

## Bildung und Konstitutionsaufklärung des thermischen Dimerisierungsproduktes aus 2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)-phenoxy

Karl Dimroth\*, Winfried Tüncher und Hans Kaletsch

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 23. März 1977

Aus 2,4,6-Triphenylphenol erhält man mit *tert*-Butylchlorid/Aluminiumchlorid 2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)phenol (**5**), das auch aus dem 2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)pyryliumsalz **7** durch Nitromethankondensation über das Nitrobenzol-Derivat **6** erhalten wurde. Durch Dehydrieren des neuen Phenols entsteht erwartungsgemäß ein im Vergleich zu 2,4,6-Triphenylphenoxy beständigeres Phenoxy. Beim Kochen in höher siedenden organischen Lösungsmitteln bildet sich ein einheitliches dimeres Kondensationsprodukt **10**, das eine phenolische Hydroxyl- und eine Phenoethergruppe enthält und ebenfalls zu einem beständigen Phenoxy dehydriert werden kann.

### Synthesis and Constitution of the Thermal Dimerisation Product of 2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)-phenoxy

2,4,6-Triphenylphenol reacts with *tert*-butyl chloride/aluminium chloride to give 2,4,6-tris(4-*tert*-butylphenyl)phenol (**5**) which also could be synthesized from the 2,4,6-tris(4-*tert*-butylphenyl)-pyrylium salt **7** by condensation with nitromethane *via* the nitrobenzene derivative **6**. Dehydrogenation of the new phenol produces a phenoxy which, as expected, is more persistent than 2,4,6-triphenylphenoxy. By cooking in higher boiling organic solvents a single dimeric condensation product **10** is formed with a phenolic OH and a phenol ether group. **10** can be dehydrogenated to a persistent phenoxy.

Kocht man 2,4,6-Triphenylphenoxy (**2a**) einige Stunden in indifferenten Lösungsmitteln<sup>1)</sup> oder läßt es bei Raumtemperatur in Pyridin stehen<sup>2)</sup>, so bildet sich ein schwer trennbares Gemisch von Kondensationsprodukten mit dem Zwei- oder Mehrfachen der Molmasse von **2a**, die eine Phenol- und eine bzw. mehrere Etherbrücken enthalten. Bei der Dehydrierung entsteht anstelle des roten Phenoxy **2a** ein blaues Phenoxy. Die Kondensationsreaktion verläuft besonders gut zu höheren Oligomeren, wenn man in Gegenwart eines Dehydrierungsmittels, wie alkalisches Hexacyanoferrat(III), erhitzt; durch das bereits gebildete Kondensationsprodukt wird sie beschleunigt, es handelt sich um eine induzierte Reaktion.

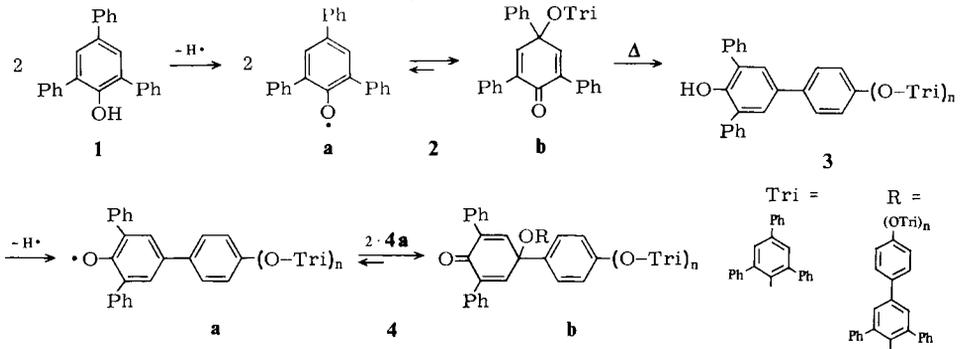
Wir konnten nachweisen<sup>1a,b)</sup>, daß die Selbstkondensation des Radikals vorwiegend an C-4 des peripheren Phenylrestes unter Phenoetherbildung einsetzt, so daß dem dimeren Phenol die Konstitution **3** ( $n = 1$ ), dem Oligomeren die Konstitution **3** mit  $n > 1$  zukommt; da das Oxidationspotential des Dimeren und der Oligomeren<sup>3)</sup> niedriger ist als das des roten Radikals **2a**,

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> K. Dimroth, F. Kalk und G. Neubauer, Chem. Ber. **90**, 2058 (1957). — <sup>1b)</sup> K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell und K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. **624**, 51 (1959).

