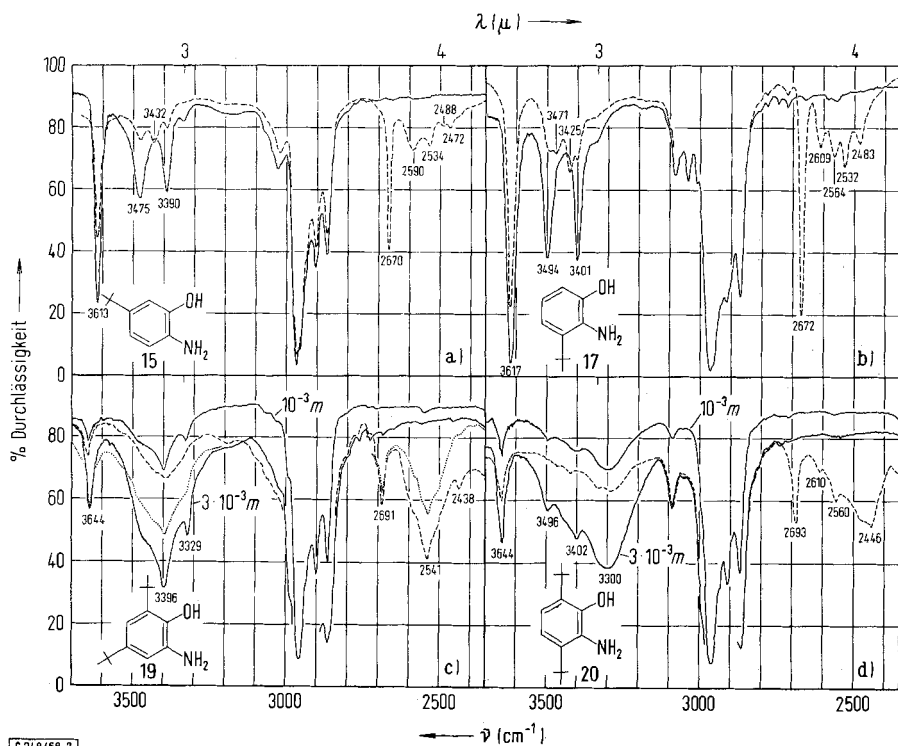
**14****15****16****17****18:** R = H**19:** R = C(CH₃)₃**20**

Im 2-Amino-3,6-di-*tert.*-butyl-phenol (**20**) wird die OH...N-Brücke noch verstärkt, denn die OH-Bande wird von 3644 nach 3300/cm verlagert. Auch hier ist aus den

NH-Banden bei 3496 und 3402/cm selbst bei partieller Deuterierung kein sicherer Hinweis darauf zu entnehmen, ob außerdem noch, wie im Kalottenmodell C angedeutet, eine H-Brücke von der Aminogruppe zur OH-Gruppe vorliegt (Tab. 2, Abbild. 2d). Der Prozentsatz intramolekular assoziierter Moleküle erscheint nach der Intensität der Banden für die freien OH-Gruppen bei **20** etwas geringer als bei **18** und **19**.

Die Herstellung der in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen erfolgte größtenteils nach bekannten Methoden. Für viele in der nachstehenden Arbeit¹⁴⁾ aufgeführten Substanzen liefern die hier genannten spektroskopischen Argumente den Konstitutionsbeweis.

Erwähnt sei noch, daß es auch unter verschärften Bedingungen nicht gelang, *o*-Aminophenol mit *tert*-Butylalkohol und Schwefelsäure zu *tert*-butylieren. 2-Acetamino-phenol liefert jedoch bei 135° in geringer Menge 2-Amino-4-*tert*-butyl-phenol (**16**).



[C 349/68.2]

Abbild. 2. Ausschnitte aus den IR-Spektren ($10^{-3}m$ bzw. $3 \cdot 10^{-3}m$ in CCl_4) von a) 2-Amino-5-*tert*-butyl-phenol (**15**), b) 2-Amino-3-*tert*-butyl-phenol (**17**), c) 2-Amino-4.6-di-*tert*-butyl-phenol (**19**), und d) 2-Amino-3.6-di-*tert*-butyl-phenol (**20**); — — partiell deuteriert, schwächer deuteriert. Die ineinander gezeichneten Spektren wurden z. T. etwas nach unten oder oben verschoben

2-Amino-3.6-di-*tert*-butyl-phenol (**20**) erhält man bei der katalytischen Hydrierung des entsprechenden Azofarbstoffes **12** in guter Ausbeute. Das NMR-Spektrum von **20** in CDCl_3

