

Hans Musso und Katharina Kempmann

Notiz über gestörte CH₃-Valenzschwingungen bei tert.-Butyl-benzol-Derivaten

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg¹⁾

(Eingegangen am 6. August 1968)

Am Benzolring gebundene tert.-Butylgruppen zeigen im IR-Spektrum drei gut erkennbare CH₃-Valenzschwingungen bei 2965, 2905 und 2865 ± 5 /cm, von denen die letzten beiden gewöhnlich in der Intensität nur 20–50% der ersten Bande aufweisen.

Verschiedene Substituenten verursachen im Spektrum eine deutlich erkennbare weitere Bande oder Schulter bei höherer Frequenz, wenn sie in *o*-Stellung auf die tert.-Butylgruppe drücken. Wie aus der Tab. ersichtlich, gestattet es diese Bande oftmals, zu entscheiden, ob ein Substituent in *o*-Stellung zur tert.-Butylgruppe gebunden ist²⁾.

Das Ausmaß der Kompression steht mit der kurzwelligen Lage dieser Bande in Beziehung und wird durch den Stützeffekt eines weiteren Substituenten neben dem ersten verstärkt. Bei *o*-Aminogruppen ist kein Effekt zu sehen, bei *o*-Hydroxy-, Methoxy- und Acetoxygruppen liegt die Bande bei ca. 2990–2995/cm, bei *o*-Benzolazo-, Brom- und Nitrogruppen von 2995–3007/cm. Wird die tert.-Butylgruppe von zwei Nitrogruppen flankiert, so wird die Bande bis zu 3028/cm verschoben. Im 2,4-Dinitro-3,6-di-tert.-butyl-phenol erkennt man den Druck der OH-Gruppe (3000/cm) und den der Nitrogruppen (3026/cm) auf die tert.-Butylgruppen nebeneinander. Auch Chinoncarbonylgruppen zeigen diesen Einfluß im Bereich von 2990–3002/cm. Die Intensität dieser Bande liegt bei 10–20% der Hauptabsorption um 2965/cm³⁾. Einige hierfür typische Spektren sind in einer voranstehenden Arbeit abgebildet⁴⁾.

Daß die Veränderung der Potentialfunktion für eine C–H-Valenzschwingung durch einen räumlich nahe benachbarten Substituenten zu einer erhöhten Frequenz führen kann, ist verständlich⁵⁾ und in Fällen, in denen C–H-Gruppen aufeinanderstoßen, bekannt^{5,6)}.

Die Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Gerät 421 in 10^{-2} – 10^{-3} m CCl₄-Lösung gemessen, wobei mit Lösungsmittel gleicher Schichtdicke (1 und 5 cm) kompensiert wurde. In den meisten Fällen ist die zusätzliche Bande auch im Spektrum der in KBr gepreßten Substanzen gut zu erkennen. Die Genauigkeit betrug ± 1 /cm. Die Herkunft der Verbindungen in der Tab. wird nur dann angegeben, wenn ihre Darstellung erst kürzlich erfolgte.

¹⁾ Derzeitige Anschrift: 355 Marburg (Lahn), Bahnhofstraße 7.

²⁾ K.-H. Bantel und H. Musso, Chem. Ber. **102**, 696 (1969), voranstehend.

³⁾ In vielen Fällen zeigt die intensivste Bande längerwellige Schultern, die vereinzelt als getrennte Banden um 2965 und 2935/cm mit geringerer Intensität auftreten.

⁴⁾ H. Musso und K.-H. Bantel, Chem. Ber. **102**, 686 (1969).

⁵⁾ D. Kivelson, S. Winstein, P. Buck und R. L. Hansen, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2938 (1961).

⁶⁾ L. de Vries und P. R. Ryasen, J. org. Chemistry **26**, 621 (1961); E. M. Arnett und I. M. Bollinger, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3222 (1964); H. Hopf und A. Gati, Helv. chim. Acta **48**, 509 (1965).