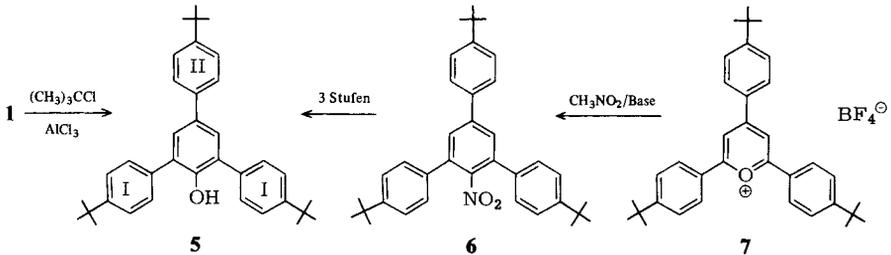
<sup>2)</sup> K. J. Kraft, Marburg, unveröffentlichte Versuche (1966).

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> F. W. Steuber und K. Dimroth, Chem. Ber. **99**, 258 (1966). — <sup>3b)</sup> K. Dimroth und K. J. Kraft, ebenda **99**, 264 (1966).

wird **3** ( $n \geq 1$ ) von **2a** zum blauen **4a** dehydriert, so daß die radikalische Kondensation nicht bei **3** stehenbleibt. Die Phenoxye **2a** oder **4a** stehen in jedem Fall mit ihren farblosen dimeren Chinol-ethern <sup>4)</sup> **2b** bzw. **4b** in einem sich rasch einstellenden Dissoziationsgleichgewicht.



Die thermische Instabilität von **2** stört, wenn man es bei etwas erhöhter Temperatur als Dehydrierungsmittel oder Katalysator in einem Zweiphasensystem benutzen will <sup>5)</sup>. Wir haben deshalb versucht, die reaktionsfreudige 4-Stellung des peripheren Ringes an C-4 durch Friedel-Crafts-*tert*-Butylierung des Phenols **1** zu inaktivieren. Dabei erhielten wir mit mindestens 63% Ausb. das sogleich an allen drei peripheren Ringen in 4-Stellung *tert*-butylierte Phenol **5**. Seine Konstitution konnte durch eine unabhängige Synthese bewiesen werden, indem zunächst das Pyryliumsalz **7** (aus 2 mol 4-*tert*-Butylacetophenon und 1 mol 4-*tert*-Butylbenzaldehyd) hergestellt wurde, das durch Kondensation mit Nitromethan <sup>6)</sup> in die Nitroverbindung **6** und dieses durch Reduktion, Diazotieren und Verkochen in **5** übergeführt wurde.



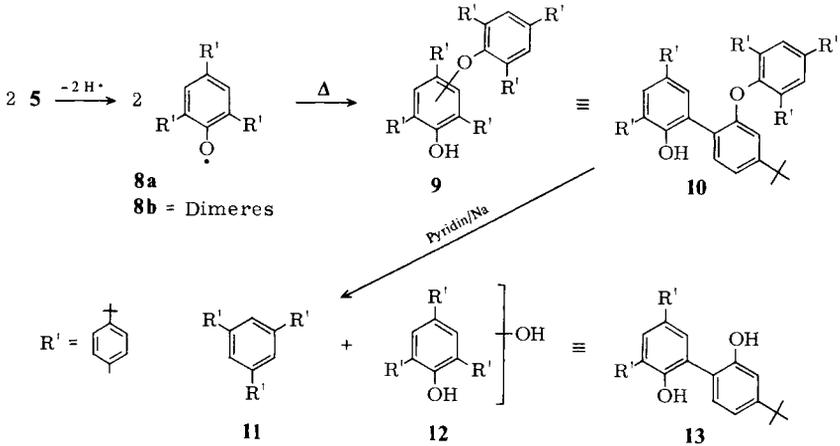
Erwartungsgemäß ist das aus **5** erhältliche rotviolette Phenoxy **8a** bzw. sein farbloses Dimeres **8b** thermisch deutlich beständiger als **2a/b**. Kocht man es jedoch etwa 8 Stunden in Dichlormethan, dann erhält man neben etwa 10% des Phenols **5** ein leicht chromatographisch abtrennbares, einheitliches, nicht mehr dissoziierendes Dimerisierungsprodukt. Mit dem höher siedenden Tetrachlorethen genügt schon 30 min Rückflußkochen, um 68% des reinen Dimeren zu erhalten. Es kann zu einem neuen beständigen, rotvioletten

<sup>4)</sup> K. Dimroth, A. Berndt und R. Volland, Chem. Ber. **99**, 3040 (1966).

<sup>5)</sup> K. Dimroth und W. Tüncher, Synthesis **1977**, 339.

<sup>6)</sup> Übersicht siehe K. Dimroth und K. H. Wolf in Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, Bd. 3, S. 357, Academic Press Inc., New York 1964; K. Dimroth, Angew. Chem. **74**, 660 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 462 (1962).

