

Ingo Leupold, Hans Musso und Jaroslav Vičar

## Über Signalverschiebungen in den NMR-Spektren von tert.-Butyl-, tert.-Butyloxy- und Nitro-tert.-butyl-benzolderivaten durch aromatische Lösungsmittel

Aus den Instituten für Organische Chemie der Universitäten Marburg, Bochum und Karlsruhe<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 20. August 1970)

■  
In  $\text{CCl}_4$  nicht getrennte NMR-Signale für aromatisch gebundene tert.-Butyl- und tert.-Butyloxygruppen werden in Benzol und Pyridin stets aufgelöst und können in bestimmten Fällen (z. B. **15**) an Hand der Lösungsmittelabhängigkeit empirisch zugeordnet werden. Die Ringprotonensignale bei 2,6- und 3,4-Dinitro-1-tert.-butylbenzol zeigen beim Lösungsmittelwechsel  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{D}_6$  sehr unterschiedliche und z. T. sehr starke Verschiebungen, die nicht mit dem Modell spezifischer 1:1-Komplexe erklärt werden können. Die Wirkung des aromatischen Lösungsmittels muß vielmehr durch das Zeitmittel über alle Orientierungen aller anisotroper Moleküle in der engsten Solvathülle zustandekommen. Auf die Verwendung eines absoluten Standards bei der Deutung von Lösungsmittelleffekten in der NMR-Spektroskopie wird hingewiesen.

### Aromatic Solvent Induced Shifts (ASIS) in the N.M.R. Spectra of tert-Butyl-, tert-Butoxy- and Nitro(tert-butyl)benzene Derivatives

The n.m.r. spectra of aromatic tert-butyl and tert-butoxy groups which are not separated in  $\text{CCl}_4$  may always be resolved in benzene and pyridine solution. In some cases (e.g. **15**) assignments for these signals are obtained empirically from their solvent shifts. The signals of the aromatic protons in 2,6- and 3,4-dinitro-1-tert-butylbenzene show remarkable solvent effects ( $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{D}_6$ ) which cannot be explained by the 1:1 complex models. The shifts induced by aromatic solvents must originate rather from the time average over all orientations of the anisotropic molecules in the nearest solvent shell. The interpretation of such solvent shifts should be based on values derived from an absolute standard.

### tert.-Butyl- und tert.-Butyloxy-benzolderivate

■  
Bei der Strukturbestimmung des 6-tert.-Butyloxy-4-tert.-butyl-resorcins (**15**) war es aufgefallen, daß die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$  und Trichloracetonitril nur ein scharfes tert.-Butylsignal lieferten, während in Benzol und Pyridin die Signale der beiden verschiedenen tert.-Butylgruppen deutlich getrennt erschienen<sup>2)</sup>. Im folgenden wird versucht, diese Signale anhand der Lösungsmittelabhängigkeit und geeigneter Modellverbindungen **1**–**27** (Tab. 1) zuzuordnen.

<sup>1)</sup> Jetzige Anschrift: 75 Karlsruhe 1, Willstätter Allee.

<sup>2)</sup> H. Musso und D. Maassen, Liebigs Ann. Chem. **689**, 93 (1965).

In  $\text{CCl}_4$  absorbieren die *C*-tert.-Butyl- und tert.-Butyloxygruppen auch bei **6**, **9** und der Diacetylverbindung von **15** bei gleicher Feldstärke. In Benzol und Pyridin werden zwar überall deutlich aufgelöste Signale erhalten, in den Spektren von **6**, **7** und **11** ist es aber auf diesem Wege nicht möglich festzulegen, welches Signal zu welcher Gruppe gehört, denn sie liegen alle nahe um 1.3 ppm ( $\text{CCl}_4$ , Tab. 1) und die absoluten Lösungsmittelverschiebungen  $\Delta$  betragen für beide Gruppen auch in aliphatischer Bindung (**1** und **2**) ca. 30 Hz. Steht jedoch neben einer am Benzolring gebundenen tert.-Butylgruppe eine OH-Gruppe, so wird das Signal nach tieferem Feld verschoben (**12**, **13**, **15** und **16**, 1.33–1.36 ppm) und der Lösungsmittelleffekt wird deutlich geringer ( $\Delta 11$ –19 Hz)<sup>4</sup>. Demnach muß man im Spektrum von **15** in Benzol und Pyridin das Signal bei höherem Feld der tert.-Butyloxygruppe zuordnen.

