

essig und Schwefelsäure als Katalysator prinzipiell möglich ist, daß jedoch der geringe Umsatz die Isolierung erschwert. Andere Versuche zur Einführung der Diarylmethyl-Gruppe z. B. über eine Grignard-Reaktion⁷ oder die Umsetzung von **1** und Chlorodiphenylmethan⁸ führten zu keinem befriedigendem Ergebnis.

Ausgangspunkt für die erfolgreiche Synthese von **3a, b, c** waren ältere Arbeiten über die Kondensation von sowohl aliphatisch als auch aromatisch substituierten tertiären Alkoholen^{9,10} sowie sekundären aliphatischen Alkoholen¹¹ mit Phenol in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator. Unter Abänderung der Reaktionsbedingungen konnten wir durch Umsetzung von **1** mit Diphenylcarbinol (**2a**), Bis[2-methoxyphenyl]-carbinol (**2b**) und Bis[4-methoxyphenyl]-carbinol¹² (**2c**) erstmalig die gewünschten Phenole **3a, b, c** in guten Ausbeuten synthetisieren.

Alkylierung von 2-*t*-Butylphenol mit Diarylcarbinolen

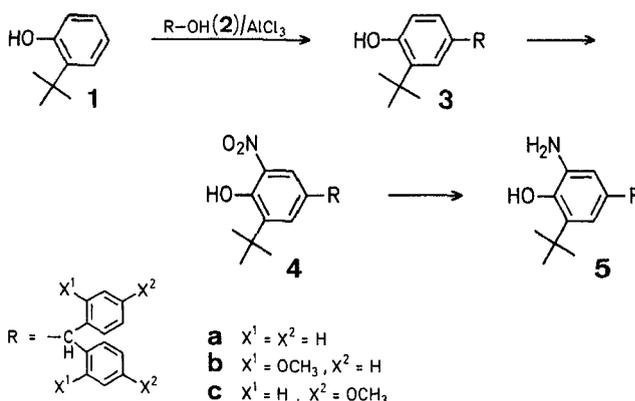
A. BURMESTER, H. B. STEGMANN

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Im Rahmen unserer Untersuchungen^{1,2} über das dynamische Verhalten von (Alkyl-2-hydroxyphenylimino)-phosphoranen wurde die Synthese von 2-*t*-Butyl-4-(diarylmethyl)-phenolen (**3a, b, c**) erforderlich.

Umsetzungen von 2-*t*-Butylphenol (**1**) mit Triphenylcarbinol zu 2-*t*-Butyl-4-(triphenylmethyl)-phenol³ sowie von 2,6-Di-*t*-butylphenol mit Diphenylcarbinol (**2a**) zu 2,6-di-*t*-butyl-4-(diphenylmethyl)-phenol sind schon früher berichtet worden⁴. Die Übertragung dieser Synthese und der Reaktionsbedingungen auf die Umsetzung von **1** mit **2** lieferte jedoch äußerst unbefriedigende Ergebnisse. So werden bei der Reaktion in Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator auch nach Extraktion der Reaktionslösung mit Ether keine Kristalle von **3a** erhalten. Bei Überschichten der eingedampften ätherischen Phase mit Petroläther (Kp: 60–90 °C) sondert sich nach 10–100 Tagen ein amorpher Niederschlag ab, der im wesentlichen aus mit **1** verunreinigtem **3a** besteht. Eine Reinigung des Niederschlags ist praktisch nicht möglich. Andere Methoden zur Aufarbeitung⁵ des Gemisches wie die Isolierung der phenolischen Komponenten als Alkalisalze nach Claisen⁶ und Versuche zur Abtrennung des Phenols **1** durch Wasserdampf-Destillation oder Chromatographie blieben erfolglos.

Als ein Resultat der obigen Versuchsreihe erscheint uns, daß zwar die Herstellung von **3a** durch Reaktion von **1** mit **2** in Eis-



Die Struktur der Phenole **3a, b, c** wurde einerseits durch die Überführung in die 2-*t*-Butyl-4-(diarylmethyl)-6-nitrophenole¹³ **4a, b, c** und nachfolgende Reduktion zu den 2-Amino-6-*t*-butyl-4-(diarylmethyl)-phenolen¹⁴ **5a, b, c** und andererseits spektroskopisch abgesichert (Tabellen 1 und 2).

Die Herstellung von Bis[2-methoxyphenyl]-carbinol gelingt in guter Ausbeute durch Grignard-Reaktion.

