

HERBERT HOYER

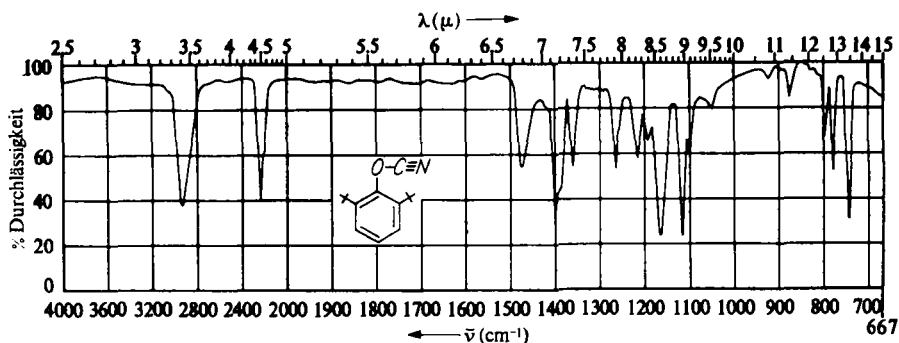
Infrarotspektroskopische Untersuchung der Cyansäureester des 2.6-Di-tert.-butyl-phenols und verwandter sterisch behinderter Phenole

Aus der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

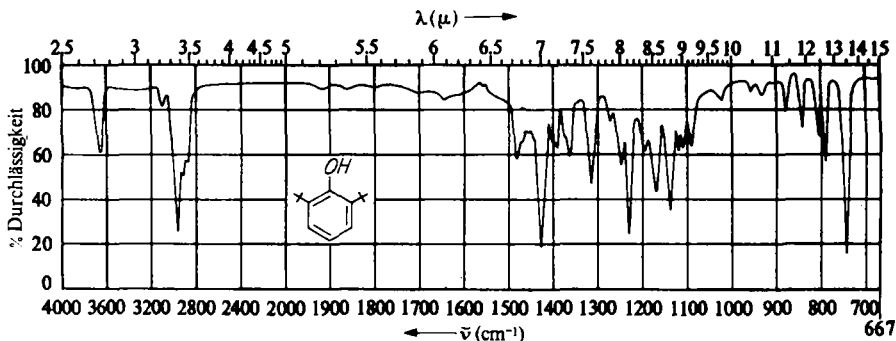
(Eingegangen am 24. Oktober 1960)

Infrarotspektroskopisch wurde nachgewiesen, daß die bisher unbekannten Cyansäureester bei der Umsetzung zwischen Chlorcyan oder Bromcyan und den Salzen des 2.6-Di-tert.-butyl-phenols oder ähnlicher Phenole mit sterisch besonders stark abgeschirmten Hydroxygruppen erhalten werden.

Bei der Untersuchung des Reaktionsproduktes, das R. STROH und O. GERBER bei der Einwirkung von Chlorcyan auf das Kaliumsalz des 2.6-Di-tert.-butyl-phenols erhielten¹⁾, haben wir vor einiger Zeit auf infrarotspektroskopischem Wege die Cyan-



Abbild. 1. IR-Spektrum des 2.6-Di-tert.-butyl-phenylcyanats (von 2 μ bis 7.75 μ in CCl_4 ; von 7.75 μ bis 15 μ in CS_2 ; je 299 mg in 10 ccm Lösung; Schichtdicke 0.2 mm; Lösungsmittelkompensation). In den Formeln bedeutet + = $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