Bei den Biphenylderivaten **17**–**27** heben sich die neben OH-Gruppen stehenden tert.-Butylgruppen ebenfalls deutlich von den anderen ab (1.40–1.46 ppm,  $\Delta 11$  bis 25 Hz). Sind die OH-Gruppen methyliert, so ist der Effekt geringer, vgl. z. B. **12**, **13** und **14**, sowie die Zuordnung der Signale bei **26** und **27**. Bei **27** konnten die in  $\text{CCl}_4$  mit einem 60-MHz-Gerät nicht aufgelösten Signale bei 100 MHz in  $\text{CDCl}_3$  zwar getrennt werden ( $\delta$  1.385, 1.378, 1.365 und 1.300 ppm)<sup>3</sup>, die Zuordnung wird dadurch aber nicht bestärkt.

Die Signale der tert.-Butyloxygruppen am Benzolring werden nach tieferem Feld verschoben, wenn eine tert.-Butylgruppe in *o*-Stellung gebunden ist (**8** und **10**, 1.56 und 1.55 ppm). Offenbar werden durch den Raumanspruch dieses Substituenten solche Konformationen der tert.-Butyloxygruppe häufiger, in denen ihre Methylgruppen auf der unbehinderten Seite in der Benzolebene liegen. Gelangen die tert.-Butyloxygruppen aber wie in den Biphenylen **23** und **24** durch *o*-Stellung zur Phenylverknüpfung in den abschirmenden Bereich des anderen verdrillten Benzolringes, so erscheint ihr Signal bei höherem Magnetfeld (1.14 und 1.12 ppm).

Die unsymmetrisch substituierten Biphenylderivate **17**, **20**, **23** und **24** wurden alle bei der tert.-Butylierung von 2,2'-Dihydroxy-biphenyl isoliert, die Strukturen konnten eindeutig aus den spektroskopischen Daten abgeleitet werden.

### Dinitro-tert.-butylbenzole

Zum Strukturbeweis bei Nitrierungsprodukten von tert.-Butylbenzolderivaten<sup>5</sup> waren die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CDCl}_3$  nicht immer geeignet. Bei **28**, **30**, **31** und **32** sind die Spektren bereits in diesen Lösungsmitteln recht gut aufgelöst. Die Spektren von 2,6- und 3,4-Dinitro-*l*-tert.-butyl-benzol (**29** und **33**) aber zeigen in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , Aceton, DMSO und *n*-Hexan für die Ringprotonen nur ein schmales, wenig strukturiertes Signal bzw. Signalgruppen, die den Substitutionstyp überhaupt nicht oder nicht direkt erkennen lassen und die auch im 100-MHz-Spektrum nicht merklich verbessert werden. Vor allem in Benzol und nicht ganz so stark in Pyridin beobachtet man gerade in diesen Fällen auffallend große Lösungsmittelleffekte, wodurch die Spektren sofort vollständig analysierbar werden (Abbildung, Tab. 2).

<sup>3</sup> R. Zunker und H. Musso, Liebigs Ann. Chem. **717**, 73 (1968).

<sup>4</sup> Vgl. hierzu R. G. Wilson, D. E. A. Rivett und D. H. Williams, Chem. and Ind. **1969**, 109

<sup>5</sup> K. H. Bantel und H. Musso, Chem. Ber. **102**, 696 (1969).