CH₃-Valenzschwingungen der tert.-Butylgruppe in Benzol- und Biphenylderivaten
 ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹, 10⁻²–10⁻³ m CCl₄-Lösung)

| | | | | | |
|---|--------|--------|------|------|--------|
| tert.-Butylbenzol | | 2966 | 2903 | 2866 | |
| 1.4-Di-tert.-butyl-benzol | | | 2964 | 2906 | 2868 |
| 2.5-Di-tert.-butyl-phenol | 2991 | 2961 | 2905 | 2865 | |
| 4-tert.-Butyl-phenol | | | 2964 | 2906 | 2870 |
| 2-tert.-Butyl-phenol | 3000 | 2958 | 2913 | 2873 | |
| 2.4-Di-tert.-butyl-phenol | | 2996 | 2965 | 2908 | 2868 |
| 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol | | 2997 s | 2961 | 2908 | 2872 |
| 4-Methoxy-2.5-di-tert.-butyl-phenol | 2996 | 2957 | 2911 | 2867 | (2831) |
| 3-tert.-Butyloxy-5-tert.-butyl-phenol ¹⁰⁾ | | | 2976 | 2931 | 2871 |
| | | | 2967 | 2903 | |
| 5-tert.-Butyl-resorcin ⁷⁾ | | | 2966 | 2904 | 2869 |
| 4-tert.-Butyl-resorcin | 2996 | 2958 | 2910 | 2871 | |
| 4.6-Di-tert.-butyl-resorcin | 2998 | 2958 | 2909 | 2867 | |
| 4.6-Di-tert.-butyl-resorcin-monomethyläther ⁹⁾ | 2994 | 2953 | 2910 | 2867 | (2832) |
| 4.6-Di-tert.-butyl-resorcin-dimethyläther | 2995 | 2957 | 2911 | 2865 | (2835) |
| 3.5-Di-tert.-butyl-brenzcatechin-dimethyläther | 2994 s | 2963 | 2905 | 2867 | (2831) |
| 2.5-Di-tert.-butyl-resorcin ¹⁰⁾ | 2996 s | 2965 | 2907 | 2868 | |
| 4-tert.-Butyloxy-6-tert.-butyl-resorcin ⁸⁾ | 2996 s | 2978 | 2938 | 2872 | |
| | | | 2957 | 2912 | |
| 2.4.5-Trihydroxy-tert.-butylbenzol | 2998 | 2960 | 2915 | 2874 | |
| 2.4.5-Triacetoxy-tert.-butylbenzol ⁸⁾ | 2996 | 2966 | 2936 | 2872 | |
| | | | 2912 | | |
| 2.5-Di-tert.-butyl-anilin | | | 2969 | 2903 | 2869 |
| 2-Brom-tert.-butylbenzol | 3002 | 2968 | 2906 | 2874 | |
| 3-Brom-tert.-butylbenzol | | | 2967 | 2903 | 2870 |
| 4-Brom-tert.-butylbenzol | | | 2967 | 2905 | 2868 |
| 2-Brom-1.4-di-tert.-butyl-benzol | 2999 | 2967 | 2910 | 2870 | |
| 5-Brom-1.3-di-tert.-butyl-benzol | | | 2966 | 2904 | 2868 |
| 4-Brom-2.5-di-tert.-butyl-phenol | 3000 | 2962 | 2913 | 2869 | |
| 2-Brom-3.6-di-tert.-butyl-phenol | 3001 | 2959 | 2911 | 2872 | |
| 2-Nitro-1.4-di-tert.-butyl-benzol | 3003 s | 2968 | 2909 | 2872 | |
| 2.5-Dinitro-1.4-di-tert.-butyl-benzol | 3007 | 2974 | 2914 | 2874 | |
| 2.6-Dinitro-1.4-di-tert.-butyl-benzol | 3025 | | 2970 | 2909 | 2873 |
| 2.3-Dinitro-tert.-butylbenzol | | 3012 | 2976 | 2915 | 2889 |
| 2.4-Dinitro-tert.-butylbenzol | | 3009 | 2973 | 2914 | 2875 |
| 2.5-Dinitro-tert.-butylbenzol | | 3008 | 2974 | 2913 | 2874 |
| 2.6-Dinitro-tert.-butylbenzol | 3028 | | 2982 | 2946 | 2900 |
| | | | 2971 | 2926 | 2874 |
| 3.4-Dinitro-tert.-butylbenzol | | | 2971 | 2908 | 2873 |
| 3.5-Dinitro-tert.-butylbenzol | | | 2971 | 2909 | 2879 |
| 4-Nitro-2.5-di-tert.-butyl-phenol | 2998 | 2970 | 2913 | 2872 | |
| 2-Nitro-5-tert.-butyl-phenol | | | 2968 | 2905 | 2869 |
| 2-Nitro-3-tert.-butyl-phenol | 3010 | 2973 | 2912 | 2870 | |
| 2.4.6-Trinitro-3-tert.-butyl-phenol | 3029 | | 2979 | 2926 | 2874 |
| 2-Nitro-6-tert.-butyl-phenol | | 3004 | 2966 | 2917 | 2872 |
| 2.4-Dinitro-3.6-di-tert.-butyl-phenol | 3026 | 3000 | 2968 | 2924 | 2873 |
| 2-Nitro-4-amino-5-tert.-butyl-phenol | | | 2969 | 2911 | 2873 |
| 2.6-Dinitro-4-amino-5-tert.-butyl-phenol | | 3011 s | 2968 | 2926 | 2871 s |
| 4-[4-Nitro-benzolazo]-2.5-di-tert.-butyl-phenol | | 2995 | 2961 | 2913 | 2869 |
| 2-[4-Nitro-benzolazo]-3.6-di-tert.-butyl-phenol | | 2999 | 2959 | 2913 | 2868 |
| 2.4-Bis-[4-nitro-benzolazo]-3.6-di-tert.-butyl-phenol | | 3001 | 2965 | 2916 | 2866 |
| 4-Amino-2.5-di-tert.-butyl-phenol | | 2991 s | 2960 | 2910 | 2867 |

