NOTIZEN

3,5-Di-*tert*-butylstyrole: Synthese sterisch anspruchsvoller Polymerbausteine

3,5-Di-*tert*-butylstyrenes: Synthesis of Bulky Polymer Building Blocks

Nikolaus Risch[a,*], Bernd Meyer-Roscher[b], Maria Langhals[b]

[a] Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität – GH – Paderborn, Warburger Straße 100, D-33098 Paderborn
[b] Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld

Z. Naturforsch. **49 b,** 141 – 144 (1994); eingegangen am 23. August 1993

3,5-Di-*tert*-butylstyrenes, Bulky Polystyrene Monomers, ^{1}H NMR Spectra

We report the synthesis of 3,5-di-*tert*-butylstyrene (**5**). The alkylation of toluene with *tert*-butylchloride establishes the 1,3,5-substitution pattern. A Wittig reaction introduces the C_1 unit. This and similar bulky styrene derivatives will be used as special building blocks for polymer design.

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Darstellung neuartiger polymerer Werkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften [1] (z. B. zur Steuerung von Hafteigenschaften, Viskosität, Gasdurchlässigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Lichtempfindlichkeit *etc.*), benötigten wir Styrolderivate, in denen der Phenylrest sterisch anspruchsvolle Substituenten trägt. Da für die grundlegenden Arbeiten Alkylreste gewünscht waren, bot sich als Zielmolekül das 3,5-Di-*tert*-butylstyrol **5** an. Wir haben für die Darstellung zwei unabhängige Wege gewählt, die sich beide an klassischen Syntheseverfahren orientieren [2]. Das gewünschte Substitutionsmuster ist durch Alkylierung von Toluol mit überschüssigem *tert*-Butylchlorid in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an $AlCl_3$ (Friedel-Crafts-Bedingungen; thermodynamische Kontrolle) wegen der Reversibilität der Reaktion leicht zugänglich [3, 4]. Der noch fehlende C_1-Baustein sollte mittels einer Wittig-Reaktion eingeführt werden (Abb. 1).

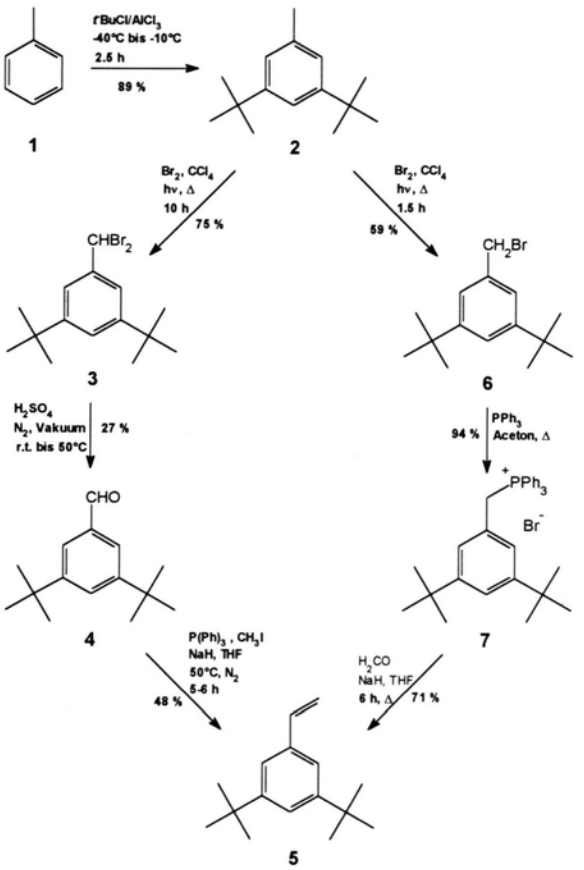

Abb. 1. Darstellung des 3,5-Di-*tert*-butylstyrols (**5**).

2. Ergebnisse und Diskussion

In der preisgünstigen Startreaktion wird Toluol (**1**) in einer Ausbeute von 89% zum 3,5-Di-*tert*-butyltoluol (**2**) umgesetzt. Anschließend führt Weg **A** nach Photobromierung von **2** und saurer Hydrolyse des erhaltenen Benzalbromids **3** zum Schlüsselbaustein 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd (**4**). Den noch fehlenden C_1-Baustein zur Darstellung des Zielmoleküls **5** liefert die Wittig-Reaktion [5].