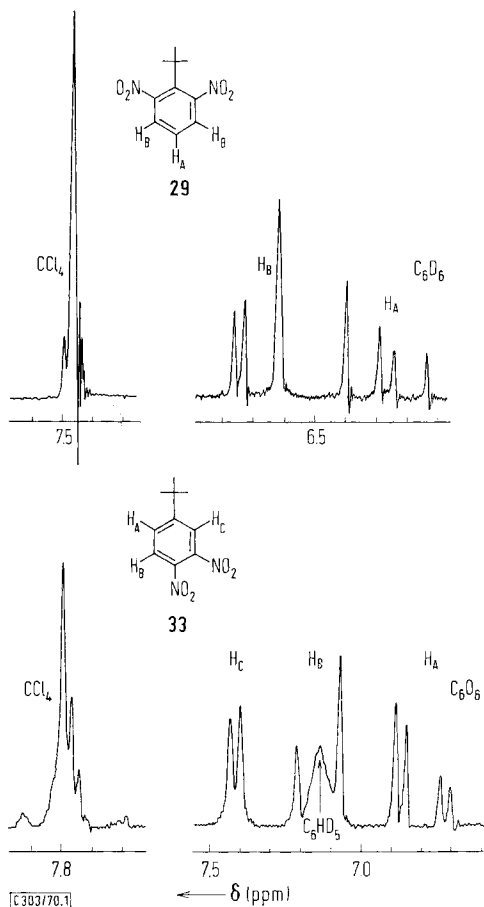
Tab. 1. Chemische Verschiebungen der tert.-Butyl-NMR-Signale  $\delta$  in ppm bzw. Hz (60 MHz).  
 Zu den „absoluten“ Verschiebungen  $\Delta$  siehe Erläuterungen S. 46

		$\text{CCl}_4$		$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$	$\Delta_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}^{\text{CCl}_4}$	
		ppm	Hz	Hz	Hz	Hz	Hz	Zuordnung
1		0.83	50.0	50.5	48.0	26.5	34.0	
2		1.11	67.0	67.0	70.0	27.0	29.0	
3		1.32	79.0	72.5	75.0	33.5	36.0	
4		1.29	77.5	76.0	76.5	28.5	33.0	
5		1.31	78.5	72.5	77.5	33.0	33.0	
6		1.30	78.0	{ 74.0 75.0	{ 76.0 79.0	{ 31.0 30.0	{ 34.0 31.0	?
7		1.30 1.31	78.0 78.5	73.5 76.0	76.5 81.0	31.5 29.5	33.5 29.5	?
8		1.35 1.56	81.0 93.5	80.0 89.0	86.0 88.0	28.0 31.5	27.0 37.5	O-tBu
9		1.29	77.5	{ 77.5 79.0	{ 80.0 83.5	{ 27.0 25.5	{ 29.5 26.0	tBu O-tBu
10		1.28 1.33 1.55	77.0 80.0 93.0	77.0 86.0 90.5	78.0 87.0 92.0	27.0 21.0 29.5	31.0 25.0 33.0	5-tBu 2-tBu O-tBu
11		1.25 1.32	75.0 79.0	72.0 75.5	76.5 82.0	30.0 30.5	30.5 29.0	?
12		1.34	80.5	90.5	101.7	17.0	10.8	
13		1.30 1.36	78.0 81.5	91.5 92.3	90.5 100.0	13.5 16.2	19.5 13.5	4-tBu 6-tBu
14		1.30	78.2	93.2	89.0	12.0	21.2	
15		1.33	80.0	{ 67.6 87.8	{ 88.0 99.0	{ 39.4 19.2	{ 24.0 13.0	O-tBu tBu

Tab. 1 (Fortsetzung)

