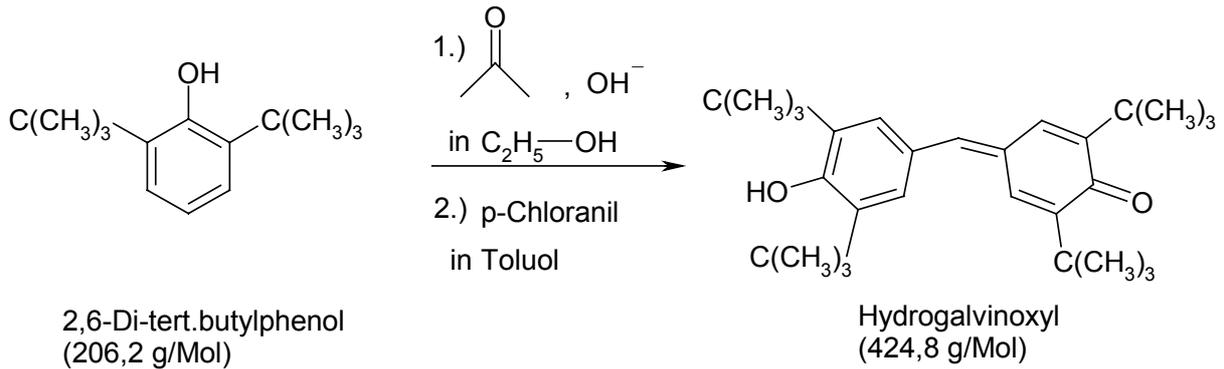


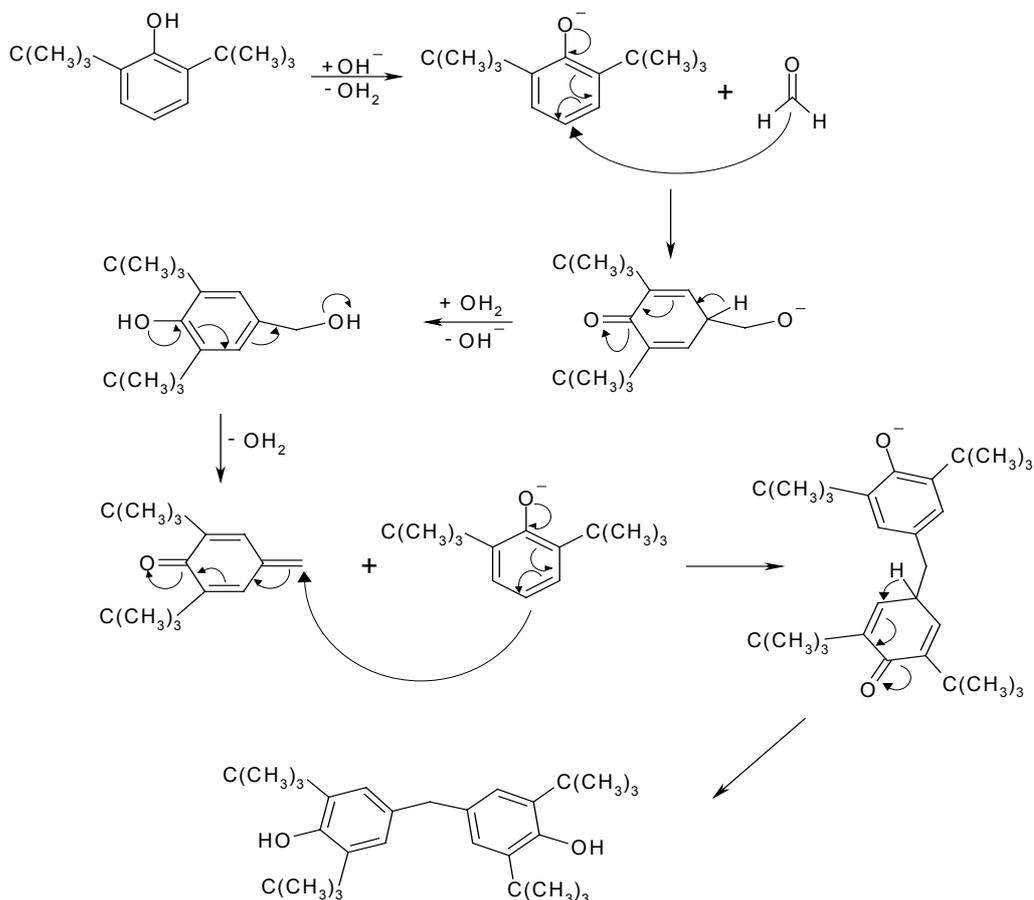
2,6-Di-tert.-butyl-4(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyliden)-2,5-cyclohexadien