2-*t*-Butyl-4-(diarylmethyl)-phenole (**3**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 500-ml-Weithalskolben mit Magnetrührer wird das Diarylcarbinol (**2**; 0,125 mol) in absolutem Ether (200 ml) gelöst und 2-*t*-Butylphenol (**1**; 27,8 g, 0,185 mol) zugegeben. Bei der in Tabelle 1 aufgeführten Reaktionstemperatur wird vorsichtig unter Rühren wasserfreies Aluminiumchlorid (8 g, ~0,06 mol) innerhalb 2 h zugegeben. Dabei wechselt die Farbe der Lösung kurzzeitig von gelblich nach dunkelrot und Chlorwasserstoff entweicht. Man rührt 2 h bei der angegebenen Temperatur und mindestens noch einen Tag bei Raumtemperatur nach, gießt das Gemisch dann in Eis/Wasser (250 ml) und extrahiert mit Ether (3 × 150 ml). Der Ether-Extrakt wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (200 ml) und anschließend mit Wasser (3 × 200 ml) ausgeschüt-

Tabelle 1. 2-*t*-Butyl-4-(diarylmethyl)-phenole (**3**)

3	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	F [°C]	Summenformel ^a	¹ H-N.M.R. (Aceton- <i>d</i> ₆) δ [ppm]
a	30 °C, 1 d	62	124–126°	C ₂₃ H ₂₄ O (316,4)	1.33 (9H, <i>t</i> -C ₄ H ₉); 5.51 [1H, (Ar) ₂ CH]; 6.75–7.32 (13 H _{arom}); 8.18 (1H, OH)
b	30 °C, 1 d	84	172–173°	C ₂₅ H ₂₈ O ₃ (376,5)	1.32 (9H, <i>t</i> -C ₄ H ₉); 3.67 (6H, 2OCH ₃); 6.14 [1H, (Ar) ₂ CH]; 6.65–7.23 (11 H _{arom}); 8.10 (1H, OH)
c	20 °C, 3 d	96	185–187°	C ₂₅ H ₂₈ O ₃ (376,5)	1.38 (9H, <i>t</i> -C ₄ H ₉); 3.69 (6H, 2OCH ₃); 5.27 [1H, (Ar) ₂ CH]; 6.59–6.91 (11 H _{arom}); 7.91 (1H, OH)

^a Massenspektrometrisch bestätigt. Die Mikroanalysen von **3b** und **3c** stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0,24; H, ±0,27; Ausnahme **3a**: C, +1,58; H, –0,30.

Tabelle 2. Aus den Phenolen **3** erhaltene 2-*t*-Butyl-4-(diarylmethyl)-6-nitrophenole (**4**) und 6-Amino-2-*t*-butyl-4-(diarylmethyl)-phenole (**5**)

Pro- dukt	Aus- beute [%]	F [°C]	Summenformel ^a
4a	80	70–72°	C ₂₃ H ₂₃ NO ₃ (361.4)
4b	49	113–114°	C ₂₅ H ₂₇ NO ₅ (421.5)
4c	74	115–116°	C ₂₅ H ₂₇ NO ₅ (421.5)
5a	86	137–138°	C ₂₃ H ₂₅ NO (351.5)
5b	80	(Zers. 75°)	C ₂₅ H ₂₉ NO ₃ (391.5)
5c	87	(Zers. 65°)	C ₂₅ H ₂₉ NO ₃ (391.5)

^a Massenspektrometrisch bestätigt. Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.20; H, ±0.17; N, ±0.21. Ausnahme **5a**: C, –0.56.

telt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Im Fall der Phenole **3a** und **3c** wird das zurückbleibende Öl mit warmen Petrolether (Kp: 60–90°C) überschichtet. Die sich langsam bildenden Kristalle werden abgetrennt.

Zur Isolierung des Phenols **3b** wird die Reaktionslösung auf ein mit etwas Salzsäure versetztes Eis/Wasser-Gemisch gegeben. Nach Extraktion mit Ether, Waschen und Trocknen wird die Ether-Phase weitgehend eingengt und das verbleibende Öl mit Petrolether (Kp: 60–90°C) versetzt. Der sich sofort bildende Niederschlag wird abgesaugt. Zur Reinigung wird dieser Vorgang mehrmals wiederholt.

Eingang: 11. Juni 1980

- ¹ H. B. Stegmann, R. Haller, A. Burmester, K. Scheffler, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ² K. Scheffler, A. Burmester, R. Haller, H. B. Stegmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ³ A. T. Shulgin, *J. Org. Chem.* **27**, 3868 (1962).
- ⁴ C. D. Cook, N. D. Gilmour, *J. Org. Chem.* **25**, 1429 (1960).
- E. Müller, R. Mayer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **645**, 66 (1961).
- ⁵ K. Findeisen, in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Band VI/1c, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1976, p. 1187f.
- ⁶ L. Claisen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **418**, 96 (1919).
- ⁷ I. I. Lapkin, N. P. Khokhrjakova, *Zh. Org. Khim.* **10**, 555 (1974); *C. A.* **80**, 145668 (1974).
- ⁸ K. D. Bode, in: Houben-Weyl, wie Lit. ⁵, p. 996f.
A. v. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 2624 (1909).
J. van Alpen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **46**, 288 (1927).
- ⁹ R. C. Huston, R. I. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 541 (1941).
- ¹⁰ R. C. Huston, C. R. Meloy, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2655 (1942).
- ¹¹ R. C. Huston et al., *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 899 (1945).
- ¹² H. Schnackenburg, R. Scholl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 655 (1903).
Modernere Synthese: K. Zech, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1973, p. 141.
- ¹³ E. Baroni, W. Kleinau, *Monatsh. Chem.* **68**, 251 (1936).
- ¹⁴ H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker, H. Bürk, *Chem. Ber.* **101**, 262 (1968).