

Hans Musso und Katharina Kempmann

## Notiz über gestörte CH<sub>3</sub>-Valenzschwingungen bei tert.-Butyl-benzol-Derivaten

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 6. August 1968)

Am Benzolring gebundene tert.-Butylgruppen zeigen im IR-Spektrum drei gut erkennbare CH<sub>3</sub>-Valenzschwingungen bei 2965, 2905 und  $2865 \pm 5$ /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 ist<sup>2)</sup>.

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/cm<sup>3)</sup>. Einige hierfür typische Spektren sind in einer voranstehenden Arbeit abgebildet<sup>4)</sup>.

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

Die Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Gerät 421 in  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  m CCl<sub>4</sub>-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  $\pm 1$ /cm. Die Herkunft der Verbindungen in der Tab. wird nur dann angegeben, wenn ihre Darstellung erst kürzlich erfolgte.

<sup>1)</sup> Derzeitige Anschrift: 355 Marburg (Lahn), Bahnhofstraße 7.

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

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

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

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

<sup>6)</sup> 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).

CH<sub>3</sub>-Valenzschwingungen der tert.-Butylgruppe in Benzol- und Biphenylderivaten  
 ( $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> m CCl<sub>4</sub>-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 <sup>10)</sup>		2976	2931	2871	
		2967	2903		
5-tert.-Butyl-resorcin <sup>7)</sup>		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 <sup>9)</sup>	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 <sup>10)</sup>	2996 s	2965	2907	2868	
4-tert.-Butyloxy-6-tert.-butyl-resorcin <sup>8)</sup>	2996 s	2978	2938	2872	
		2957	2912		
2.4.5-Trihydroxy-tert.-butylbenzol	2998	2960	2915	2874	
2.4.5-Triacetoxy-tert.-butylbenzol <sup>8)</sup>	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	

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

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

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

<sup>10)</sup> 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 <sup>11)</sup>	2999	2958	2912
2.2'-Dihydroxy-5.5'-di-tert.-butyl-biphenyl		2964	2904
2.2'-Dihydroxy-3.5.5'-tri-tert.-butyl-biphenyl <sup>11)</sup>	2998 s	2966	2907
2.2'-Dihydroxy-3.5.3'.5'-tetra-tert.-butyl-biphenyl <sup>11)</sup>	2998	2963	2907
2-Hydroxy-2'-butyloxy-3.5-di-tert.-butyl-biphenyl <sup>11)</sup>	2996 s	2964	2905
2-Hydroxy-2'-butyloxy-3.5.5'-tri-tert.-butyl-biphenyl <sup>11)</sup>	2996 s	2962	2904
2.6.2'.6'-Tetrahydroxy-3.5.3'.5'-tetra-tert.-butyl-biphenyl <sup>9)</sup>	2995	2959	2511
6.6'-Dihydroxy-2.2'-dimethoxy-3.5.3'.5'-tetra-tert.-butyl-biphenyl <sup>9)</sup>	2996	2959	2905
3.3'-Dinitro-6.6'-diacetoxy-5.5'-di-tert.-butyl-biphenyl <sup>11)</sup>	2999	2971	2913
2.5-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4)	3000	2964	2937
		2912	2870
2.6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4)	3003	2967	2939
		2910	2870
3.5-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.2)	2993 s	2966	2936
		2909	2871
5-Hydroxy-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) <sup>8)</sup>	3002	2965	2936
		2911	2868
6-Hydroxy-2-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) <sup>7)</sup>	3000	2968	2913
5-Hydroxy-2.6-di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) <sup>9)</sup>	3001	2959	2909
6-Hydroxy-2.5-di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) <sup>10)</sup>	2997	2959	2909
4.6'-Dihydroxy-6.4'-di-tert.-butyl-biphenyl-dichinon-(2.5;2'.5') <sup>7)</sup>	3000	2965	2913
3.5.3'.5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon-(4.4')	3002	2961	2921
		2911	2868

s = Schulter

<sup>11)</sup> I. Leupold, Diplomarb., Univ. Marburg 1968.