

Jan Pilař<sup>+</sup>, Jaromír Petráněk<sup>+</sup>, Norbert Zeller<sup>++</sup> und Anton Rieker<sup>++</sup>

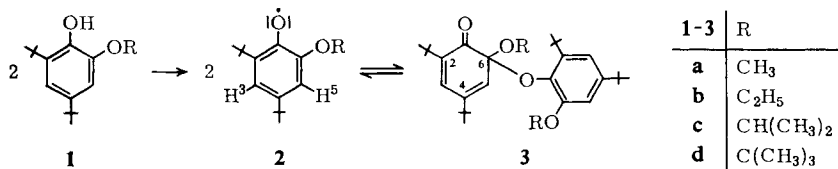
## Notiz zur Spindichte-Verteilung im 6-Methoxy-2.4-di-tert.-butylphenoxy

Aus dem Institut für Makromolekulare Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag<sup>+</sup>, und dem Chemischen Institut der Universität Tübingen<sup>++</sup>

(Eingegangen am 29. Oktober 1968)

ESR-Spektren tert.-butyl-substituierter Phenoxye wurden in den letzten Jahren häufig studiert<sup>1)</sup>. Eine gute Auflösung der Hyperfeinstruktur, die von der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den Protonen der *o*-ständigen tert.-Butylgruppen herrührt, konnte jedoch nur in ganz wenigen Fällen erzielt werden, z. B. beim 2.4.6-Tri-tert.-butylphenoxy<sup>2,3)</sup> und beim 2.6-Di-tert.-butyl-4-[4-tert.-butyl-phenyl]-phenoxy<sup>4)</sup>.

Wir berichten nachstehend über das 6-Methoxy-2.4-di-tert.-butylphenoxy (**2a**) als erstem unsymmetrisch substituiertem Aroxy, bei dem eine Auflösung der durch die *o*-ständigen tert.-Butylprotonen verursachten Hyperfeinstruktur des ESR-Signals gelungen ist.



Bei der monovalenten Dehydrierung der 6-Alkoxy-2.4-di-tert.-butyl-phenole **1** entstehen 6-Alkoxy-6-[6-alkoxy-2.4-di-tert.-butylphenoxy]-1-oxo-2.4-di-tert.-butyl-cyclohexadiene-(2.4) (**3**)<sup>\*)</sup>. Diese stehen in Lösung mit den zugehörigen 6-Alkoxy-2.4-di-tert.-butylphenoxyen **2a—d** im Gleichgewicht<sup>5-7)</sup>. In den ESR-Spektren der Radikale konnten wir zunächst eine Kopplung des freien Elektrons nur mit den beiden aromatischen Protonen, mit den neun Protonen der 4-ständigen tert.-Butylgruppe und mit den  $\alpha$ -Protonen der Alkoxygruppe feststellen<sup>6,7)</sup>.

Bei strengstem Ausschluß von Sauerstoff ist es möglich, das ESR-Spektrum von **2a** weiter aufzulösen (Abbild. a). Die Analyse dieses komplizierten Spektrums wurde durch Vergleich mit dem berechneten Spektrum (Abbild. b) durchgeführt. Auf diese Weise wurden folgende Kopplungsparameter (in Gauß) ermittelt:

\*) Laut NMR-Spektrum besteht auch die Möglichkeit, daß der 6-Alkoxy-2.4-di-tert.-butylphenoxy-Rest in 2- statt in 6-Stellung des chinoliden Ringes eingetreten ist. Diese Frage steht hier nicht zur Diskussion.

1) E. Müller, A. Rieker, K. Scheffler und A. Moosmayer, *Angew. Chem.* **78**, 98 (1966).

2) N. M. Atherton, E. J. Land und G. Porter, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 818 (1963).

3) K. H. Hausser, H. Brunner und J. C. Jochims, *Molecular Physics* **10**, 252 (1966).