2,6-Di-tert.-butyl-4(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyliden)-2,5-cyclohexadien (bzw. Hydrogalvinoxyl) wird in zwei Synthesestufen hergestellt:



1. Darstellung von 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyldiphenylmethan

Reaktionsmechanismus



Ganz allgemein reagieren Phenol und seine Derivate mit Formaldehyd unter Einfluß eines basischen (aber auch sauren) Katalysators, wobei hochmolekulare Verbindungen (sog. Bakelite) entstehen. In diesem Fall, bei Verwendung von 2,6 Di-tert.-butylphenol, Formalin-Lösung und Natriumhydroxid, entsteht als Phenol-Formaldehyd-Kondensat 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyldiphenylmethan. Im stark alkalischen Medium wird das 2,6 Di-tert.-butylphenol deprotoniert, das korrespondierende Phenolat-Ion greift, in seiner chinoiden Form, von der C₄-Position aus am stark elektrophilen Carbonylkohlenstoffatom des Formaldehyds an. Der intermediär entstehende p-Hydroxybenzylalkohol wandelt sich unter Wasserabspaltung in ein Chinomethan um, das als ungesättigte Carbonylverbindung sofort von einem weiteren Phenolat-Ion abgefangen wird, wobei schließlich als entsprechendes Endkondensat 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyldiphenylmethan entsteht.

Durchführung

20,65 g (100 mmol) 2,6 Di-tert.-butylphenol und 15 ml Formalin-Lösung werden in einem 500 ml Dreihalsrundkolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Schutzgaszufuhr (Stickstoff) in 50 ml Ethanol gelöst. Für die gesamte Reaktion wird ein starker Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Sodann wird eine Lösung aus 8,0 g (200 mmol) Natriumhydroxid in 15 ml Wasser gleichmäßig hinzuge tropft und der gesamte Dreihalsrundkolben mit einer Heizpistole erwärmt bis das Lösungsmittel gelinde aufsie det. Die anfangs gelbe Reaktionslösung wird orange und schließlich, nachdem für etwa 20 Minuten erhitzt wurde, beigefarben, wobei in der Lösung eine kristalline Masse ausfällt. Diese wird abfiltriert und mit etwa 250 ml kühlem Wasser gewaschen. Es verbleibt ein gelb kristalliner Niederschlag, der im Trockenschrank bei 100°C für eine Stunde getrocknet wird. Anschließend wird das Rohprodukt in etwa 200 ml Ethanol umkristallisiert, das Produkt wird abfiltriert und im Trockenschrank bei 130°C für eine weitere Stunde getrocknet.

Ausbeute

Die Auswaage an 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyldiphenylmethan beträgt 8,76 g (43,0 mmol).

Das entspricht bei einer Einwaage von 20,65 g (100 mmol) 2,6 Di-tert.-butylphenol einer Ausbeute von **43,0 % d.Th.**

Charakterisierung

Das Produkt ist ein gelbes, feinkörniges Kristallinat.

Der Schmelzpunkt liegt bei 154,1°C.

