

Stabile Polysauerstoff-Radikale

I. Synthese von polymerisationsfähigen Monomeren mit sterisch behinderter freier oder geschützter phenolischer Hydroxylgruppe

DIETRICH BRAUN und BERTOLD MAIER

(Eingegangen am 23. August 1972)

ZUSAMMENFASSUNG:

Als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von stabilen Polysauerstoff-Radikalen dienten neue Monomere mit sterisch behinderter freier oder geschützter phenolischer Hydroxylgruppe, deren Synthese in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird: 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-vinylphenol wurde durch Decarboxylierung von 3-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]acrylsäure in 80 bis 90proz. Ausbeute erhalten. 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenol wurde durch eine GRIGNARD-Reaktion von 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenylmethylketon mit Methylmagnesiumjodid und anschließende Dehydratisierung des gebildeten tertiären Alkohols mit neutralem Aluminiumoxid in 90proz. Ausbeute synthetisiert. [2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenyl]-methyläther wurde aus 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxybenzonitril durch zwei GRIGNARD-Reaktionen mit Methylmagnesiumjodid über die bisher unbekannten Zwischenstufen 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenylmethylketon und 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenyl]-2-propanol und anschließende Dehydratisierung des tertiären Alkohols mit 89proz. Phosphorsäure in 64proz. Ausbeute erhalten.

SUMMARY:

New monomers with sterically hindered free or blocked phenolic hydroxyl groups were used as starting compounds for the preparation of stable oxygen polyradicals. In this paper the synthesis of these monomers is described:

2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-vinylphenol was obtained by decarboxylation of 3-[3,5-di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]acrylic acid in yields of 80–90%.

2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenol was prepared from 3,5-di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl methyl ketone and methyl iodide by a GRIGNARD reaction followed by the dehydration of 2-[3,5-di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol.

2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenyl methyl ether was obtained with 64% yield from 3,5-di-(*tert*-butyl)-4-methoxybenzonitrile by two consecutive GRIGNARD reactions with methyl iodide *via* the unknown compounds 3,5-di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenyl methyl ketone and 2-[3,5-di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenyl]-2-propanol, followed by dehydration of the tertiary alcohol with 89% phosphoric acid.

Einleitung

Die meisten technisch genutzten hochmolekularen Werkstoffe müssen zur Vermeidung von Kettenabbau oder unerwünschter Vernetzung gegen-

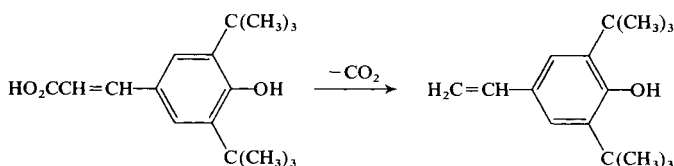
über der Einwirkung von Luftsauerstoff, Licht, Wärme oder mechanischer Beanspruchung stabilisiert werden. Für viele Abbau-Reaktionen konnte ein radikalischer Verlauf nachgewiesen werden, ohne daß über den Mechanismus sowie über die Struktur der dabei gebildeten radikalischen Zwischenstufen endgültige Vorstellungen gewonnen werden konnten. Auch die ESR-spektroskopische Verfolgung von solchen Abbauvorgängen erbrachte bisher kaum eindeutige Aussagen, da über die Zusammenhänge zwischen Struktur und ESR-Spektren der zudem noch oft kurzlebigen Radikale nur wenig bekannt ist. Aus diesem Grund und wegen der zu erwartenden interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften versuchten BRAUN und Mitarbeiter¹⁾ in einer Reihe von Arbeiten, stabile Polyradikale zu synthetisieren.

