

## WOLFGANG RUNDEL

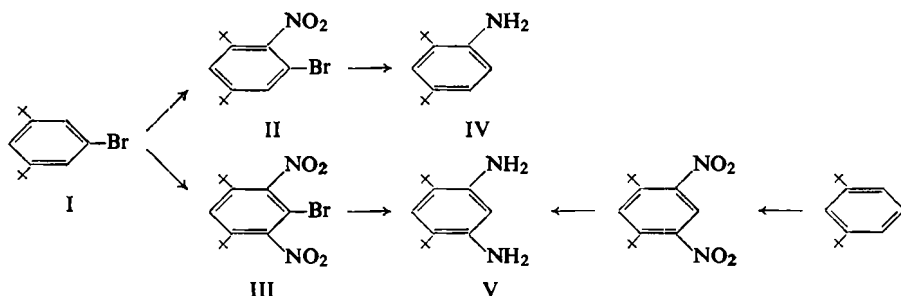
## Notiz über die Nitrierung von 3.5-Di-tert.-butyl-brombenzol

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 25. August 1962)

Auf der Suche nach einer einfachen Darstellungsmethode für 2.6-Di-tert.-butyl-anilin<sup>1,2)</sup> wurde auch die Möglichkeit einer Nitrierung von 3.5-Di-tert.-butyl-brombenzol (I) in 4-Stellung und anschließende Reduktion der Nitroverbindung in Erwägung gezogen. Über diese Versuche sei hier kurz berichtet.

I erwies sich als relativ resistent gegen Nitrierungsversuche; erst die Einwirkung 100-proz. Salpetersäure in Eisessig/Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur<sup>3)</sup> lieferte in hoher Ausbeute ein Mononitroderivat (II) bzw. mit der doppelten Menge Salpetersäure unter verschärften Bedingungen ein Dinitroderivat (III), allerdings in weit geringerer Ausbeute und neben schwer trennbaren Gemischen:



Katalytische Reduktion mit Raney-Nickel als Katalysator in Anwesenheit von Alkali führte in einem Schritt zu den Br-freien Aminen IV und V<sup>4)</sup>. Aus II erhielt man so 2.4-Di-tert.-butyl-anilin (IV), womit gleichzeitig die Konstitution von II als 1-Brom-2-nitro-3.5-di-tert.-butyl-benzol festliegt. III lieferte ein Phenylendiamin V vom Schmp. 154°, das mit einem von F. E. CONDON und E. E. BURGOYNE<sup>5)</sup> aus *m*-di-tert.-Butylbenzol über das Dinitroderivat erhaltenen di-tert.-butylierten Phenylendiamin<sup>6)</sup> vom Schmp. 153–154° identisch sein dürfte. Beide Entstehungsweisen sprechen in Anbetracht des nur schwierig erfolgenden

<sup>1)</sup> Von J. BURGERS, W. VAN HARTINGSVELDT, J. VAN KEULEN und Mitarbb., Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 1327 [1956], aus 3.5-Di-tert.-butyl-toluol über fünf Stufen erhalten.

<sup>2)</sup> Die tert.-Butylierung von Anilin mit Isobuten nach STROH (bei R. STROH, J. EBERSBERGER, H. HABERLAND und W. HAHN, Angew. Chem. **69**, 124 [1957] noch angeführt), lieferte bei Nacharbeitung im hiesigen Laboratorium (Versuche von Dipl.-Chem. H. STEGMANN) neben *p*-tert.-Butyl-anilin lediglich untergeordnete Mengen 2.4-Di-tert.-butyl-anilin.

<sup>3)</sup> In Anlehnung an P. B. D. DE LA MARE und J. T. HARVEY, J. chem. Soc. [London] **1957**, 131, die *m*-Brom-tert.-butylbenzol zu 1-Brom-2.4-dinitro-5-tert.-butyl-benzol nitrierten.

<sup>4)</sup> Vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 5/4, S. 771, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1960.

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. **73**, 4021 [1951].

<sup>6)</sup> Von D. J. LEGGE, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2079 [1947], ursprünglich als 1-Isopropyl-3-tert.-butyl-4.6-diamino-benzol beschrieben.

Eintritts einer Nitrogruppe zwischen *meta*-ständige tert.-Butylreste für die oben angenommene Konstitution V und somit auch III (4.6-Diamino-1.3-di-tert.-butyl-benzol bzw. 1-Brom-2.6-dinitro-3.5-di-tert.-butyl-benzol).