Phenoxy] dehydriert werden. In welcher Weise und an welcher Stelle ist hier, da alle peripheren 4-Stellungen verschlossen sind, die Bildung des nicht mehr dissoziierenden neuen Dimeren aus **8** eingetreten?



Nimmt man an, daß keine der *tert*-Butylgruppen gewandert ist und – wie unten bewiesen und durch die intensive Phenoetherbande im IR bei  $1220 \text{ cm}^{-1}$  angezeigt – die Verknüpfung der beiden Monomeren durch eine Phenoetherbindung eingetreten ist, so kommen für **9** je nach der Stellung der Etherbrücke an C-3 des zentralen oder an C-2 oder -3 der peripheren Ringe I oder II in **1** insgesamt 5 isomere Strukturen in Frage. Hydrolyse des Ethers mit Pyridin/Natrium liefert 1,3,5-Tris(4-*tert*-butylphenyl)benzol (**11**) und ein *x,y*-Dihydroxy-2,4,6-tris(4-*tert*-butylphenyl)benzol **12**, bei dem eine Hydroxylgruppe sowohl von der Genese her als auch aus der Tatsache, daß es ein beständiges Phenoxy liefert, an C-1 des zentralen Ringes gebunden sein muß. Unsere erste Annahme, daß die Kondensation an C-3 des zentralen Ringes stattgefunden hat, das Spaltprodukt also die zweite Hydroxylgruppe an C-3 trägt, ließ sich durch die Synthese des 2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)resorcins aus 2,4,6-Triphenylresorcin<sup>7)</sup> mit *tert*-Butylchlorid/Aluminiumchlorid widerlegen: Dieses Resorcin ist nicht mit dem bei der Spaltung von **9** gebildeten Diol identisch. Außerdem zeigt dessen Diacetat im <sup>1</sup>H-NMR neben einem schwach aufgespaltenen 2:1-Dublett für die 27-Protonen der drei *tert*-Butylgruppen zwei verschiedene, auch bei höherer Temperatur nicht zusammenfallende Signale bei  $\delta = 1.70$  und  $2.20$  für die  $\text{CH}_3$ -Protonen der beiden Acetoxygruppen. Von den verbleibenden vier noch möglichen Konstitutionen sind von der chemischen Reaktivität die in *ortho*-Stellung befindlichen Positionen an C-2 des Ringes I oder II diejenigen, die am ehesten für die kondensierende Dimerisierung in Betracht zu ziehen sind. Die sorgfältige Analyse des IR-Spektrums<sup>8)</sup> in Tetrachlorkohlenstoff in  $4 \cdot 10^{-4}$  molarer Lösung und der Vergleich mit aus der Literatur bekannten Daten<sup>9)</sup> ergibt schließlich die Konstitution **13** des 2,4-Bis-(4-*tert*-butylphenyl)-6-(4-*tert*-butyl-2-hydroxyphenyl)phenols: Während das Phenol **5** neben einer sehr schwachen Bande bei  $3610 \text{ cm}^{-1}$ , die dem freien Phenol zukommen dürfte, und einer an-

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> K. Schlömer, Dissertation, Univ. Marburg 1959. – <sup>7b)</sup> H. Perst, Tetrahedron Lett. **1970**, 3601.

<sup>8)</sup> Wir danken Prof. Dr. H. Perst, Marburg, für wertvolle Hinweise.

<sup>9)</sup> H. Musso und S. v. Grunelius, Chem. Ber. **92**, 3101 (1959).

gedeuteten Schulter bei 3585 nur *eine* intensive Bande bei 3550 aufweist, die wegen ihrer niedrigen Wellenzahl durch eine  $\pi$ -Bindung der OH-Gruppe mit einem der beiden *o*-ständigen Benzolringe verursacht wird, besitzt das Diol **13** neben ebenfalls einer schwachen Vorbande bei 3610 und angedeuteter Schulter bei 3580 *zwei* weitere intensive Banden. Die eine befindet sich fast im gleichen Bereich wie die von **5**, ist aber intensiver und breiter und mit 3545 bis 3539 etwas nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Wir schließen hieraus, daß *beide* OH-Gruppen  $\pi$ -Bindungen mit einem benachbarten Benzolring bilden, was nur bei jeweiliger *ortho*-Stellung möglich ist. Die geringe Verschiebung der Bande um  $5-11\text{ cm}^{-1}$  nach niedrigeren Wellenzahlen spricht zudem für eine Begünstigung dieser  $\pi$ -Bindungen durch eine stärkere Verdrillung des Phenylrestes an C-2, die durch den Ersatz eines *ortho*-H-Atoms durch die OH-Gruppe erzwungen wird. Die zweite Bande des Diols ist breit, etwa halb so intensiv und liegt zwischen 3458 und 3450; wir deuten sie entsprechend<sup>9)</sup> als Assoziationsbande zweier Hydroxylgruppen über eine OH...O-Brücke. Bei den gemessenen Konzentrationen ( $2 \cdot 10^{-4}$  und  $5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$  in 5-cm-Küvette) muß sie im wesentlichen durch eine intramolekulare Assoziation verursacht sein, wenn auch beim Verdünnen noch eine geringe Erniedrigung des Intensitätsverhältnisses zur Hauptbande bei 3545–3539 beobachtet wird. Die Ergebnisse sind am besten mit der vorgeschlagenen Formel **13** in Einklang zu bringen. Mit der sich hieraus ergebenden Formel **10** für das thermische Dimerisierungsprodukt von **8** sind alle chemischen, analytischen und spektroskopischen Eigenschaften widerspruchlos vereinbar.