Bisher ist u. a. die Synthese von verschiedenen Polykohlenstoff-²⁾ und Polystickstoff-Radikalen³⁾ gelungen. Die Darstellung von stabilen Polysauerstoff-Radikalen ist dagegen noch nicht beschrieben worden, obwohl gerade der Luftsauerstoff großen Einfluß auf die Alterung von vielen Hochpolymeren hat. Es war deshalb das Ziel unserer Untersuchungen, stabile Polysauerstoff-Radikale zu synthetisieren und ihre Eigenschaften zu erforschen, um damit sowohl zur Aufklärung der bei einem oxidativen Angriff auf Hochpolymere entstehenden radikalischen Zwischenstufen beizutragen als auch nach prinzipiell neuen Stabilisierungsmöglichkeiten für Makromoleküle zu suchen.

Da sich zur Stabilisierung von Hochpolymeren gegenüber oxidativen Angriffen allgemein sterisch behinderte Phenole bewährt haben, lag es nahe, zur Darstellung von Ausgangspolymeren für stabile Polysauerstoff-Radikale geeignete Monomere mit sterisch behinderten phenolischen Hydroxylgruppen zu synthetisieren.

Niedermolekulare Aroxye oder Phenoxyle sind stabil, wenn sie in *ortho-para*-Stellungen durch *tert*-Butyl- oder Phenyl-Gruppen substituiert sind. Zur sterischen Hinderung polymerisierbarer Phenole wählten wir die *tert*-Butyl-Gruppen, weil sich die gegenüber Phenylgruppen größere sterische Hinderung in einer geringeren Tendenz zu Kettenübertragungsreaktionen während der Polymerisation von solchen Monomeren auswirken dürfte. Zur völligen Vermeidung von Übertragungsreaktionen synthetisierten wir auch Monomere mit blockierter phenolischer Hydroxylgruppe. Über die Polymerisation der synthetisierten Monomeren und die Dehydrierung der erhaltenen Polyphenole zu stabilen Polysauerstoff-Radikalen wird in den folgenden Mitteilungen berichtet.

Darstellung der Monomeren

I. 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-vinylphenol

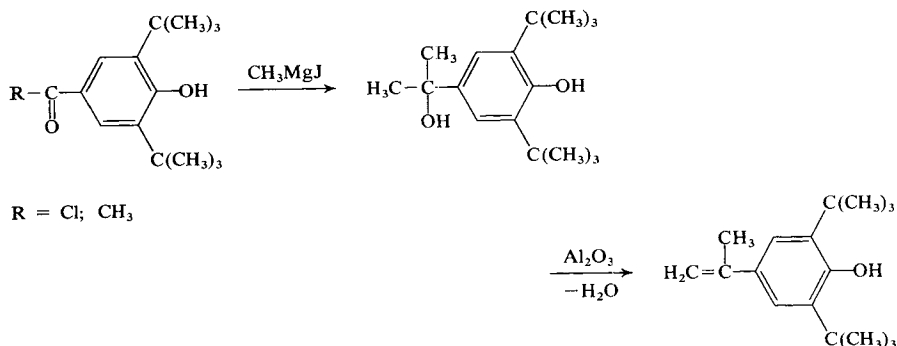
Als Ausgangssubstanz zur Darstellung von 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-vinylphenol verwendeten wir 3-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-acrylsäure, die nach COFFIELD *et al.*⁴⁾ durch eine KNOEVENAGEL-Kondensation von 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxybenzaldehyd erhältlich ist. Durch Decarboxylierung dieser substituierten Zimtsäure entsteht in 80- bis 90proz. Ausbeute 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-vinylphenol.

Die Decarboxylierung zeichnet sich durch einen äußerst glatten Reaktionsverlauf aus. Das ist insofern interessant, als man die unsubstituierte 3-(4-hydroxyphenyl)-acrylsäure ohne besondere Hilfsmittel^{5c)} nicht in analoger Weise in 4-Vinylphenol^{5a,b)} überführen kann, da hierbei nur polymere Reaktionsprodukte entstehen. 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-vinylphenol zeigt dagegen unter den genannten Decarboxylierungsbedingungen keine große Polymerisationstendenz, weil dieses Monomere durch die sterisch behinderte phenolische Hydroxylgruppe gegenüber radikalischen Polymerisationsreaktionen gleichzeitig als sein eigener Inhibitor wirken kann.