	$\text{CCl}_4$		$\text{C}_6\text{H}_6$ Hz	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ Hz	$\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CCl}_4}$ Hz	$\Delta_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}^{\text{CCl}_4}$ Hz	Zuordnung	
	ppm	Hz						
16		1.29 1.33	77.5 79.5	81.2 88.6	85.3 97.5	23.3 17.9	24.2 14.0	O-tBu tBu
17		1.42	85.4	90.2	96.0	22.2	21.4	
18		1.44	86.2	88.5	79.5	24.7	38.7	
19		1.33	80.0	72.5	79.3	34.5	32.7	
20		1.34 1.44	80.1 86.8	{ 69.3 76.0 95.2	77.0 82.0 99.8	37.8 37.6 18.4	35.1 36.6 18.8	3-tBu
21		1.33 1.44	80.0 86.5	74.0 93.5	79.2 98.3	33.0 20.0	32.8 20.2	3.3'-tBu
22		1.35 1.46	81.0 86.7	{ 74.2 83.0 85.8 100.3	75.3 81.2 87.0 101.0	33.8 30.7 27.9 13.4	37.7 37.5 31.7 17.7	3'-tBu 3-tBu
23		1.14 1.32 1.44	68.6 79.2 86.3	57.8 81.5 101.8	68.0 82.5 99.3	37.8 24.7 11.5	32.6 28.7 19.0	O-tBu 3-tBu
24		1.12 1.34 1.38 1.44	67.0 80.5 82.7 86.5	60.8 73.5 83.5 102.5	69.5 76.0 83.5 100.0	33.2 34.0 26.2 11.0	29.5 36.5 31.2 18.5	O-tBu 3-tBu
25		1.41	84.5	88.8	91.0	22.7	25.5	
26		1.38 1.41	82.8 84.5	88.0 92.5	88.5 94.3	21.8 19.0	26.3 22.2	3.3'-tBu
27		1.31 1.38 1.40	78.5 83.0 84.0*)	{ 76.3 86.8 90.2 92.8	81.8 86.7 90.5 92.5	29.2 23.2 21.0 18.2	28.7 28.3 25.5 23.5	O-tBu 3.3'-tBu

\*) Schuler.



NMR-Spektren von 2,6-Dinitro- (**29**, oben) und 3,4-Dinitro-1-tert.-butyl-benzol (**33**, unten), Konzentration ca. 10% in CCl<sub>4</sub> (links) und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (rechts), TMS als innerer Standard, 60 MHz

Wiederholt ist versucht worden, gerade den Einfluß aromatischer Lösungsmittel auf das Protonenresonanzspektrum mit Hilfe spezifischer 1:1-Kollisions-Komplexe zu erklären<sup>6-8)</sup>. Obwohl in den hier untersuchten Fällen die Verschiebung der Signale überall linear mit der Benzolkonzentration im Lösungsgemisch ansteigt, gelingt es mit diesen Vorstellungen nicht, die Beobachtungen auch nur grob zu erfassen.

Ein Blick auf die in den Formeln **28**–**33** durch Pfeile angedeutete Größe und Richtung der Dipolmomente<sup>9)</sup> und die in Hz an den einzelnen Protonen angegebenen „absoluten“ Verschiebungen  $\Delta_{\text{C}_6\text{D}_6}^{\text{CCl}_4}$  zeigt zwar, daß die Signale der Ring- und tert.-

<sup>6)</sup> T. Ledaal, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1683.

<sup>7)</sup> J. Ronayne und D. H. Williams, Chem. Commun. **1966**, 712; J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 540.

<sup>8)</sup> Zusammenfassung: P. Laszlo in J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. III, S. 231, Pergamon Press, London 1967.

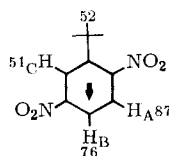
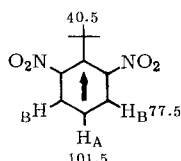
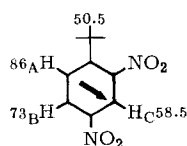
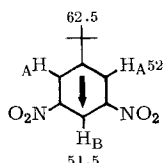
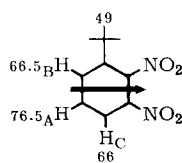
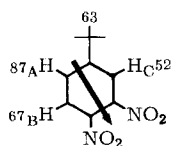
<sup>9)</sup> Abgeschätzt aus Tabellenwerten und nach A. C. Littlejohn und J. W. Smith, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2476.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen der NMR-Signale von Dinitro-tert.-butylbenzolen in verschiedenen Lösungsmitteln;  $\delta$  in Hz (60 Mz), TMS als innerer Standard