Im experimentellen Teil werden noch einige weitere Phenole und ihre Dimerisierungsprodukte beschrieben. Hervorgehoben sei hier nur, daß bei der Friedel-Crafts-*tert*-Butylierung von 4-(4-Bromphenyl)-2,6-diphenylphenol das 4-(4-Bromphenyl)-2,6-bis(4-*tert*-butylphenyl)phenol entsteht, dessen Phenoxy außerordentlich leicht eine irreversible thermische Di- oder Oligomerisierung zu Phenolen eingeht, wobei HBr abgespalten wird. Dies zeigt, daß tatsächlich die 4-Stellung im peripheren Ring II diejenige Position ist, die am leichtesten von einem zweiten Molekül Phenoxy unter Etherbildung angegriffen wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Geräte und Methoden siehe Lit.<sup>10)</sup>.

### 2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)phenol (**5**)

a) Aus 2,4,6-Triphenylphenol: 25.6 g (80 mmol) 2,4,6-Triphenylphenol<sup>11)</sup> werden unter Eiskühlung mit 50 ml trockenem *tert*-Butylchlorid und 1.0 g frisch sublimiertem  $\text{AlCl}_3$  versetzt. Nach halbstündigem gutem Rühren verdünnt man mit 200 ml trockenem Petrolether (40–70°C) und läßt 12 h bei Raumtemp. weiterreagieren. Man bricht die Reaktion durch Zugabe von 100 g Eis und 30 ml konz. Salzsäure ab, extrahiert das rohe Phenol mit Benzol, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und Hydrogencarbonat, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, schlämmt den Rückstand mit wenig Ethanol auf, saugt ab und kristallisiert den Niederschlag aus Eisessig um. Ausb. 24.5 g (63%), Schmp. 272°C.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.35$  (9 H, s); 1.40 (18 H, s); 5.20 (1 H, s); 7.2–7.5 (14 H, m). — IR (KBr): 3550 (OH); 3000–2850  $\text{cm}^{-1}$  (Alkyl-C–H). — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 308$  ( $\epsilon = 5200$ ); 255 (47600); 251 nm (48300). — MS:  $m/e = 491$  (92%); 490 (100); 475 (92); 57 (93).

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}$  (490.7) Ber. C 88.11 H 8.63 Gef. C 88.26 H 8.59

<sup>10)</sup> H. Kanter, W. Mach und K. Dimroth, Chem. Ber. **110**, 395 (1977).

## b) Über das Pyryliumsalz

2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)pyrylium-tetrafluoroborat (7): Eine Mischung aus 55 g (0.30 mol) 4-*tert*-Butylacetophenon, 25 g (0.15 mol) 4-*tert*-Butylbenzaldehyd und 54 ml POCl<sub>3</sub> wird unter Rühren im Wasserbad langsam erwärmt. Bei etwa 50°C setzt die exotherme Reaktion ein, die auf 50°C gehalten wird. Man läßt noch weitere 2 h bei 50°C reagieren. Der Hauptteil des POCl<sub>3</sub> wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in ca. 500 ml Ethanol unter Eiskühlung aufgenommen; dann werden langsam 22 ml 50proz. HBF<sub>4</sub>-Lösung zugesetzt, wobei das gelbe Salz ausfällt, das abgeseugt, in 300 ml Ethanol aufgeschlämmt und gekocht wird. Nach dem Erkalten saugt man das gelbe Pulver ab und setzt es ohne weitere Reinigung um. Ausb. 21 g (30%), Schmp. 265°C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.42 (27 H, s); 7.8–8.7 (12 H, m); 8.8 (2 H, s). – MS: *m/e* = 478 (44%); 477 (100, M<sup>+</sup>); 462 (92); 57 (24).