Da die (nicht optimierten) Ausbeuten – insbesondere Schritt **3** → **4** – nicht zufriedenstellend waren, haben wir alternativ einen Weg **B** beschritten. Photochemische Monobromierung von **2** liefert

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Risch.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen
0932–0776/94/0100 – 0141/$ 01.30/0

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

das 3,5-Di-*tert*-butylbenzylbromid (**6**), das in sehr guten Ausbeuten (94%) mit Triphenylphosphan zum Tetraarylphosphoniumbromid **7** umgesetzt werden kann. In diesem Fall wird der noch fehlende C_1-Baustein mittels Formaldehyd als Carbonylkomponente eingeführt und liefert das Zielmolekül **5** in einer Ausbeute von 71%.

Die Charakterisierung der neuen Produkte gelingt leicht anhand der üblichen spektroskopischen Verfahren und der Elementaranalyse. So erzeugt **5** beispielsweise im ^{1}H-NMR-Spektrum neben der Resonanz der 18 isochronen *tert*-Butylprotonen bei 1,36 ppm (Singulett) ein typisches Aufspaltungsmuster (ABM-Spinsystem) der drei vinylischen Protonen im Bereich von 5,18, 5,70 und 6,75 ppm.

Analog zu den hier beschriebenen Wegen sollten nunmehr vielfältige Derivate des 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyds, des 3,5-Di-*tert*-butylstyrols und auch entsprechende Homologe leicht zugänglich sein. Der Einbau der neuen Monomeren in polymere Werkstoffe soll an anderer Stelle veröffentlicht werden.

3. Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit der Schmelzpunktbestimmungsapparatur Modell IA 6304 der Firma Elektrothermal in offenen Kapillaren ermittelt. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Aluminiumfolien (Kieselgel 60, Schichtdicke 0,2 mm, mit Fluoreszenzindikator F_{254}) der Fa. Merck verwandt. Säulenchromatographie wurde in offenen Säulen an Kieselgel 60, Korngröße 0,040–0,063 mm der Fa. Merck durchgeführt. Die IR-Spektren wurden als Film zwischen NaCl-Platten mit dem Spektralphotometer-Modell 1310 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Für die Aufnahme der NMR-Spektren stand das ^{1}H-FT-Multikernspektrometer WP 80 (80 MHz) der Fa. Bruker zur Verfügung, wobei als Lösungsmittel, falls nicht anders angegeben, $CDCl_3$ (Fa. Merck) mit Tetramethylsilan als internem Standard verwendet wurde. Die Aufnahme der Massenspektren (EI, 70 eV) erfolgte mit dem Spektrometer Modell MAT 311 A der Fa. Varian. Die Angaben der aus den Massenspektren abgeleiteten Molmassen halogenierter Derivate beziehen sich auf das Hauptisotop (^{79}Br). Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

3,5-Di-tert-butyltoluol (**2**) [3]

Eine Mischung aus 55,2 g (0,6 mol) Toluol **1** und 400 g (4,3 mol) *tert*-Butylchlorid wird auf −40 °C gekühlt und innerhalb von 10 min mit 40 g (0,3 mol) $AlCl_3$ versetzt. Man läßt 15 min bei dieser Temperatur rühren und erwärmt anschließend schnell auf −10 °C (bei etwa −30 °C setzt die HCl-Gasentwicklung ein). Bei dieser Temperatur wird weitere 2 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren auf 1600 g Eiswasser gegeben und etwa 30 min gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit $MgSO_4$ getrocknet und das überschüssige *tert*-Butylchlorid im Wasserstrahlvakuum am Rotationsverdampfer abgezogen. Die erhaltene gelbe Flüssigkeit wird im Hochvakuum destilliert. Man erhält 108,43 g (89%) **2**, Sdp. 55–58 °C/0,08 Torr.

IR(Film): ν = 3060 m, 2960 s, 2900 s, 2870 s, 1600 s, 1480 s. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,32 (s, 18 H, *t*-Bu$\underline{H}$), 2,35 (s, 3 H, C$\underline{H}_3$), 7,02 (m, 2 H, 2-, 6-$\underline{H}$), 7,22 (m, 1 H, 4-$\underline{H}$).