-1-tert.-butyl- benzol	H *)	CCl <sub>4</sub>	n-Hexan	DMSO	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N
2.5-Dinitro- <b>28</b>	tBu	88.0			63.0	80.5
	A	446.0	439.0	466.0	386.0	464.5
	B	488.5	483.0	483.0	439.5	493.0
	C	505.5	507.0	495.0	481.0	505.0
2.6-Dinitro- <b>29</b>	tBu	89.0			75.5	85.5
	A } B }	447.0	436.0 440.0	461.0 475.0	372.5 396.5	447.0 463.0
	tBu	87.0			63.5	81.5
2.4-Dinitro- <b>30</b>	A	465.0	459.0	479.5	406.0	466.0
	B	495.0	490.5	502.5	449.0	496.5
	C	490.0	485.5	513.5	458.5	515.5
3.5-Dinitro- <b>31</b>	tBu	88.0			52.5	77.0
	A	510.0	512.5	514.0	485.5	514.5
	B	529.0	528.5	520.0	504.5	530.5
2.3-Dinitro- <b>32</b>	tBu	87.0			65.0	
	A	454.5			405.0	
	B	473.0			433.5	
	C	476.5			437.5	
3.4-Dinitro- <b>33</b>	tBu	85.0			49.0	75.5
	A } B }	463.0	458.0	477.5	403.0	463.0
	C }	bis	bis	493.0	426.0	482.0
	C }	468.0	468.0	491.0	442.0	487.0

\*) Kopplungskonstanten: *Jortho* ca. 9 Hz, *Jmeta* ca. 2 Hz.

Butylprotonen am positiven Ende des Dipols stärker verschoben werden als am negativen, es gelingt jedoch nicht, alle Verschiebungen mit der Annäherung nur eines Benzolmoleküls in einer bestimmten Orientierung zum gelösten Molekül rechnerisch nach den üblichen Verfahren<sup>8)</sup> in Einklang zu bringen. Vielmehr wird in den hier untersuchten Fällen deutlich, daß mehrere Lösungsmittelmoleküle die Verschiebung

**28** (0,8 D)**29** (3,0 D)**30** (4,1 D)**31** (4,5 D)**32** (6,0 D)**33** (6,3 D)

verursachen. Dabei muß man annehmen, daß sich diese auf der positiven Seite des gelösten Moleküls besonders stark mit der  $\pi$ -Elektronenwolke nähern und in der Solvathülle auch länger verharren als auf der anderen Seite. Die Verschiebung eines Kernresonanzsignals zeigt nur das zeitliche Mittel über sehr viele sehr kurzlebige Orientierungen aller Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle an.

Die Elektronenspektren von **28**–**33** in n-Hexan, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol lassen keine charakteristischen Unterschiede erkennen, die auf eine Charge-Transfer-Wechselwirkung in Benzol schließen lassen. Deshalb können solche Komplexe, wie sie in l. c.<sup>9a)</sup> für Di- und Trinitro-Aromaten diskutiert werden, mit annähernd paralleler Orientierung der aromatischen Ringe von Gelöstem und Lösungsmittel an den hier beobachteten Verschiebungen keine nennenswerte Rolle spielen. Es sei darauf hingewiesen, daß auch schon von anderer Seite am 1:1-Kollisions-Komplex-Modell Kritik geübt worden ist, die in neuerer Zeit konkrete Formen annimmt<sup>10–13)</sup>.

Die räumliche Abschirmung einiger Ringprotonen, z. B.  $H_C$  in **28**,  $H_A$  in **31** und  $H_C$  in **33** durch die benachbarten großen Substituenten ist deutlich zu erkennen.

Für eine rein empirische Betrachtung genügt es, die Lösungsmittelverschiebung relativ zu einem inneren Standard anzugeben. Will man jedoch das Vorzeichen und die Größe der Verschiebung erklären und berechnen, so ist es notwendig, die Lösungsmittelverschiebung des Standards gegenüber einem absoluten äußeren Standard zu korrigieren, was in den meisten neueren Arbeiten zu diesem Problem bisher nicht gemacht wird<sup>14)</sup>. Tut man das z. B. bei einigen Ketonen, so werden positive und negative Verschiebungen am gleichen Molekül alle positiv und die Schlußfolgerungen über die Orientierung der Protonen des gelösten Moleküls zur Benzolebene des Lösungsmittels im Stoß-Komplex werden zumindest sehr fraglich.