[C<sub>35</sub>H<sub>41</sub>O]BF<sub>4</sub> (564.5) Ber. C 74.50 H 7.32 Gef. C 73.70 H 6.94

2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)pyridin: In eine Lösung von 1.68 g (3.0 mmol) 7 in 50 ml Ethanol wird 1 h lang trockenes NH<sub>3</sub>-Gas eingeleitet, während auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt wird. Man filtriert heiß, läßt langsam abkühlen und bringt durch Zugabe von etwas Wasser das Pyridin-Derivat zur Kristallisation. Ausb. 1.24 g (85%), Schmp. 250–253°C (verd. Ethanol).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.40 (27 H, s); 7.2–8.2 (14 H, m). – IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl-C–H); 840 cm<sup>-1</sup> (Aryl-C–H). – MS: *m/e* = 476 (39%); 475 (100); 460 (98); 223 (52); 187 (12); 57 (10).

C<sub>35</sub>H<sub>41</sub>N (475.7) Ber. C 88.4 H 8.69 N 2.94 Gef. C 88.0 H 8.05 N 3.18

1,3,5-Tris(4-*tert*-butylphenyl)-2-nitrobenzol (6): Zu 10 g (1.77 mmol) 7 in 33 ml Nitromethan läßt man in 10 min eine heiße Lösung von Kalium-*tert*-butylat in absol. *tert*-Butylalkohol (1.35 g Kalium in 31 ml absol. *tert*-Butylalkohol) tropfen. Nach kurzer Zeit fallen braune Flocken von KBF<sub>4</sub> aus. Man erhitzt noch 45 min unter Rückfluß, saugt heiß vom KBF<sub>4</sub> ab und gibt zu dem heißen Filtrat tropfenweise unter Umrühren 1 ml heißes Wasser. Nach Abkühlen 8.3 g (90%) Kristalle, Schmp. 142–143°C (aus Eisessig).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40 (27 H, s); 7.5–7.8 (14 H, m). – IR (KBr): 3000–2850; 1540 (NO<sub>2</sub>); 1380 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>) – MS: *m/e* = 520 (27%); 519 (72); 504 (77); 244 (57); 57 (100).

C<sub>36</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>2</sub> (519.7) Ber. C 83.20 H 7.95 N 2.69 Gef. C 83.34 H 7.74 N 2.90

2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)anilin: 8.0 g (15.4 mmol) 6 werden in 75 ml Eisessig unter Einleiten von HCl-Gas in der Siedehitze und unter Rühren mit 18.8 g (83 mmol) SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, etwas konz. Salzsäure und einigen Sn-Granalien im Verlauf von 4 h reduziert. Man gießt die heiße, klare Lösung auf 1.9 Liter kaltes Wasser, wobei sich sogleich das freie Amin abscheidet. Ausb. 7.0 g (93%), Schmp. 207–208°C (Eisessig). Für die weitere Umsetzung zum Phenol 5 wurde das Amin nicht weiter gereinigt.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.34 (9 H, s); 1.40 (18 H, s); 3.85 (2 H, s); 7.3–7.6 (14 H, m). – IR (KBr): 3500 und 3400 (N–H); 3000–2850 (Alkyl-C–H); 1620 (N–H); 1470 und 840 cm<sup>-1</sup> (Aryl-C–H). – MS: *m/e* = 490 (42%); 489 (100); 474 (17); 230 (20); 57 (17).

C<sub>36</sub>H<sub>43</sub>N (489.7) Ber. C 88.30 H 8.85 N 2.86 Gef. C 87.90 H 8.49 N 2.85

2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)phenol (5): 2.0 g (4.09 mmol) des vorstehenden Anilin-Derivates werden in 12.2 ml Eisessig auf 70°C erhitzt und 3.7 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt. Man kühlt mit Eis/Kochsalz auf 0°C und versetzt mit einer Lösung von 0.368 g (5.32 mmol) NaNO<sub>2</sub> in 2 ml Wasser, wobei die Temperatur von 5°C nicht überschritten werden darf. Dann wird noch ca. 1 h gerührt. Man gibt 12.2 ml Eiswasser zu und zerstört das überschüssige Nitrit mit 0.123 g (1.27 mmol) Aminosulfonsäure. Die Suspension wird aus einem gekühlten Tropftrichter zu 6.13 ml siedender Schwefelsäure in 24.5 ml Wasser getropft, wobei das rohe Phenol ausfällt. Nach dem Abkühlen wird in Benzol aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das

Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Man reinigt mittels präparativer Schichtchromatographie (Platte 20 × 40 cm<sup>2</sup>; 1.5 mm Schichtdicke) an Kieselgel (Akt.-St. I) in CCl<sub>4</sub>, eluiert die Hauptfraktion mit Benzol, dampft ein und kristallisiert den Rückstand aus Eisessig um. Ausb. 1.0 g (50%), Schmp. 272–273 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.35 (9H, s); 1.40 (18H, s); 5.20 (1H, s); 7.2–7.6 (14H, m). – IR (KBr): 3550 cm<sup>-1</sup> (OH); 3000–2850 (Alkyl-C–H); 1470 und 840 (Aryl-C–H). – MS: *m/e* = 491 (39%); 490 (100); 475 (34); 230 (24); 57 (70).