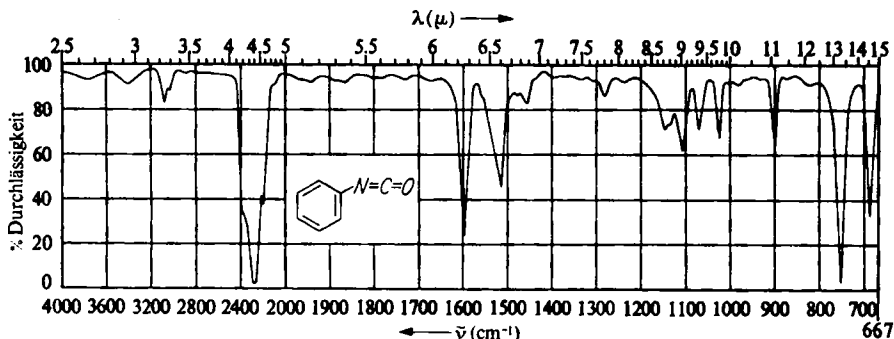


Abbild. 2. IR-Spektrum des 2.6-Di-tert.-butyl-phenols (von 2 μ bis 7.5 μ in CCl_4 ; von 7.5 μ bis 15 μ in CS_2 ; je 300 mg in 10 ccm Lösung; Schichtdicke 0.2 mm; Lösungsmittelkompensation)

säureesterstruktur der entstandenen Verbindung abgeleitet, die anschließend auch auf chemischem Wege verifiziert worden ist¹⁾.

Unter der selbstverständlichen Berücksichtigung der üblichen analytischen Daten ergab sich die Cyanatstruktur aus folgenden Eigenschaften des Infrarotspektrums:

Im Gegensatz zum Spektrum des 2.6-Di-tert.-butyl-phenols (Abbild. 2) enthält das IR-Spektrum der neuen Verbindung (Abbild. 1) keine Hydroxylvalenzschwingungsbande und diese daher keine Hydroxylgruppe. Es existiert auch keine Carbonylvalenzschwingungsbande, dagegen aber eine Bande bei $4.45\ \mu$ ($2247/\text{cm}$), die nach ihrer Lage entweder eine Dreifachbindung oder kumulierte Doppelbindungen anzeigt. Eine solche Bandenlage ist zwar beim Vorliegen der Cyanatstruktur wegen der Dreifachbindung zwischen dem Stickstoffatom und dem benachbarten Kohlenstoffatom zu erwarten. Mit Hilfe der Bandenlage allein ließe sich jedoch die Isocyanatstruktur, die zwar in Anbetracht der Reaktionspartner von vornherein unwahrscheinlich ist, nicht ausschließen, weil die Bande bei $4.45\ \mu$ in den Bereich fällt, in dem auch Isocyanatgruppen absorbieren²⁾. Nicht vereinbar mit der Isocyanatstruktur ist die Intensität der Bande. Während eine Isocyanatgruppe in diesem Gebiet die stärkste Absorption eines Moleküls mit vergleichbarem Molekulargewicht erzeugt (vgl. Abbild. 3), ist die tatsächlich auftretende Absorption von mäßiger Stärke. Es kann sich deshalb nicht um die Absorption einer Isocyanatgruppe handeln, sondern um die einer Cyanatgruppe³⁾.



Abbild. 3. IR-Spektrum des Phenylisocyanats (von $2\ \mu$ – $7.5\ \mu$: 157 mg in 100 ccm CCl_4 ; von $7.5\ \mu$ – $15\ \mu$: 159 mg in 100 ccm CS_2 ; Schichtdicke 0.2 mm; Lösungsmittelkompensation)

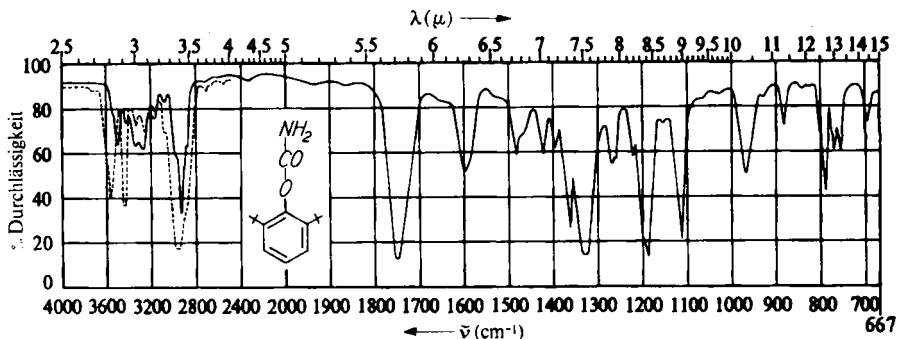
¹⁾ Angew. Chem. 72, 1000 [1960].