¹⁴⁾ K.-H. Bantel und H. Musso, Chem. Ber. **102**, 696 (1969), nachstehend.

ließ die *o*-Stellung der Substituenten nicht erkennen, denn es zeigte bei 1.40 ppm nur ein Signal für die 18 Protonen der tert.-Butylgruppen und nur ein Signal bei 6.83 ppm für die beiden aromatisch gebundenen Protonen. Verändert man jedoch den polaren Charakter der Aminogruppe durch Protonierung, z. B. in Trifluoressigsäure, so erscheinen die zwei tert.-Butylgruppen getrennt (1.51 und 1.53 ppm) und zwei gut aufgelöste AB-Dubletts (7.35 und 7.64 ppm) mit einer für *o*-ständige Protonen typischen Kopplungskonstante von $J = 9$ Hz. Auch bei 2-Amino-3,6-dimethyl-phenol fallen in CDCl_3 die aromatischen bzw. Methylprotonen zusammen; in Trifluoressigsäure wird jedoch nur das Signal für die aromatischen Protonen deutlich aufgespalten.

Den *Farbenfabriken Bayer*, insbesondere Herrn Dr. K. Ley, danken wir für eine Probe 2-Amino-4,6-di-tert.-butyl-phenol, Fräulein K. Spauke für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn Dr. H. Hopf für die NMR-Spektren. Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, den *Fonds der Chemischen Industrie* und die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* unterstützt.

Beschreibung der Versuche

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop (korr.); NMR-Spektren: Varian S 60 A, δ in ppm, Tetramethylsilan als innerer Standard; Massenspektren: Atlas CH 4.

IR-Spektren wurden in KBr und in ca. $10^{-3} m$ Tetrachlorkohlenstofflösung in einer 5-cm-Küvette mit dem Gerät Perkin-Elmer 421 gemessen, wobei jeweils mit reinem CCl_4 gleicher Schichtdicke kompensiert wurde. Alle Verbindungen wurden vor der Messung frisch destilliert bzw. sublimiert. Die Genauigkeit der Frequenzangaben beträgt bei scharfen Banden $\pm 1/cm$, bei breiteren $\pm 2/cm$. Die partielle Deuterierung der Aminophenole wurde, wie früher angegeben, in Lösung durchgeführt⁴⁾.

Für die Säulenchromatographie wurde normales Kieselgel (Riedel de Haën) und feines Kieselgel (< 0.08 mm, Merck) verwendet, für Dünnschichtchromatogramme nur das feine Kieselgel (Merck).

2-Amino-5-tert.-butyl-phenol (**15**): 246 mg 2-Nitro-5-tert.-butyl-phenol¹⁴⁾ wurden in Methanol mit Raney-Nickel bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert, bis die H_2 -Aufnahme nach 3 Moläquiv. beendet war. Nach Abdampfen der filtrierten Lösung kristallisierte man den Rückstand aus Benzol um: 195 mg (94%), nach Sublimation i. Hochvak. farbl. Kristalle vom Schmp. 214–215°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$ (165.2) Ber. C 72.69 H 9.15 N 8.48 Gef. C 72.68 H 9.15 N 8.70

2-Nitro-6-tert.-butyl-phenol (**5**): 600 mg 2-Nitro-6-tert.-butyl-anilin¹⁵⁾ wurden in 30 ccm 60proz. Schwefelsäure unter Rühren bei 3–5° mit 245 mg festem Natriumnitrit in kleinen Portionen versetzt. Bald darauf tropfte man die Lösung des Diazoniumsalzes in siedende 50proz. Schwefelsäure und kochte den Ansatz noch 20 Min. Dann schüttelte man mit Chloroform aus und chromatographierte den Abdampfrückstand des Extraktes an feinem Kieselgel mit Cyclohexan/Benzol (9:1). Das Eluat der schnelllaufenden gelben Zone ergab nach Abdampfen und Destillation des Rückstandes (0.2 Torr, ca. 60°) 170 mg (28%) gelbes Öl; n_D^{20} 1.5571.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (195.2) Ber. C 61.52 H 6.71 N 7.18 Gef. C 61.83 H 6.90 N 7.10

2-Amino-6-tert.-butyl-phenol (**18**): 97 mg **5** wurden wie bei **15** hydriert. Umkristallisieren

¹⁵⁾ H. J. B. Biekart, H. B. Dessens, P. E. Verkade und B. M. Wepster, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **71**, 1245 (1952).

aus n-Hexan und Sublimation i. Hochvak. ergab 71 mg (87 %) farbl. Kristalle vom Schmp. 95.5–96°.