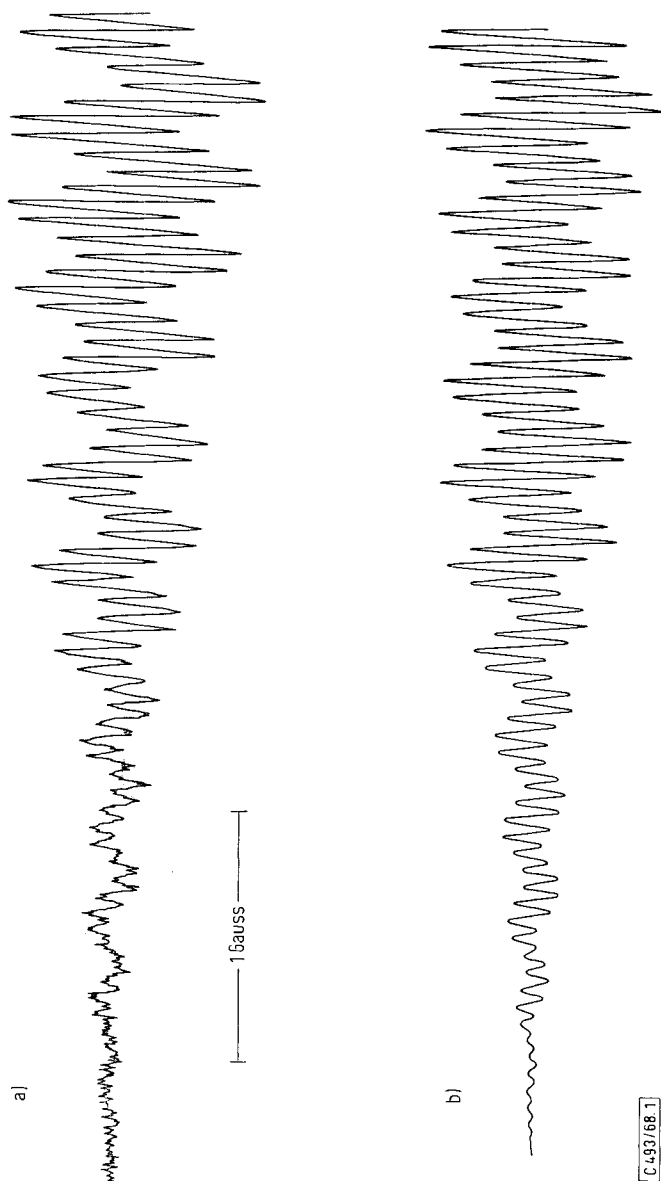
4) R. W. Kreilick, *Molecular Physics* **14**, 495 (1968).

5) K. Ley, E. Müller und G. Schlechte, *Chem. Ber.* **90**, 1530 (1957).

6) J. Petráněk, J. Pilař und D. Doskočilová, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 1979.

7) J. Petráněk und J. Pilař, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **34**, 79 (1969).

$a_{\text{H}^3}$	$0.86 \pm 0.01$	$a_{4\text{-tBu}}$	$0.36 \pm 0.01$
$a_{\text{H}^5}$	$1.81 \pm 0.02$	$a_{2\text{-tBu}}$	$0.072 \pm 0.005$
$a_{\text{OCH}_3}$	$1.51 \pm 0.02$		



E-SR-Spektren (linke Hälften) des 6-Methoxy-2,4-di-tert-butyl-phenoxyls (**2a**): a) In Benzol, 20°, b) berechnet

Die getroffene Zuordnung der Werte für die beiden Ringprotonen  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^5$  steht in Übereinstimmung mit den Befunden am 6-Methoxy-2,5-di-tert-butyl-phenoxyl ( $a_{\text{H}^3} = 0.9 \text{ G}$ )<sup>8)</sup>. Andererseits erwartet man nach dem Vergleich von 2,4,6-Tri-tert-butyl-phenoxyl

<sup>8)</sup> A. Rieker und N. Zeller, Z. Naturforsch. **23b**, 463 (1968).