Auch die Temperaturabhängigkeit mancher NMR-Signale im gleichen Molekül zeigt z. T. eine Gegenläufigkeit — z. B. die tert.-Butylgruppen bei **10** in Benzol zwischen 10 und 70° — die nach Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des TMS-Signals wegfällt. Bei **10** werden dann alle tert.-Butylsignale mit steigender Temperatur linear nach niedrigerem Magnetfeld im Spektrum verschoben, was anzeigt, daß die Lösungsmittelmoleküle nicht mehr so lange und so nahe in der Solvathülle um das gelöste Molekül verharren.

In dieser Arbeit werden die Lösungsmittelverschiebungen zunächst alle relativ zu TMS als internen Standard (1%) gemessen und dann auf absolute Werte umgerechnet<sup>15)</sup>. Dazu wurde das TMS-Signal in den benutzten Lösungsmitteln gegen-

<sup>9a)</sup> M. I. Foreman und R. Foster, *J. chem. Soc. [London]* **B 1969**, 885; E. Shilton und C. H. J. Wells, *J. chem. Soc. [London]* **B 1970**, 1613.

<sup>10)</sup> J. E. Baldwin, *J. org. Chemistry* **30**, 2423 (1965); R. C. Fort und T. R. Lindstrom, *Tetrahedron [London]* **23**, 3227 (1967).

<sup>11)</sup> P. Laszlo und J. L. Soong, *J. chem. Physics* **47**, 4472 (1967); E. M. Engler und P. Laszlo, 7. Kolloquium über NMR-Spektroskopie, Aachen, 13. bis 17. April 1970.

<sup>12)</sup> T. Matsuo, T. Yoshida und O. Higuchi, *Bull. chem. Soc. Japan* **40**, 2526 (1967); Y. Ichikawa und T. Matsuo, ebenda **40**, 2030 (1967).

<sup>13)</sup> K. M. Baker und R. G. Wilson, *J. chem. Soc. [London]* **B 1970**, 237.

<sup>14)</sup> Z. B.: Y. Nomura und U. Takeuchi, *Tetrahedron [London]* **25**, 3825 (1969); *J. chem. Soc. [London]* **B 1970**, 956; H. H. Perkampus, U. Krüger und W. Krüger, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1365 (1969); R. D. Bertrand, R. D. Campton und J. G. Verkade, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 2704 (1970).

<sup>15)</sup> Das erfolgte im Rahmen der Diplomarbeit von J. Vičar 1967/68 an der Universität Marburg.

über einem mit TMS-Gas gefüllten Röhrchen bestimmt und die gefundene Verschiebung auf die unterschiedliche Volumenssuszeptibilität<sup>16)</sup> des Lösungsmittels korrigiert. Dabei ergaben sich bei den hier benutzten Bedingungen folgende Korrekturen: CCl<sub>4</sub> und CDCl<sub>3</sub> +7, Benzol -20, Pyridin -25 Hz. Zu den mit TMS als internen Standard gemessenen Lösungsmittelverschiebungen von CCl<sub>4</sub> zu Benzol und Pyridin sind also 27 bzw. 32 Hz zu addieren, um „absolute“ Werte zu erhalten, in denen die Verschiebung des TMS-Signals durch das Lösungsmittel eliminiert worden ist. Diese Werte sind durch die Unsicherheiten bei der Abschätzung von Volumenssuszeptibilitäten mit einem Fehler von einigen Hz behaftet, sie stimmen aber recht gut mit denen überein, die kürzlich auf ganz anderem Wege für die absolute Verschiebung des TMS-Signals beim Wechsel von Tetrachlorkohlenstoff zu Benzol (+31 Hz) und Pyridin (+37 Hz) bestimmt wurden<sup>17)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung, den Herren Dr. M. Bloch und Dr. U.-I. Záhorsky für die Aufnahme zahlreicher NMR- und Massenspektren. J. V. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.

## Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60-Spektrometer aufgenommen, das mit Benzol und TMS ( $\Delta\delta$  436 Hz) kalibriert wurde, Reproduzierbarkeit  $\pm 0.5$  Hz, Genauigkeit  $\pm 1.0$  Hz. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit erfolgte mit einem V-6040-Kontrollgerät, die normale Probentemperatur betrug  $37 \pm 3^\circ$ . Die chemischen Verschiebungen der tert.-Butylsignale wurden in 1proz. Lösungen gemessen, die der Ringprotonen bei 3 und 5%. Die Lösungsmittel stammten von Merck „für die Spektroskopie“. Schmp. wurden auf dem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt und korrigiert, die Sdpp. wurden an gewöhnlichen Thermometern abgelesen.

Die meisten Verbindungen wurden nach der Literatur hergestellt und frisch gereinigt. Die noch nicht beschriebenen tert.-Butyloxybenzole erhielt man nach der Methode von Lawesson<sup>18)</sup> und reinigte sie durch präparative Gaschromatographie am Wilkens-Autopep A 700, Säule SE 30 bei  $170^\circ$ . Alle Verbindungen lieferten im Massenspektrometer das ber. Mol.-Gew. (Atlas CH4).

*Allgemeine Vorschrift:* Zur Grignard-Lösung aus 0.02 Mol der Bromverbindungen in Äther oder THF tropfte man bei  $0^\circ$  0.02 Mol Perbenzoesäure-tert.-butylester in 20 ccm Äther unter Rühren so zu, daß die Temp.  $+5^\circ$  nicht überstieg. Nach 2 Stdn. säuerte man mit 2n HCl an, ätherte aus und wusch die Extrakte mehrmals mit 2n NaOH, 2n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 2n HCl. Da die durch Destillation erhaltenen Produkte alle durch Ester verunreinigt waren (IR 1760/cm), wurden sie mit 0.05 m KOH in 50proz. Methanol 2 Stdn. gekocht. Dann verdünnte man die Ansätze mit Wasser, ätherte aus und wusch die Extrakte wie oben. Nach Abziehen des Äthers aus der getrockneten Lösung wurden die Produkte durch Destillieren oder Umkristallisieren und Sublimieren isoliert.

<sup>16)</sup> J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. I, S. 605, Pergamon Press, London 1965.

<sup>17)</sup> J. K. Becconsall, G. D. Daves und W. R. Andersen, J. Amer. chem. Soc. **92**, 431 (1970).

<sup>18)</sup> S. O. Lawesson und N. C. Yang, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4230 (1959).



*3-tert.-Butyloxy-1-tert.-butyl-benzol* (7): Aus *3-Brom-1-tert.-butyl-benzol*<sup>19)</sup> in Äther, Ausb. 41%, farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0,5</sub> 55–57°,  $n_D^{20}$  1.4855.

$C_{14}H_{22}O$  (206.3) Ber. C 81.50 H 10.75 Gef. C 81.63 H 10.71

*2-tert.-Butyloxy-1-tert.-butyl-benzol* (8): Aus *2-Brom-1-tert.-butyl-benzol*<sup>20)</sup> in Äther, Ausb. 27%, farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0,5</sub> 63–65°,  $n_D^{20}$  1.5000.

Gef. C 81.70 H 10.78

*5-tert.-Butyloxy-1,3-di-tert.-butyl-benzol* (9): Aus *5-Brom-1,3-di-tert.-butyl-benzol*<sup>21)</sup> in THF; in Äther konnte wie in l. c.<sup>21)</sup> keine Grignard-Lösung erhalten werden. Ausb. 48% nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol und Sublimieren bei 50° i. Hochvak., Schmp. 63°.

$C_{18}H_{30}O$  (262.4) Ber. C 82.38 H 11.52 Gef. C 82.61 H 11.45

*2-tert.-Butyloxy-1,4-di-tert.-butyl-benzol* (10): Aus *2-Brom-1,4-di-tert.-butyl-benzol*<sup>22)</sup> in THF, Ausb. 35% nach Reinigung wie bei 9, Schmp. 71–72°.