C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O (490.7) Ber. C 88.1 H 8.63 Gef. C 87.90 H 8.49

2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)phenyl-acetat: 1.0 g (2.0 mmol) **5** wird mit 10 ml Acetanhydrid und 0.05 g Natriumacetat 15 min unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Abkühlen kristallisierende Ester wird aus Ethanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Ausb. 0.850 g (78%), Schmp. 180 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (27H, s); 1.80 (3H, s); 7.3–7.6 (14H, m). – IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl-C–H); 1760 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 255 (ε = 52300); 251 nm (51700). – MS: *m/e* = 532 (9%); 490 (100); 57 (88).

C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> (532.8) Ber. C 85.70 H 8.32 Gef. C 85.70 H 8.18

Methyl-[2,4,6-tris(4-*tert*-butylphenyl)phenyl]-ether: Man versetzt 4.9 g (10 mmol) **5** in 200 ml Benzol mit 90 mmol Diazomethan in 50 ml Ether, fügt einen Tropfen HBF<sub>4</sub> zu und läßt 24 h stehen. Nach Eindampfen wird der Rückstand an Kieselgel (Akt.-St. I, Säule 300 mm × 30 mm, Benzol/Petrolether 1 : 2) chromatographiert. R<sub>F</sub>-Wert 0.70, aus Ethanol farblose Kristalle, Ausb. 2.5 g (50%), Schmp. 162–163 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40 (27H, s); 3.20 (3H, s); 7.3–7.7 (14H, m). – IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl-C–H); 1200 und 1000 cm<sup>-1</sup> (Ar–O–CH<sub>3</sub>). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 254 nm (ε = 44700). – MS: *m/e* = 505 (73%); 504 (100); 57 (70).

C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>O (504.8) Ber. C 88.10 H 8.79 Gef. C 88.40 H 8.65

2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)-4-[2,4,6-tris(4-*tert*-butylphenyl)phenoxy]-2,5-cyclohexadien-1-on (**8b**): 9.8 g (20 mmol) **5** in 200 ml Benzol werden mit 30 ml einer frisch bereiteten gesättigten Lösung von K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] in 2 N NaOH 10 min geschüttelt. Die violette organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der glasartige Rückstand wird in 50 ml trockenem n-Hexan gelöst; bei 0 °C kristallisiert das blaßrosa gefärbte Dimere **8b** des 2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)phenoxy (**8a**) aus. Es wird abgesaugt und in einer braunen Flasche aufbewahrt. Ausb. 9.5 g (95%). Schmp. 180–185 °C (Zers.).

IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl-C–H); 1640 und 1660 (Doppelbande für *p*-Chinole)<sup>11)</sup>; 1200 cm<sup>-1</sup> (Ar–O–Ar). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 744; 556; 386 (Sattel); 356 nm (Angabe der ε-Werte nicht möglich, da die Lösung nicht dem Beerschen Gesetz folgt). – MS: *m/e* = 490 (100%); 475 (56); 57 (73) (monomere Form).

C<sub>72</sub>H<sub>82</sub>O<sub>2</sub> (979.4) Ber. C 88.30 H 8.44 Gef. C 88.40 H 8.22

4-(4-Bromphenyl)-2,6-bis(4-*tert*-butylphenyl)phenol: 8.02 g (20 mmol) 4-(4-Bromphenyl)-2,6-diphenylphenol<sup>7a)</sup> werden analog der Darstellung von **5** mit *tert*-Butylchlorid und AlCl<sub>3</sub> umgesetzt. Aus Eisessig 6.8 g (66%) farblose Nadeln vom Schmp. 226 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40 (18H, s); 5.50 (1H, s); 7.5–7.7 (14H, m). – IR (KBr): 3000 bis 2850 cm<sup>-1</sup> (Alkyl-C–H); 3500 (OH). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 312 (Sattel) (ε = 5100); 255 (43200); 251 nm (43100). – MS: *m/e* = 514 (98%); 512 (100); 499 (81); 497 (78); 57 (98).