⁷⁾ H. Musso und D. Bormann, Chem. Ber. **98**, 2774 (1965).

⁸⁾ H. Musso und D. Maassen, Liebigs Ann. Chem. **689**, 93 (1965).

⁹⁾ R. Zunker und H. Musso, Liebigs Ann. Chem. **717**, 64, 73 (1968).

¹⁰⁾ U. Cuntze, Diplomarb., Univ. Marburg 1966.

| | | | |
|--|--------|------|------|
| 2-Amino-5-tert.-butyl-phenol | 2962 | 2902 | 2866 |
| 2-Amino-4-tert.-butyl-phenol | 2964 | 2900 | 2864 |
| 2-Amino-3-tert.-butyl-phenol | 2967 | 2913 | 2869 |
| | 2954 | | |
| 2-Amino-6-tert.-butyl-phenol | 2996 | 2958 | 2912 |
| 2-Amino-4.6-di-tert.-butyl-phenol | 2991 s | 2962 | 2904 |
| 2-Amino-3.6-di-tert.-butyl-phenol | 2991 s | 2963 | 2919 |
| 2.2'-Dihydroxy-3-tert.-butyl-biphenyl ¹¹⁾ | 2999 | 2958 | 2912 |
| 2.2'-Dihydroxy-5.5'-di-tert.-butyl-biphenyl | | 2964 | 2904 |
| 2.2'-Dihydroxy-3.5.5'-tri-tert.-butyl-biphenyl ¹¹⁾ | 2998 s | 2966 | 2907 |
| 2.2'-Dihydroxy-3.5.3'.5'-tetra-tert.-butyl-biphenyl ¹¹⁾ | 2998 | 2963 | 2907 |
| 2-Hydroxy-2'-butyloxy-3.5-di-tert.-butyl-biphenyl ¹¹⁾ | 2996 s | 2964 | 2905 |
| 2-Hydroxy-2'-butyloxy-3.5.5'-tri-tert.-butyl-biphenyl ¹¹⁾ | 2996 s | 2962 | 2904 |
| 2.6.2'.6'-Tetrahydroxy-3.5.3'.5'-tetra-tert.-butyl-biphenyl ⁹⁾ | 2995 | 2959 | 2511 |
| 6.6'-Dihydroxy-2.2'-dimethoxy-3.5.3'.5'-tetra-tert.-butyl-biphenyl ⁹⁾ | 2996 | 2959 | 2905 |
| 3.3'-Dinitro-6.6'-diacetoxy-5.5'-di-tert.-butyl-biphenyl ¹¹⁾ | 2999 | 2971 | 2913 |
| 2.5-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) | 3000 | 2964 | 2937 |
| | | | 2912 |
| 2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) | 3003 | 2967 | 2939 |
| | | | 2910 |
| 3.5-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.2) | 2993 s | 2966 | 2936 |
| | | | 2909 |
| 5-Hydroxy-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) ⁸⁾ | 3002 | 2965 | 2936 |
| | | | 2911 |
| 6-Hydroxy-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) ⁷⁾ | 3000 | 2968 | 2913 |
| 5-Hydroxy-2.6-di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) ⁹⁾ | 3001 | 2959 | 2909 |
| 6-Hydroxy-2.5-di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) ¹⁰⁾ | 2997 | 2959 | 2909 |
| 4.6'-Dihydroxy-6.4'-di-tert.-butyl-biphenyl-dichinon-(2.5;2'.5') ⁷⁾ | 3000 | 2965 | 2913 |
| 3.5.3'.5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon-(4.4') | 3002 | 2961 | 2921 |
| | | | 2911 |

s = Schulter

¹¹⁾ I. Leupold, Diplomarb., Univ. Marburg 1968.