²⁾ H. HOYER, Chem. Ber. 89, 2677 [1956].

³⁾ Die Cyanatgruppenbande des 2.6-Di-tert.-butyl-phenylcyanats hat übrigens bei $4.37\ \mu$ und $4.5\ \mu$ (2288 u. $2222/\text{cm}$) schwache Schultern. Da man vermuten könnte, daß die Schultern bei $4.5\ \mu$ von Cyangruppen stammen, die im Verlauf der Synthese entstanden sind, haben wir das Cyanat durch Lösen in Methanol oder Äthanol und fraktioniertes Fällen mit Wasser zu reinigen versucht. Die Schultern in dem Spektrum blieben jedoch bestehen. Es ist daher anzunehmen, daß sich hier die bekannte Erscheinung der Bandenasymmetrie und Trabanten wiederholt, die in Infrarot- und Raman-Spektren bei anderen Verbindungen mit Dreifachbindungen oder kumulierten Bindungen beobachtet worden ist^{2,4)}. Das IR-Spektrum des 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenylcyanats erlaubt außer der Beurteilung der Lage auch die der Intensität der Cyanatgruppenbande im Vergleich zur Cyangruppenbande. Die Cyanatgruppe mit ihrem Bandenmaximum bei $4.45\ \mu$ ($2247/\text{cm}$) absorbiert etwas stärker als die Cyangruppe bei $4.51\ \mu$ ($2217/\text{cm}$).

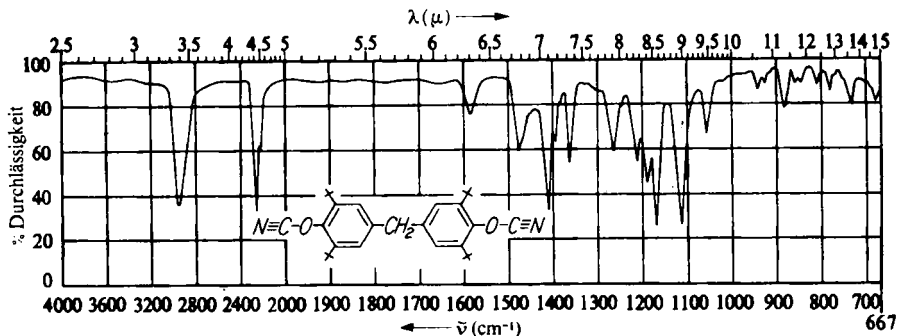
⁴⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Ramanspektren, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943, S. 294, 300, 320; J. H. WOTIZ und F. A. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 71, 3441 [1949].

Von den chemischen Reaktionen des 2,6-Di-*tert*.-butyl-phenylcyanats ist für den Strukturbeweis am wichtigsten die infrarotspektroskopisch bewiesene Verseifbarkeit der Verbindung zum 2,6-Di-*tert*.-butyl-phenol, aus der hervorgeht, daß die Stellung des Sauerstoffatoms am aromatischen Kern bei der Einwirkung des Chlorcyans erwartungsgemäß unangetastet geblieben ist. STROH und GERBER haben die Verseifung auch so geführt, daß nur ein einziges Wassermolekül an die Cyanatgruppe angelagert wird¹⁾. Die resultierende Struktur des 2,6-Di-*tert*.-butyl-phenyl-urethans läßt sich ebenfalls aus dem Infrarotspektrum (Abbild. 4) ableiten. Die Bande der Dreifachbindung in der Cyanatgruppe bei $4.45\ \mu$ ($2247/\text{cm}$) verschwindet bei der Anlagerung eines Moleküls Wasser. Die neuauftretenden Banden bei $5.73\ \mu$ und $6.28\ \mu$ (1745 und $1592/\text{cm}$) sind als Amidbande I und Amidbande II anzusehen.