II. 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenol

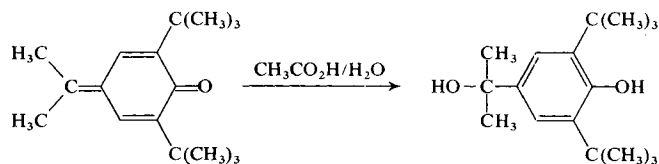
Über die Darstellung von 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenol durch Isomerisierung von 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropyliden-2,5-cyclohexadien-1-on in Gegenwart von neutralem Aluminiumoxid haben wir bereits an anderer Stelle berichtet⁶⁾. Im folgenden wird die Synthese dieses Monomeren aus sterisch behinderten Phenolen mit *p*-ständigen funktionellen Gruppen beschrieben *).

*) Nach Abschluß und Publikation eines Teils dieser Arbeit, u. a. im Rahmen eines Vortrages auf dem Makromolekularen Kolloquium in Freiburg im Februar 1968^{6,9)}, berichteten etwas später FITTON¹⁰⁾ *et al.* über die Bildung von 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-vinylphenol und 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenol bei der Zersetzung der entsprechenden Piperidin-1-carbodithioate. KOHOVEC und POSPISIL¹¹⁾ beschrieben 1969 in einer Kurzmitteilung ebenfalls die Darstellung von 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenol durch Umsetzung von 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenylmethyleton mit Methylmagnesiumjodid. Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen konnten KOHOVEC und POSPISIL jedoch die Carbinolstufe nicht isolieren.



Zur Synthese von 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol kann man sowohl von 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxybenzoylchlorid als auch von 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenylmethylketon⁸⁾ ausgehen. Aus beiden Carbonylverbindungen entsteht durch Umsetzung mit einem Überschuß an Methylmagnesiumjodid 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol. Das Säurechlorid reagiert zwar mit der GRIGNARD-Verbindung etwas rascher, ist aber im Vergleich zum 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenylmethylketon umständlicher darzustellen und darüber hinaus nicht so lagerbeständig. Da bei beiden Carbonylverbindungen neben der Carbonylgruppe auch die freie sterisch behinderte Hydroxylgruppe mit der GRIGNARD-Verbindung reagiert, muß man mit einem Überschuß von Methylmagnesiumjodid arbeiten. Die Zugabe der Carbonylkomponente zur GRIGNARD-Verbindung ist mit einer sofortigen Abscheidung des entsprechenden Magnesiumphenolates verbunden. Die Carbonylgruppe des ausgefallenen Magnesiumphenolates ist aber noch so reaktionsfähig, daß sie mit einem weiteren Mol Methylmagnesiumjodid in einer natürlich wesentlich langsameren Reaktion, deren Geschwindigkeit u. a. von der Verteilung der heterogenen Phase, also von Rührgeschwindigkeit und Rührerdimensionierung, abhängt, reagiert.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Isomerisierung von 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropyliden-2,5-cyclohexadien-1-on mit sauren Katalysatoren fanden wir noch eine andere Reaktion zur Darstellung von 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol:



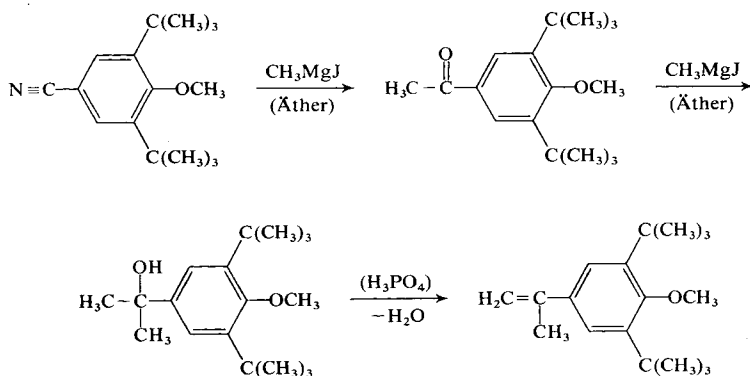
Diese Umsetzung, die man zu den 1,6-Additionen der Chinonmethide zählen kann, zeichnet sich bei Verwendung von 20- bis 25proz. Essigsäure bei Zimmertemperatur durch einen quantitativen Verlauf aus. Mit verdünnten oder konz. Mineralsäuren läßt sich die Reaktion dagegen nicht durchführen. In diesem Fall erhält man nur ölige, vermutlich oligomere oder polymere Reaktionsprodukte.