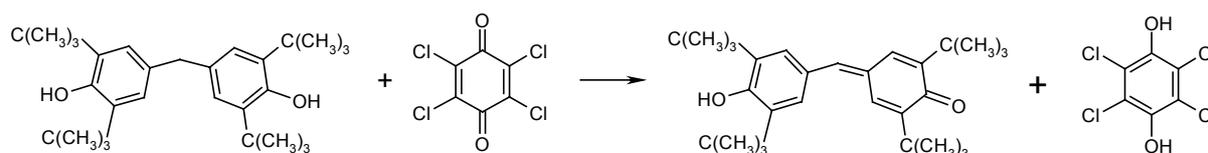
(Literaturwert für 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert.-butyldiphenylmethan : 154°C)

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) : δ = 1,38 (s,36H,CH₃), 3,80 (s,2H,CH₂), 5,06 (s,2H,OH), 6,98 (s,4H,arom. H), 7,23 (s, CDCl₃),

2. Darstellung von 2,6-Di-*tert.*-butyl-4(3,5-di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzyliden)-2,5-cyclohexadien (bzw. Hydrogalvinoxyl)

Reaktionsmechanismus

Um 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-*tert.*-butyldiphenylmethan zum gewünschten Endprodukt zu oxidieren bzw. dehydrieren, wird es mit Tetrachlor-*p*-benzochinon (*p*-Chloranil) umgesetzt. *p*-Chloranil besitzt aufgrund der elektronenziehenden Chloratome im Chinonring-System ein relativ hohes Oxidationsvermögen. Als Endprodukte erhält man letztendlich Hydrogalvinoxyl und Tetrachlorhydrochinon:



Durchführung

4,02 g (10 mmol) 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-*tert.*-butyldiphenylmethan und 2,40 g (10 mmol) *p*-Chloranil werden in einem 100 ml Einhalsrundkolben mit Rührer und Rückflußkühler mit 12 ml Toluol zusammengegeben und unter Rühren für 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Temperatur des Ölbades beträgt dabei 112°C. Es liegt ein schwarzfarbendes Produktgemisch vor. Anschließend wird der Einhalsrundkolben über Nacht zur Auskristallisation in den Kühlschrank gestellt. Die hierbei ausgefallene kristalline Masse wird abfiltriert und mit etwa 50 ml Acetonitril gewaschen. Der blaßgrüne Filterkuchen (Tetrachlorhydrochinon) wird verworfen. Das orange Filtrat wird am Rotationsverdampfer fast bis zur Trockene eingengt und sodann in Acetonitril umkristallisiert. Die orange Lösung wird zur Auskristallisation wieder über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Die hierbei ausgefallenen orangefarbenen kristallinen Nadeln werden abfiltriert und im Trockenschrank bei 100°C für eine Stunde getrocknet.

Ausbeute

Die Auswaage an Hydrogalvinoxyl beträgt 1,76 g (6,1 mmol). Das entspricht bei einer Einwaage von 2,40 g (10,0 mmol) *p*-Chloranil einer Ausbeute von **61,0 % d.Th.** (Literaturwert: 92%)

Ursache für die geringere Ausbeute ist die schlechte Kristallisation in der Mutterlauge.

Charakterisierung

Das Produkt ist ein oranges, feinnadeliges Kristallisat.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) : $\delta = 1,30$ (s, 18H, CH_3), 1,46 (s, 18H, CH_3), 5,50 (s, 2H, CH_2), 7,06 (d, 2H, chin. H), 7,12 (s, 1H, OH), 7,27 (s, CDCl_3), 7,34 (s, 2H, arom.H), 7,58 (d, 2H, chin.H)

Sicherheitshinweise

- Acetonitril ist giftig und leichtentzündlich. Jeglicher Kontakt mit dem menschlichen Körper und ein Einatmen der Dämpfe sind deshalb zu vermeiden.
- Chloranil ist reizend und ist ein starkes Fungizid. Der Kontakt mit den Augen, der Haut und der Kleidung sollte vermieden werden.
- Formalin-Lösung ist giftig und gibt Anlaß zur Besorgnis hinsichtlich einer möglichen kanzerogenen Wirkung (Carc. Cat.3). Jeglicher Kontakt mit dem menschlichen Körper und ein Einatmen der Dämpfe sind besonders zu vermeiden.

Literatur

- M.S. Kharasch, B.S. Joshi, J.Org.Chem., 22, 1957, S. 1435 f
- J. Buddrus, Grundlagen der organischen Chemie, de Gruyter, Berlin, 2.Auflage, 1990, S. 529 f
- N.A. Mukmeneva, S.V. Bukharov, , Russ. J. of Gen. Chem., 64, 1994, S. 1350 f.

Anhang

[1] NMR-Spektrum für Hydrogalvinoxyl