3,5-Di-tert-butylbenzylbromid (**6**)

Eine Lösung von 104 g (0,5 mol) **2** wird in 500 ml wasserfreiem CCl_4 bis zum Sieden erhitzt. Man tropft unter Bestrahlung (Photolampe) insgesamt 81 g (1,03 mol) Brom derart zu, daß das Kondensat nahezu farblos bleibt. Nach *ca.* 1,5 h ist die Zugabe beendet, und das erkaltete orange-rote Reaktionsgemisch wird nacheinander mit Eiswasser, mit 10-proz. $NaHCO_3$-Lösung und wieder mit Eiswasser gewaschen und schließlich über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem vollständigen Abdestillieren des Lösungsmittels wird das rote Rohprodukt im Hochvakuum fraktioniert. Die ersten beiden Fraktionen enthalten in der Hauptsache Edukt. Aus der dritten Fraktion kristallisiert nach einiger Zeit das Produkt **6.** Man erhält 83,5 g (59%) **6,** Sdp. 75–84 °C/0,08–14 Torr.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,30 (s, 18 H, *t*-Bu$\underline{H}$), 4,50 (s, 2 H, C$\underline{H}_2$Br), 7,18–7,40 (m, 3 H, $\underline{H}_{arom.}$).

3,5-Di-tert-butylbenzylphosphoniumbromid (**7**)

69,5 g (0,245 mol) **6** und 64,6 g (0,245 mol) Triphenylphosphin werden in 850 ml wasserfreiem Aceton zum Sieden erhitzt. Das farblose Phosphoniumsalz **7** fällt dabei nahezu vollständig aus der Lösung aus. Es wird abgesaugt und mit insgesamt 500 ml Diethylether gewaschen. Man erhält 124,8 g (94%) **7.** Das Produkt wird ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

3,5-Di-tert-butylbenzalbromid (**3**)

108,43 g (532 mmol) **2** werden in 500 ml wasserfreiem CCl_4 gelöst und zum Sieden erhitzt. Anschließend werden 171 g (1,07 mol) Br_2 innerhalb von 10 h so zugetropft, daß der vom Rückflußkühler abtropfende Tetrachlorkohlenstoff immer nur schwach gefärbt ist. Der Reaktionskolben wird

während der gesamten Zugabezeit mit einer 500-Watt-Photolampe bestrahlt. Nach Beendigung der Reaktion wäscht man die abgekühlte Lösung rasch mit Eiswasser, kalter $NaHCO_3$-Lösung und nochmals mit Eiswasser, trocknet mit $MgSO_4$ und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der zurückbleibende Feststoff wird ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt. Man erhält 143,63 g (75%) **3.**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,34 (s, 18 H, *t*-Bu$\underline{H}$), 6,67 (s, 1 H, C$\underline{H}$Br$_2$), 7,39 ppm (s, 3 H, $\underline{H}_{arom.}$). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 362 (M$^+$, 10) 360 (5), 283 (71), 281 (70), 225 (4), 57 (100).

3,5-Di-tert-butylbenzaldehyd (**4**)

143,63 g (397 mmol) **3** wird mit 500 ml konz. H_2SO_4 versetzt. *Man leitet durch ein Gaseinleitungsrohr N_2 ein, während gleichzeitig am oberen Ende des Rückflußkühlers ein Wasserstrahlvakuum angelegt wird.* Für den Fall, daß bei Raumtemperatur noch keine HBr-Entwicklung einsetzt, wird bis zum Ende der Gasentwicklung auf *ca.* 50 °C erwärmt. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch auf Eis und extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert, mit H_2O gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Ethers am Rotationsverdampfer kristallisiert man das Produkt aus Diethylether um. Man erhält 23,35 g (27%) **4.**

IR(Film): ν = 3060 w, 2940 s, 2900 s, 2860 s, 2800 m, 2720 m, 1680 s, 1585 s. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,37 (s, 18 H, *t*-Bu$\underline{H}$), 7,73 (s, 3 H, $\underline{H}_{arom.}$), 10,02 (s, 1 H, C$\underline{H}$O). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 218 (M$^+$, 3), 217 (16), 202 (100).