Die IR-Spektren der nach beiden Methoden erhaltenen Verbindungen sind völlig identisch; der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. Somit ist 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol eindeutig charakterisiert.

Die Dehydratisierung von 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol gelingt am besten mit neutralem Aluminiumoxid als Dehydratisierungskatalysator. In diesem Fall kann man die Wasserabspaltung bei 90proz. Ausbeute sowohl in Lösung (Petroläther, Sdp. 50–75 °C) bei 70 bis 80 °C als auch im dampfförmigen Zustand im Reaktionsrohr eines elektrischen Ofens bei 140 bis 180 °C durchführen.

Bei Verwendung von saurem Aluminiumoxid betrug die Ausbeute nur höchstens 50 %; mit basischem Aluminiumoxid konnten wir aus der Reaktionsmischung kein 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenol isolieren. Durch saure Dehydratisierung von 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol mit einer Spur 89proz. Phosphorsäure, konz. Schwefelsäure oder festem Kaliumhydrogensulfat als Katalysator wurde 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenol nur in Ausbeuten von 10 bis 20 % erhalten. Der Hauptteil der gebildeten Isopropenylverbindung reagierte infolge kationischer Polymerisation zu öligen, oligomeren oder polymeren Folgeprodukten weiter.

III. Methyl-[4-isopropenyl-2,6-di-(*tert*-butyl)-phenyl]äther



Zur Synthese von Methyl-[4-isopropenyl-2,6-di-(*tert*-butyl)-phenyl]-äther verwendeten wir als Ausgangssubstanz 4-Methoxy-3,5-di-(*tert*-butyl)-benzonitril^{12,13}). Hieraus erhielten wir durch eine GRIGNARD-Reaktion mit Methylmagnesiumjodid zunächst das noch nicht bekannte 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenylmethylketon (Ausb. 56 %), aus dem wir durch erneute Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid eine weitere neue Verbindung, 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenyl]-2-propanol (Ausb. 83–94 %) synthetisierten. Durch anschließende Dehydratisierung von 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenyl]-2-propanol mit einer Spur 89 proz. Phosphorsäure entstand in 64 proz. Ausbeute 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenylmethyläther. Die Wasserabspaltung läßt sich hierbei nicht mit neutralem Aluminiumoxid analog der in Abschnitt II für 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol beschriebenen Methode durchführen. Unter diesen Bedingungen erhält man vielmehr das Carbinol unverändert zurück; offensichtlich bewirkt die Blockierung der phenolischen Hydroxylgruppe durch den Methylrest eine Stabilisierung.

IV. Experimenteller Teil

1. 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-vinylphenol

Zur Darstellung von 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-vinylphenol werden z. B. 5,0 g 3-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]acrylsäure in einer Quickfit-Mikrodestillationsapparatur bei 12 Torr auf 210°C (Metallbad) erhitzt. Das durch Decarboxylierung entstehende 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-vinylphenol destilliert bei 146–148°C/12 Torr über. Das Rohprodukt ist durch geringe Mengen von 3-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]acrylsäure verunreinigt und wird durch eine Hochvakuumdestillation oder durch Chromatographieren über Silicagel (Petrol-Äther, Sdp. 50–70°C) gereinigt. Ausb.: 2,8–3,4 g (69–84 %); Schmp.: 47–48°C, Sdp._{0,1}: 75–76°C. Die Decarboxylierung von 3-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]acrylsäure im Hochvakuum hat sich nicht bewährt, da unter diesen Bedingungen ein größerer Teil der Ausgangssubstanz vor der Decarboxylierung sublimiert.