$C_{10}H_{15}NO$ (165.2) Ber. C 72.69 H 9.15 N 8.48 Gef. C 72.71 H 9.24 N 8.42

2-Nitro-3-tert.-butyl-phenol (**3**): 304 mg *2-Nitro-3-tert.-butyl-anilin*¹⁶) wurden wie bei **5** diazotiert und verkocht. Der Abdampfrückstand aus dem Chloroformextrakt wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei mit dem Destillat hellgelbe Kristalle übergingen. Nach Ausäthern des Destillates erhielt man 126 mg (41 %), die von 90–110° schmolzen. Viermaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan lieferte ca. 60 mg blaßgelbe Stäbchen vom Schmp. 112°, die zur Analyse bei 90° i. Hochvak. sublimiert wurden.

$C_{10}H_{13}NO_3$ (195.2) Ber. C 61.52 H 6.71 N 7.18 Gef. C 61.55 H 6.76 N 7.09

2-Amino-3-tert.-butyl-phenol (**17**): 79 mg **3** wurden analog **5** hydriert. Das Rohprodukt schied sich aus verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. Benzol/Cyclohexan, als Gallerte ab, die Sublimation i. Hochvak. (100°) lieferte jedoch 55 mg (82%) farbl., dünnschichtchromatographisch (Benzol/Essigester 3:1) einheitliche Kristalle vom Schmp. 141–142°.

$C_{10}H_{15}NO$ (165.2) Ber. C 72.69 H 9.15 N 8.48 Gef. C 72.90 H 9.22 N 8.47

2-Amino-4-tert.-butyl-phenol (**16**): 5.0 g *2-Acetamino-phenol* wurden in 17 g konz. Schwefelsäure mit 20 g *tert.-Butylalkohol* im Bombenrohr 13 Stdn. auf 135° erhitzt. Dann goß man das Reaktionsgemisch in Wasser, neutralisierte und ätherte aus. Der Abdampfrückstand des Ätherextraktes zeigte im Dünnschichtchromatogramm (Benzol/Essigester 3:1) neben Ausgangsmaterial und *o*-Amino-phenol ein weiteres Phenol, das durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester (10:1) abgetrennt wurde. Nach einer schnell wandernden Zone (gelbes Öl, verworfen) wurde **16** eluiert; Abdampfen und Umkristallisieren aus n-Hexan ergab 278 mg (11%) farbl. Kristalle vom Schmp. 156° (Lit.¹⁷): 158–159°.

2-Amino-3,6-di-tert.-butyl-phenol (**20**): 1.78 g *4'-Nitro-2-hydroxy-3,6-di-tert.-butyl-azobenzol* (**12**)¹⁴) wurden mit *Raney-Nickel* in 150 ccm Äthanol bei 80° und 100 atü 3 Stdn. hydriert. Der nach Filtrieren und Abdampfen erhaltene Rückstand färbte sich an der Luft rasch blau und wurde sofort an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Nach einem geringen Vorlauf wurde **20** eluiert, *p*-Phenylendiamin blieb am Kopf der Säule hängen. Aus der Hauptzone isolierte man 910 mg (83%) farblose Nadeln (n-Hexan), die nach Sublimation i. Hochvak. bei 133.5–134° schmolzen.

$C_{14}H_{23}NO$ (221.3) Ber. C 75.97 H 10.47 N 6.33 Gef. C 75.79 H 10.50 N 6.32

NMR (CDCl₃): C(CH₃)₃ s (1.39) 1.40 (18); OH, NH₂ ca. 4.33 (breit) (3); s 6.83 ppm (2); in Trifluoressigsäure: s 1.51 (9), s 1.53 (9); d 7.35 (1), d 7.64 (1) (*J* = 9 Hz); OH, NH₂ breit um 8.50 ppm.

2-Amino-3,6-dimethyl-phenol: NMR (CDCl₃): s (verbr.) 2.21 (6); OH, NH₂ (breit) 4.05 (3); s (verbr.) 6.54 ppm (2); in Trifluoressigsäure: s 2.36 (6); zwei verbr. s 7.21 (1), 7.28 (1); OH, NH₂ breit 8.60 ppm.

¹⁶ H. Musso und G. Schröder, Chem. Ber. **98**, 1577 (1965).

¹⁷ L. Kutz und M. S. Cohen, J. org. Chemistry **19**, 758 (1954).