3,5-Di-tert-butylstyrol (**5**) *aus* (**4**)

Unter Inertgas (N_2) werden 0,77 g (32 mmol; entspricht 3,9 – 4,0 g des handelsüblichen NaH/Paraffin-Gemischs) NaH in 100 ml trockenem THF suspendiert. Nach Zugabe von 13,1 g (32 mmol) Methyl-triphenyl-phosphoniumiodid wird das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt und 3 h gerührt. Hierbei kann man eine Gelbfärbung der Suspension beobachten. Anschließend werden 6,97 g (32 mmol) **4** in 50 ml wasserfreiem THF innerhalb von 5 min zugetropft und es wird weitere 2 – 3 h bei 50 °C gerührt. Man läßt den Reaktionsansatz abkühlen und über Nacht stehen. Anschließend wird überschüssiges NaH zunächst vorsichtig mit wasserhaltigem THF hydrolysiert und das Produktgemisch nach Beendigung der H_2-Entwicklung in 200 ml H_2O gegossen, fünfmal mit Diethylether (jew. 100 ml) ausgeethert, die vereinigten organischen Phasen mit NH_4Cl-Lösung neutralisiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Man zieht das Lösungsmittelgemisch im Vakuum am Rotationsverdampfer vollständig ab. Der feste Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine dünne Kieselgelschicht filtriert. Man erhält 3,3 g (48%) **5.**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,36 (s, 18 H, *t*-Bu$\underline{H}$), 5,18 (dd, 1 H, $\underline{H}_A$), 5,70 (dd, 1 H, $\underline{H}_B$), 6,75 (dd, 1 H, $\underline{H}_C$), 7,27 – 7,35 (m, 3 H, $\underline{H}_{arom.}$). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 216 (M$^+$, 20), 201 (100), 159 (1), 57 (85).

3,5-Di-tert-butylstyrol (**5**) *aus* (**7**)

20 g (0,67 mol) NaH (80-proz. NaH/Paraffin-Suspension) werden unter N_2-Schutzgasatmosphäre in 1,2 l wasserfreiem THF suspendiert. Das Gemisch wird mit 120 g (0,22 mol) **7** versetzt und 3 h bei *ca.* 50 °C gerührt. *Hierbei färbt sich die Suspension erst gelb und schließlich orange-rot.* Danach wird eine Suspension aus 9 g (0,3 mol) Paraformaldehyd in 400 ml wasserfreiem THF über einen Zeitraum von 25 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch nimmt daraufhin eine beige Farbe an. Man erhitzt 3 h unter Rückfluß und hydrolysiert das überschüssige NaH nach Abkühlen der Suspension zunächst mit wasserhaltigem THF, dann mit H_2O und gibt das Reaktionsgemisch schließlich auf 1 l H_2O. Nach erfolgter Phasentrennung wird die wäßrige Phase fünfmal mit je 300 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zur Neutralisation mit Ammoniumchlorid-Lösung und mit Wasser gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet.

Nachdem das Lösungsmittel vollständig abdestilliert ist, wird der gelbe voluminöse Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und in zwei Fraktionen über jeweils mit etwa 500 g Kieselgel beschickte, 30 cm hohe Säulen filtriert. Das ölige Produkt **5** wird dann im Hochvakuum unter Zusatz geringer Mengen eines Radikalfängers destilliert. Man erhält 33,5 g (71%) **5.** – Analytische Daten: s.o.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[1] U. Westerwelle, N. Risch, Veröffentlichung in Vorbereitung.
[2] Zu unserer Überraschung haben wir in der Literatur keine Vorschrift zur Darstellung von **5** gefunden.
[3] J. M. Baas, H. van Bekkum, M. A. Hoefnagel, B. M. Wepster, Recueil **88,** 1110 (1969).
[4] Es wird zunächst das monosubstituierte *p-tert*-Butyltoluol gebildet, das anschließend intra- und auch intermolekular isomerisieren und zum Produkt **2** weiterreagieren kann: G. A. Olah, S. H. Flood, M. E. Moffatt, J. Am. Chem. Soc. **86,** 1060 (1964).
[5] G. Wittig, Angew. Chem. **92,** 671 (1980).

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages
Verantwortlich für den Inhalt: A. Klemm
Satz und Druck: Allgäuer Zeitungsverlag GmbH, Kempten