C₁₆H₂₄O (232,4) Ber. C 82,6 H 10,6 O 6,9

Gef. C 82,3 H 10,2 O 7,0

IR (KBr): 3520 (sterisch behinderte phenolische OH-Gruppe); 1620, 1425 und 888 cm⁻¹ (Vinyl-Gruppe).

NMR (CCl₄): τ = 3,44 (Vinyl-Proton H¹), 4,54 (Vinyl-Proton H³), 4,96 (OH), 5,01 (Vinyl-Proton H²) und 8,58 ppm (*tert*-Butylgruppen).

Dibromderivat: Zur Darstellung von 4-(1,2-Dibromäthyl)-2,6-di-(*tert*-butyl)phenol werden 465 mg (2 mmol) 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-vinylphenol in 1 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. Zu dem Monomeren gibt man 2 cm³ einer Bromlösung (hergestellt aus 3 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und 0,1 cm³ Brom) und läßt die Mischung 15 min unter Eiskühlung stehen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man

ein Rohprodukt vom Schmp. 75–80°C. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff.

Reinausb.: 0,65 g (83%); Schmp.: 84–86°C.
 $C_{16}H_{24}OBr_2$ (392,2) Ber. Br 40,8 Gef. Br 40,5

2. 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenol

a) 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol

Methode A: Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 5,4 g (0,222 mol) Magnesium und 14 cm³ einer Lösung von Methyljodid in 75 cm³ Äther (31,9 g/0,225 mol) wird innerhalb von 8 h eine Lösung von 18,7 g (0,075 mol) 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenylmethylketon in 800 cm³ Äther unter Rühren zugetropft. Die Mischung wird dann noch 24 h bei Zimmertemp. gerührt. Der bereits während der Ketonzugabe gebildete helle Niederschlag wird danach abfiltriert und durch Digerieren in einer eiskalten wäßrigen 10proz. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Das sich hierbei bildende feste 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (1:1). Rohausb.: 17,0–17,9 g (85,5 bis 90,1%); Schmp.: 94–96°C.

Methode B: In einem Reagenzglas werden 0,30 g (1,22 mmol) 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropyliden-2,5-cyclohexadien-1-on in 1 cm³ Eisessig kalt gelöst. Hierzu gibt man langsam unter Rühren 2 cm³ Wasser. Die entstehende trübe Mischung wird so lange mit einem Glasstab verrieben (ca. 10–15 min), bis ein weißes festes Reaktionsprodukt entstanden ist. Reinausb.: 0,32 g (ca. 100%).

b) Dehydratisierung von 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol

Die Dehydratisierung von 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol mit neutralem Aluminiumoxid kann sowohl in Lösung (A) als auch in der Schmelze (B) durchgeführt werden.

Methode A: In ein 100-cm³-Zweihalskölbchen werden zu 3,0 g 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol und 9,0 g neutralem Aluminiumoxid unter Stickstoff 22,5 cm³ Petroläther (Sdp. 50–75°C, destilliert über Kalium) und 7,5 cm³ trockenes Benzol gegeben. Die heterogene Mischung wird in einer Stickstoffatmosphäre auf 70–80°C (Ölbadttemp.) unter Rückfluß und unter ständigem Rühren (Magnetrührer) erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man vom Aluminiumoxid ab, wäscht mit 50 cm³ trockenem Petroläther und chromatographiert die Lösung über Silicagel (E. Merck, Art. Nr. 7734, 70–325 mesh ASTM). Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man ein reines weißes Produkt. Ausb.: 2,50–2,62 g (89,6–93,5%); Schmp. 76–78°C.