Herrn Prof. Dr. EUGEN MÜLLER sei für die Ermöglichung dieser Versuche herzlich gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**3.5-Di-tert.-butyl-brombenzol (I):** Bei der Darstellung nach BARTLETT<sup>7)</sup> aus *symm. Tri-tert.-butylbenzol* fällt je nach Reaktionsführung ein Dibrom-di-tert.-butylbenzol vom Sdp.<sub>10</sub> 100° und Schmp. ca. 10° in mehr oder minder großer Ausbeute mit an, das bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsguts als Rückstand verbleibt.

**1-Brom-2-nitro-3.5-di-tert.-butyl-benzol (II):** 18 g (70 mMol) I werden in der Mischung aus 200 ccm Eisessig und 100 ccm konz. Schwefelsäure und 5 g (75 mMol) *Salpetersäure* (d 1.52) ca. 1½ Stdn. unter Rühren auf 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Eiswasser gegossen, das kristalline Produkt auf einer Nutsche gesammelt und mit Wasser neutral gewaschen. Das trockene Rohprodukt (19 g, Schmp. 75–79°) wird aus Äthanol kristallisiert: 15 g (70% d. Th.) nahezu farblose Kristalle vom Schmp. 81–82°.

$C_{14}H_{20}BrNO_2$  (314.2) Ber. N 4.45 Gef. N 4.38

**1-Brom-2.6-dinitro-3.5-di-tert.-butyl-benzol (III):** 24.5 g I (95 mMol) werden mit 13 g *Salpetersäure* (d 1.52) in der Mischung aus je 200 ccm Eisessig und konz. Schwefelsäure ca. 2 Stdn. unter Rühren auf 80° erhitzt. Nach Stehenlassen über Nacht, Aufnehmen in Eiswasser, Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen wird entweder aus Benzol/Petroläther kristallisiert oder einfacher mit viel Petroläther (ca. 200 ccm des Siedebereichs 50–70°) ausgekocht und der verbleibende Rückstand zusammen mit etwas Kristallisat aus der Petrolätherlösung (12 + 2 g) aus Äthylacetat/Äthanol (oder Benzol/Petroläther) kristallisiert: 10–12 g (25–30% d. Th.) nahezu farblose, blättrige Kristalle vom Schmp. 215–216°.

$C_{14}H_{19}BrN_2O_4$  (359.2) Ber. N 7.80 Gef. N 7.88

Die Petrolätherlösung enthält erhebliche Mengen II neben anderen Produkten, eine Auftrennung ist jedoch sehr mühsam.

#### Katalyt. Reduktionen

a) 16 g (50 mMol) II in ca. 75 ccm Methanol werden bei Normaldruck in einer Schüttelente mit Raney-Nickel als Katalysator bis zum Nachlassen der *Wasserstoff*aufnahme, dann nach Zugabe von 25 ccm 2*n* methanol. KOH zu Ende hydriert. Filtrieren, Entfernen des Lösungsmittels und Destillation liefert 8 g (75% d. Th.) farbloses *2.4-Di-tert.-butyl-anilin* (IV) vom Sdp.<sub>13</sub> 140–141° (Lit.<sup>1)</sup>: Sdp.<sub>18</sub> 148.5–149°. Erstarrt in der Kälte (Lit.<sup>1)</sup>: Schmp. 18.5–19°. *Acetyl*derivat: Farblose Nadelchen, Schmp. 153–154° (Lit.<sup>1)</sup>: 153–154°, *Benzoyl*derivat: Farblose Nadelchen, Schmp. 235°.

b) 14.5 g (40 mMol) III hydriert man wie unter a), jedoch in Dioxan (gegen Ende Zugabe von 2*n* methanol. KOH). Nach Vertreiben des Lösungsmittels 8.9 g braune etwas schmierige Kristalle. Waschen mit Petroläther und Kristallisieren aus Benzol/Petroläther liefert 6.1 g (70% d. Th.) V als gelbliche Kristallblätter vom Schmp. 152°. Nach mehrfacher Kristallisation unter Zusatz von Kohle farblos, Schmp. 154–154.5°.

$C_{14}H_{24}N_2$  (220.3) Ber. N 12.71 Gef. N 12.49

*Dibenzoyl*derivat: Feinste Nadelchen aus Benzol, Schmp. 267.5–268.5°.

*Diacetyl*derivat: Aus Eisessig farblose Prismen, Schmp. 325° (Lit.<sup>6)</sup>: 323–325°).

<sup>7)</sup> P. D. BARTLETT, M. ROHA und R. M. STILES, J. Amer. chem. Soc. 76, 2349 [1954].