( $a_{\text{H-Ring}} = 1.67$  G) und 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxy ( $a_{\text{H-Ring}} = 0.82$  G) für  $\text{H}^5$  den kleineren  $a$ -Wert. Eine endgültige Entscheidung sollten HMO-Berechnungen erlauben. Beim Vergleich von **2a** mit dem 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy ( $a_{\text{H-Ring}} = 1.67$ ;  $a_{4\text{-tBu}} = 0.37$ ;  $a_{2\text{-tBu}} = 0.072$  G) ergibt sich die interessante Beobachtung, daß die Werte für die 2-ständigen tert.-Butylgruppen trotz einer Änderung der Spindichte im Ring durch die Methoxygruppe gleich sind.

In den Spektren der übrigen 6-Alkoxy-2.4-di-tert.-butyl-phenoxye **2b–d** konnten wir auch unter den Bedingungen höchster Auflösung keine Kopplung mit den Protonen der 2-ständigen tert.-Butylgruppe beobachten. Offenbar liegt die zu erwartende Kopplung in der Größenordnung der hier zusätzlich möglichen Kopplung mit den  $\beta$ -ständigen Protonen der Alkoxygruppen. Durch die Überlagerung beider Hyperfeinstrukturen tritt nur eine Verbreiterung der Spektrallinien auf.

Herrn Dr. K. Scheffler, Tübingen, sind wir zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

6-Methoxy-2.4-di-tert.-butyl-phenol (**1a**) wurde nach i.c.<sup>9)</sup> aus Guajakol und Isobuten dargestellt. Das laut Dünnschichtchromatographie (Kieselgel; Benzol/Petroläther/Aceton 30:70:3 [ccm]) resultierende Gemisch wurde durch präparative Gaschromatographie gereinigt: F&M Prepmaster 775, 220°,  $\text{N}_2$ -Strom, 400 ccm/Min.; 2 hintereinander geschaltete Säulen: a) 2 m  $\times$  18 mm Chromosorb R (45–60 mesh), 2% Polyvinylpyrrolidon, 25% Apiezon L; b) 2 m  $\times$  18 mm Chromosorb A (45–60 mesh), 2% Polyvinylpyrrolidon, 20% Apiezon L. — Ähnlich erhält man **1a** auch durch tert.-Butylierung von 4-tert.-Butyl-guajakol<sup>7)</sup>. — Schmp. 27.5–29°. NMR ( $\text{CCl}_4$ ): OH  $\tau = 4.22$ ;  $\text{OCH}_3$  6.30;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  8.58, 8.73; Ringprotonen 3.14, 3.20 ( $J_{\text{AB}} = 2.1$  Hz).

#### 6-Methoxy-2.4-di-tert.-butyl-phenoxy (**2a**)

a) Durch Lösen von **3a**<sup>7)</sup>.

b) Die Lösung von **1a** in Benzol wird durch Schütteln mit einem Gemisch gleicher Teile wäbr. 0.5 m  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung und 2 n NaOH dehydriert (30 Min.). Die organische Phase wird abgetrennt und nach Trocknen direkt im ESR-Meßröhrchen geeignet verdünnt. Alle Operationen führe man unter Reinststickstoff und mit sauerstofffreien Reagentien durch. Vor jeder Messung wird zusätzlich 30–60 Min. Stickstoff durch die Lösung geperlt.

Die ESR-Messung erfolgte mit einem Varian-X-Band-Spektrometer mit 12-Zoll-Magnet und 100-KHz-Modulation. Die Simulierung des Spektrums wurde mit dem Computer Ural-2 unter Voraussetzung der Lorentzchen Form der Spektrallinie und der Linienbreite  $\Delta H_{1/2} = 80$  mG durchgeführt. Die Fehlerangaben beziehen sich nur auf die Auswertung des Spektrums, nicht auf die Kalibrierung des Spektrometers. Letztere wurde mit Hilfe des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-arazyls<sup>10)</sup> durchgeführt, wobei wir die  $a$ -Werte von i.c.<sup>2)</sup> verwendeten.

<sup>9)</sup> K. Ley und E. Müller, Chem. Ber. **89**, 1402 (1956).

<sup>10)</sup> E. Müller, A. Rieker und K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. **645**, 92 (1961).