Methode B: Bei diesem Verfahren wird das feste 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol mit der fünffachen Menge Aluminiumoxid-Kontakt in einem Reaktionsrohr vermischt. Diese Mischung wird dann mit etwa einem Drittel ihres Schüttvolumens mit reinem Aluminiumoxid-Kontakt überschichtet. Auf das Rohr (z. B. ein Polymerisationsrohr) wird ein dreimal so langes Kondensationsrohr, das mit einer Vorlage verbunden ist, aufgesetzt. Die gesamte Apparatur wird dann mit einer Wasserstrahlpumpe auf 12

bis 14 Torr evakuiert. Danach wird das Reaktionsrohr millimeterweise in einen auf 160 bis 180°C aufgeheizten elektrischen Ofen eingeschoben. Das Carbinol schmilzt und dehydratisiert am Kontakt, das Monomere destilliert aus der Mischung in das Kondensationsrohr ab. Rohausb.: Aus 5,0 g 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-hydroxyphenyl]-2-propanol erhält man 3,5–4,0 g (75,2–86%) 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenol, Schmp. 72–75°C. Das Rohprodukt kann durch Säulenchromatographie an Silicagel gereinigt werden. Schmp. der reinen Verbindung: 77–78°C.

$C_{17}H_{26}O$ (246,3) Ber. C 82,9 H 10,6 O 6,5
Gef. C 82,6 H 10,5 O 6,9

IR (KBr): 3520 (sterisch behinderte phenolische OH-Gruppe), 1615, 1422 und 888 cm^{-1} (Isopropenyl-Gruppe).

NMR (CCl_4): τ = 4,85 (Isopropenyl- H^3), 4,99 (OH), 5,12 (Isopropenyl- H^2), 7,91 (CH_3) und 8,58 ppm (*tert*-Butyl).

3. 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-isopropenylphenol

a. 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenylmethylketon

Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 11,82 g (0,3 cm^3 /0,0833 mol) Methyljodid und 2,00 g (83,3 mmol) Magnesium in 50 cm^3 Äther werden innerhalb 30 min 19,6 g (80 mmol) 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxybenzonitril zugetropft. Es ist zweckmäßig, das erste Drittel der Lösung schnell, den Rest innerhalb einer Stde. zugegeben. Die Mischung wird dann noch 7 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemp. wird mit 100 g Eis und 5 cm^3 konz. Schwefelsäure zersetzt. Dabei entsteht ein schwach gelbliches Reaktionsprodukt, das zu 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenylmethylketon aufgearbeitet wird. Die Ätherphase wird verworfen. Bei der zunächst gebildeten festen Zwischenstufe handelt es sich um eine stickstoffhaltige, bis jetzt noch nicht weiter charakterisierte Substanz vom Schmp. 175–180°C. Sie wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, 15 min. mit 150 cm^3 Wasser bei 90–95°C behandelt und in 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenylmethylketon überführt. Die Hydrolyse ist vollständig, wenn die ursprünglich feste Substanz in ein gelbes Öl übergegangen ist. Man läßt abkühlen, nimmt das Öl in Äther auf und erhält nach Trocknung mit Natriumsulfat und Abziehen des Äthers ein schwach gelbliches Rohprodukt vom Schmp. 44–46°C. Die Reinigung erfolgt durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (1:1). Reinausb.: 11,45–11,6 g (54–55,8%); Schmp.: 49–50°C.

IR (KBr): 1665 cm^{-1} (C=C); keine C=N-Bande der Ausgangsverbindung.

Derivate: 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenylmethylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon;

Schmp.: 174–175°C.