Abbild. 4. IR-Spektrum des 2,6-Di-*tert*.-butyl-phenyl-urethans (von $2\ \mu$ bis $7.75\ \mu$ in CCl_4 ; von $7.75\ \mu$ bis $15\ \mu$ in CS_2 ; je 300 mg in 10 ccm Lösung; Schichtdicke 0.2 mm; Lösungsmittelkompensation). Das strichlierte Teilspektrum im Bereich von 2500 bis $4000/\text{cm}$ ($6.3\ \text{mg}$ in 10 ccm Lösung, Schichtdicke 2 cm) zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der IR-Valenzschwingungsbanden

Die zwei NH-Valenzschwingungsbanden der Aminogruppe des entstehenden Säureamids können nur in sehr verdünnten Tetrachlorkohlenstofflösungen ohne Störung durch Assoziation beobachtet werden.



Abbild. 5. IR-Spektrum des 3,5,3',5'-Tetra-*tert*.-butyl-diphenylmethan-4,4'-dicyanats (von $2\ \mu$ bis $7.75\ \mu$ in CCl_4 ; von $7.75\ \mu$ bis $15\ \mu$ in CS_2 ; je 300 mg in 10 ccm Lösung; Schichtdicke 0.2 mm; Lösungsmittelkompensation)

Im Teilspektrum der Abbild. 4 ist außer den NH-Valenzschwingungsbanden vor 3μ ($3333/\text{cm}$) auch noch Absorption der Assoziate jenseits 3μ zu erkennen, die bei dem in geringerer Verdünnung aufgenommenen Hauptspektrum wesentlich stärker hervortritt. Selbst bei Konzentrationen, die die Anwendung einer Schichtdicke von 8 cm gestatten, ist diese Assoziation noch nicht restlos verschwunden, wie an einer Untergrundverstärkung bei $\sim 3\mu$ erkennbar war. Die gleiche Lage der charakteristischen Absorption der $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe wie beim 2.6-Di-tert.-butyl-phenylcyanat fanden wir auch bei den folgenden Cyansäureestern:

1. 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenylcyanat
2. 3.5.3'.5'-Tetra-tert.-butyl-diphenylmethan-4.4'-dicyanat (Abbild. 5)
3. 4-Methyl-2.6-di-tert.-butyl-phenylcyanat

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Vollständige Verseifung des 2.6-Di-tert.-butyl-phenylcyanats: 5 g 2.6-Di-tert.-butyl-phenylcyanat wurden in einem Autoklaven mit 100 ccm 2 *n* NaOH 5 Stdn. auf 180° erhitzt und dann das erkaltete Reaktionsgut mit Äther extrahiert. Der Rückstand, der nach Abdampfen des Äthers übrig blieb, wurde in Benzol gelöst und durch eine alkalische Silicagelsäule geschickt. Wegen der sterischen Abschirmung seiner Hydroxygruppe läuft 2.6-Di-tert.-butyl-phenol unter diesen Bedingungen sehr schnell durch die chromatographische Säule. Von dem Rückstand auf dem zunächst durchtretenden, farblosen Eluat und der ersten sichtbaren (orange-farbenen) Zone wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Mit Hilfe von 30 Banden, deren Lage exakt und deren relative Intensitäten bis auf wenige Ausnahmen mit den Lagen und Intensitäten im IR-Spektrum des 2.6-Di-tert.-butyl-phenols übereinstimmte, ließ sich dessen Entstehung bei der Verseifung einwandfrei beweisen. Insbesondere erhielt das Spektrum des Verseifungsprodukts die charakteristische Hydroxylvalenzschwingungsbande des sterisch behinderten Phenols bei 2.76μ ($3623/\text{cm}$). Abweichungen zwischen dem Spektrum des Verseifungsprodukts und dem des 2.6-Di-tert.-butyl-phenols (5 Fremdbanden von geringer bis mittlerer Stärke) waren schon wegen der roten Farbe des Rückstandes zu erwarten.