Gef. C 82.02 H 11.51

*tert.-Butylierung von 2,2'-Dihydroxy-biphenyl*: 9.3 g *2,2'-Dihydroxy-biphenyl* in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 0.5 ccm konz. *Schwefelsäure* versetzt. In die zum Sieden erhitzte Lösung wurde unter Rühren 4 Stdn. lang *Isobutylen* eingeleitet. Zur Neutralisation wurde das Reaktionsgemisch zuerst mit gesättigter *Hydrogencarbonat*-Lösung und anschließend mit Wasser ausgewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft und der Rückstand mit Benzol an Kieselgel chromatographiert.

*2-Hydroxy-2'-tert.-butyloxy-3,5-di-tert.-butyl-biphenyl* (23): Aus der schnelllaufenden Zone erhielt man durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle, die zur Analyse bei 50° i. Hochvak. getrocknet wurden, Schmp. 88–90°, Ausb. 1.6 g (10%).

$C_{24}H_{34}O_2$  (356.2) Ber. C 81.31 H 9.67 Gef. C 81.49 H 9.85

IR (CCl<sub>4</sub>): 3543, 3310, 2963, 2904, 2869/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $m\delta$  7.30 ppm (6) arom. H,  $s$  1.48 (9) 3-*tert.-Butyl*,  $s$  1.33 (9) 5-*tert.-Butyl*,  $s$  1.15 (9) *tert.-Butyloxy*.

*2-Hydroxy-6'-tert.-butyloxy-3,5,3'-tri-tert.-butyl-biphenyl* (24): Aus den Mutterlaugen der ersten Fraktionen erhielt man nach Abdampfen des Methanols, mehrmaligem Umkristallisieren aus Pentan und Trocknen i. Hochvak. bei 25° 2.1 g (11%) farblose Kristalle vom Schmp. 169–172°. Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{28}H_{42}O_2$  (410.1) Ber. C 81.90 H 10.31 Gef. C 81.95 H 10.30

IR (CCl<sub>4</sub>): 3540, 3300, 2961, 2903, 2865/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $m\delta$  7.37 ppm (5) arom. H,  $s$  1.50 (9) 3-*tert.-Butyl*,  $s$  1.35 (18) 5,3'-*tert.-Butyl*,  $s$  1.15 (9) *tert.-Butyloxy*.

*2,6'-Dihydroxy-3,5,3'-tri-tert.-butyl-biphenyl* (20): Der Rückstand aus der nächsten Fraktion wurde zweimal aus Methanol/Wasser umkristallisiert und bei 100° i. Hochvak. getrocknet, Schmp. 127°, Ausb. 110 mg (1%).

$C_{24}H_{34}O_2$  (356.2) Ber. C 81.31 H 9.67 Gef. C 81.35 H 9.55

<sup>19)</sup> C. S. Marwel, R. E. Allen und C. G. Overberger, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1088 (1946).

<sup>20)</sup> J. B. Shoosmith und A. Mackie, J. chem. Soc. [London] **1928**, 2334.

<sup>21)</sup> P. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2349 (1954).

<sup>22)</sup> J. M. A. Baas und B. M. Wepster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **85**, 457 (1966).

IR (CCl<sub>4</sub>): 3595, 3539, 2964, 2906, 2869/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): m δ 7.17 ppm (5) arom. H, s 5.23 (1) OH, s 5.06 (1) OH, s 1.44 (9) 3-tert.-Butyl, s 1.30 ppm (18) 5.3'-tert.-Butyl.

*2,2'-Dihydroxy-3-tert.-butyl-biphenyl (17)*: Aus der dritten Fraktion kristallisierte beim Eindampfen **17** aus. Die farblosen Kristalle schmolzen nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther und Trocknen i. Hochvak. bei 25° bei 100–101°, Ausb. 150 mg (1%). Zur Analyse wurde bei 50° i. Hochvak. getrocknet.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (242.3) Ber. C 79.54 H 7.48 Gef. C 79.31 H 7.49

IR (CCl<sub>4</sub>): 3590, 3542, 2957, 2911, 2872/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): m δ 7.19 ppm (7) arom. H, s 5.34 (1) OH, s 5.15 (1) OH, s 1.41 (9) tert.-Butyl.

[303/70]