3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenylmethylketon-oxim; Schmp.: 75°C.

b) 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenyl]-2-propanol

Zu einer GRIGNARD-Lösung aus 1,20 g (50 mmol) Magnesium und 7,5 cm^3 (7,1 g = 50 mmol) Methyljodid in 30 cm^3 Äther wird innerhalb von 20 min eine Lösung von 11,35 g (43,3 mmol) 3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenylmethylketon in 30 cm^3 Äther zugetropft. Die Mischung wird noch eine Stde. unter gelindem Sieden gerührt. Nach dem Abkühlen gießt man die Lösung auf 100 g Eis und 5 cm^3 konz. Schwefelsäure. Die Ätherphase wird mit Wasser säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Abziehen des

Äthers erhält man ein schwach gelbliches Rohprodukt vom Schmp. 93–96°C. Die Reinigung erfolgt durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (1:1).

Reinausb.: 10,0–11,35 g (83,3–94%); Schmp. 96–97°C.

IR (KBr): 3485 cm⁻¹ (OH); keine C=O-Bande des Ausgangsketons.

c) Dehydratisierung von 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenyl]-2-propanol

In einer Destillationsapparatur werden z.B. 10 g 2-[3,5-Di-(*tert*-butyl)-4-methoxyphenyl]-2-propanol mit einer Spur 89proz. Phosphorsäure versetzt. Nach vorsichtigem Aufheizen des Destillationskolbens in einem Ölbad auf 160–170°C destilliert bei 120–128°C und 10 Torr das gebildete Monomere ab. Das zunächst ölige Reaktionsprodukt wird beim Stehen in der Kühltruhe fest. Reinausb.: 4–6 g (43–64%); Schmp.: 31–32°C

C₁₈H₂₈O (260,4) Ber. C 83,1 H 10,8 O 6,1
Gef. C 83,0 H 11,1 O 6,9

IR (KBr): 1638, 1420 und 890 cm⁻¹ (Isopropenyl-Gruppe).

NMR (CCl₄): τ = 4,86 (Isopropenyl-H³), 5,09 (Isopropenyl-H²), 6,35 (OCH₃), 7,90 (CH₃) und 8,58 ppm (*tert*-Butyl).

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 41 – Mainz-Darmstadt.

- 1) D. BRAUN, I. LÖFLUND und H. FISCHER, Angew. Chem. **73** (1961) 710, und J. Polymer Sci. **58** (1962) 667; D. BRAUN, J. Polymer Sci. C **24** (1968) 7.
- 2) D. BRAUN und R. FAUST, Angew. Chem. **78** (1966) 905, und Makromol. Chem. **121** (1969) 205.
- 3) D. BRAUN und G. PESCHK, Angew. Chem. **80** (1968) 1002.
- 4) T. H. COFFIELD, A. H. FIBEY, G. G. ECKE und A. J. KOLKA, J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) 5002; T. W. CAMPBELL und G. M. COPPINGER, J. Am. Chem. Soc. **74** (1952) 1469.
- 5) a) B. B. CORSON, W. J. HEINTZELMAN und L. J. SCHWARZMAN, J. Org. Chem. **23** (1958) 544; b) N. J. DALE und H. E. HENNIS, J. Am. Chem. Soc. **80** (1958) 3645; c) R. C. SOVISH, J. Org. Chem. **24** (1959) 1345.
- 6) D. BRAUN und B. MEIER, Angew. Chem. **83** (1971) 617, und Angew. Chem., Intern. Ed. Engl. **10** (1971) 566.
- 7) E. MÜLLER, A. RIEKER, R. MAYER und K. SCHEFFLER, Liebigs Ann. Chem. **645** (1961) 40, 47.
- 8) T. MATSURA, A. NISHINAGA und H. J. CAHNMANN, J. Org. Chem. **27** (1962) 3620.
- 9) D. BRAUN, J. FAUST und B. MEIER, Angew. Chem. **80** (1968) 407.
- 10) O. FITTON, A. RIGBY und R. J. HURLOCK, J. Chem. Soc. C **1968**, 996.
- 11) J. KOHOVEC und J. POSPISIL, Chem. Ind. [London] **1969**, 489
- 12) C. A. COHEN, J. Org. Chem. **22** (1957) 1333.
- 13) N. KORNBLUM und R. SELTZER, J. Am. Chem. Soc. **83** (1961) 3668.