C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>BrO (513.5) Ber. C 74.80 H 6.48 Gef. C 74.90 H 6.34

4-(4-Bromphenyl)-2,6-bis(4-*tert*-butylphenyl)phenyl-acetat: 1.0 g (2.0 mmol) des vorstehenden Phenols mit Acetanhydrid erhitzt ergeben 0.80 g (74%) farblose Blättchen vom Schmp. 238 bis 239 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.40$  (18 H, s); 1.80 (3 H, s); 7.3–7.5 (14 H, m). – IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl-C–H); 1760  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 255$  ( $\epsilon = 54\,400$ ); 252 nm (53400). – MS:  $m/e = 556$  (10%); 554 (7); 514 (100); 512 (99); 57 (93).

$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{BrO}_2$  (555.6) Ber. C 73.50 H 6.35 Gef. C 73.50 H 6.20

4-(4-Bromphenyl)-4-[4-(4-bromphenyl)-2,6-bis(4-tert-butylphenyl)phenoxy]-2,6-bis(4-tert-butylphenyl)-2,5-cyclohexadien-1-on wird analog aus 2.2 g (4.0 mmol) des obigen 4-(4-Bromphenyl)-2,6-bis(4-tert-butylphenyl)phenols mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ /Alkali hergestellt. Ausb. 1.5 g (68%), Schmp. 180–190°C (Zers.).

IR (KBr): 3000–2850  $\text{cm}^{-1}$  (Alkyl-C–H); 1640 und 1660 (Doppelbande für Chinolether<sup>11)</sup>); 1200 (Ar–O–Ar). – MS:  $m/e = 514$  (60%); 512 (100); 511 (31) (monomere Form).

2,4-Bis(4-tert-butylphenyl)-6-{4-tert-butyl-2-[2,4,6-tris(4-tert-butylphenyl)phenoxy]phenyl}-phenol (**10**): Man erhitzt 2.0 g (2.0 mmol) **8b** unter Lichtausschluß in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in 10 ml reinem  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  unter Rückfluß, bis die violette Farbe des Phenoxy **8a** verschwunden ist (ca. 30 min). Danach zieht man das Lösungsmittel i. Vak. bei 50°C ab, schlämmt den Rückstand in 25 ml Ethanol auf und fügt in der Siedehitze soviel Benzol hinzu, daß eine klare Lösung entsteht. **10** kristallisiert beim Abkühlen aus. Ausb. 1.35 g (68%), Schmp. 320°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.10$  (9 H, s); 1.20 (18 H, s); 1.40–1.42 (27 H, 3s); 4.60 (1 H, s); 6.5–7.8 (27 H, m). – IR (KBr): 3540 (OH); 3000–2850 (Alkyl-C–H); 1220  $\text{cm}^{-1}$  (Ar–O–Ar). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 308$  (Sattel) ( $\epsilon = 7200$ ); 255 (89500); 252 nm (88600). – MS:  $m/e = 979$  (32%); 978 (38); 57 (100).

$\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{O}_2$  (979.4) Ber. C 88.30 H 8.44 Gef. C 88.40 H 8.24

2,4-Bis(4-tert-butylphenyl)-6-{4-tert-butyl-2-[2,4,6-tris(4-tert-butylphenyl)phenoxy]phenyl}-phenyl-acetat wird durch 6stündiges Erhitzen von 0.20 g (0.20 mmol) **10** mit 10 ml Acetanhydrid und 0.05 g Natriumacetat unter Rückfluß dargestellt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Ethanol (1:10) umgefällt. Ausb. 0.16 g (77%), Schmp. 344°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.10$  (9 H, s); 1.20 (3 H, s); 1.25 (18 H, s); 1.40 (9 H, s); 1.45 (18 H, s); 6.5–8.0 (27 H, m). – IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl-C–H); 1760 (C=O); 1220  $\text{cm}^{-1}$  (Ar–O–Ar). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 255$  ( $\epsilon = 91\,500$ ); 252 nm (90800). – MS:  $m/e = 1021$  (5%); 1020 (7); 981 (21); 980 (52); 979 (66); 57 (100).

$\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{O}_3$  (1021.5) Ber. C 87.00 H 8.29 Gef. C 87.00 H 8.27

Etherspaltung von **10**: Unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoffatmosphäre werden in Analogie zu Lit.<sup>12)</sup> 1.35 g (1.4 mmol) **10** in 10 ml trockenem Pyridin unter Zugabe von 0.10 g Natrium 6 h unter Rückfluß erhitzt. Danach versetzt man zuerst mit Pyridin, dann vorsichtig mit Pyridin/Wasser (1:1) und schließlich mit Wasser. Die wäßrige Lösung wird in einem Scheidetrichter mit konz. Salzsäure angesäuert und dreimal mit je 30 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Nach Waschen und Trocknen der organischen Phase zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab und trennt das Gemisch aus **11** und **13** mittels präparativer Schichtchromatographie (Platte 40 × 20  $\text{cm}^2$ , 1.5 mm Schichtdicke) an Kieselgel (Akt.-St. I). Man entwickelt in Benzol und eluiert die abgetragenen Zonen mit Dichlormethan, das man i. Vak. abdampft: Die erste Fraktion ( $R_F = 0.85$  in Benzol) enthält 1,3,5-Tris(4-tert-butylphenyl)benzol (**11**). Man kristallisiert den Rückstand aus Ethanol, dem man einige Tropfen Benzol zufügt, um farblose Nadeln, 0.25 g (38%, bezogen auf **10**), Schmp. 305°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.40$  (27 H, s); 7.5–8.0 (15 H, m). – IR (KBr): 3000–2850  $\text{cm}^{-1}$  (Alkyl-C–H); 1600 (sym. Benzole). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 259$  nm ( $\epsilon = 87\,500$ ). – MS:  $m/e = 475$  (41%); 474 (98); 459 (92); 57 (100).

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}$  (474.7) Ber. C 91.10 H 8.92 Gef. C 90.90 H 8.86

<sup>11)</sup> A. Rieker, Chem. Ber. **90**, 2058 (1957).

<sup>12)</sup> V. Prey, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **76**, 156 (1943).

Die zweite Fraktion ( $R_F = 0.4$  in Benzol) enthält 4'-*tert*-Butyl-3,5-bis(4-*tert*-butylphenyl)bi-phenyl-2,2'-diol (**13**), aus verd. Eisessig oder verd. Ethanol. Ausb. 0.32 g (46%, bezogen auf **10**), Schmp. 280°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.40$  (27H, s); 5.95 (2H, s); 7.2–7.9 (13H, m). — IR (KBr): 3500 (OH); 3300 (OH in H-Brücke); 3000–2850  $\text{cm}^{-1}$  (Alkyl-C–H). — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 308$  (Sattel) ( $\epsilon = 3400$ ); 254 nm (30800). — MS:  $m/e = 507$  (38%); 506 (91); 57 (100).

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_2$  (506.7) Ber. C 85.33 H 8.35 Gef. C 86.52 H 8.54

2,4-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-6-(4-*tert*-butyl-2-acetoxyphenyl)phenyl-acetat: 60 mg (120 mmol) **13** werden 3 h mit 10 ml Acetanhydrid und etwas Natriumacetat unter Rückfluß erhitzt, danach unter Rühren mit Wasser versetzt und das ausgefallene und abgesaugte rohe Diacetat aus verdünntem Ethanol oder Eisessig umkristallisiert. Ausb. 50 mg (72%) feine, farblose Nadeln, Schmp. 196°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.20$  (27H, s); 1.70 (3H, s); 2.20 (3H, s); 7.3–8.0 (13H, m). — IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl-C–H); 1760 (C=O); 1180  $\text{cm}^{-1}$  (O=C–CH<sub>3</sub>). — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 252$  nm ( $\epsilon = 45600$ ). — MS:  $m/e = 590$  (4%); 548 (62); 506 (55); 57 (100).

$\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{O}_4$  (590.8) Ber. C 81.30 H 7.85 Gef. C 81.10 H 7.85

2,4,6-Tris(4-*tert*-butylphenyl)resorcin-diacetat: 0.10 g (0.30 mmol) 2,4,6-Triphenylresorcin<sup>7)</sup> werden wie bei **5** mit *tert*-Butylchlorid (10 ml) und  $\text{AlCl}_3$  umgesetzt. Das nach der Aufarbeitung anfallende Öl des rohen Resorcins wird unmittelbar mit Acetanhydrid und Natriumacetat in das entsprechende Diacetat übergeführt. Nach Versetzen mit Wasser und Absaugen des anfallenden Niederschlages wird die Verbindung mittels präp. Schichtchromatographie (Platte 40 × 20 cm<sup>2</sup>, 1.5 mm Schichtdicke) an Kieselgel (Akt.-St. I) in Benzol gereinigt. Die zweite Fraktion ( $R_F = 0.45$  in Benzol) — aus Ethanol umkristallisiert — enthält das obige Resorcin-diacetat. Ausb. 60 mg (34%), Schmp. 206°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.40$  (27H, s); 1.65 (6H, s); 7.2–7.6 (13H, m). — IR (KBr): 3000–2850 (Alkyl-C–H); 1760 (C=O); 1180  $\text{cm}^{-1}$  (O=C–CH<sub>3</sub>). — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 243$  nm ( $\epsilon = 65700$ ). — MS:  $m/e = 590$  (13%); 548 (44); 506 (100); 57 (66).

$\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{O}_4$  (590.8) Ber. C 81.30 H 7.85 Gef. C 81.80 H 7.77

[97/77]