

Abteilung für Lehramtskandidaten der Chemie, Fachbereich Chemie,  
Universität Mainz, 65 Mainz, und  
Sonderforschungsbereich 41, Chemie und Physik der Makromoleküle,  
Sektion Mainz, Bundesrepublik Deutschland

## Stufenweise Darstellung von Cyclo{quater[(5-alkyl-2-hydroxy-1,3-phenylen)methylen]}<sub>n</sub> und ihr Vergleich mit linearen phenolischen Mehrkernverbindungen

Hermann Kämmerer<sup>\*)</sup> und Günter Happel

(Eingangsdatum: 6. September 1977)

### SUMMARY:

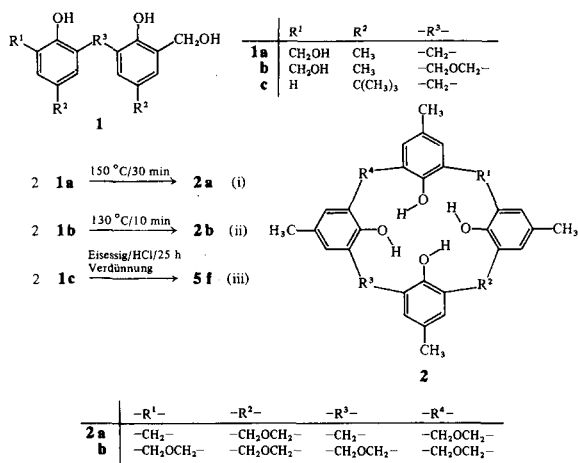
The stepwise syntheses of cyclo{quater[(5-alkyl-2-hydroxy-1,3-phenylene)methylene]}<sub>s</sub> (**5**) are described and compared with a one-flask reaction procedure. The structures of the cyclic compounds **5** are analytically confirmed and their properties were compared with those of linear phenol formaldehyde condensates which have very similar structures and molecular weights.

### Einleitung

Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung über die Darstellung von Cyclo{quater[(2-hydroxy-1,3-phenylen)methylen]}<sub>n</sub> mit ein und demselben *p*-Substituenten in den phenolischen Bausteinen der Moleküle mittels einer Art Eintropfreaktion<sup>1)</sup> veranlaßt uns, zusammenfassend über eigene Versuche zu berichten, diese Verbindungen über mehrere Stufen darzustellen.

A. Zinke, E. Ziegler et al.<sup>2a–d)</sup> klärten die Struktur u. a. von Cyclo{quater[(5-*tert*-butyl-2-hydroxy-1,3-phenylen)methylen]} (**5f**) auf, das sie nach einer Beobachtung von H. Hönel<sup>2c)</sup> als kristallines Produkt aus einem Hydroxybenzylalkohol, der in Leinöl bei höherer Temperatur erhitzt wurde, abtrennen konnten. Auch H. von Euler et al.<sup>3)</sup> gelang es, mittels einer Schmelzkondensation von 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dimethyl-3,3'-methylenbibenzylalkohol (**1a**) die cyclische Verbindung Cyclo{bi[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylen(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)-methylenoxymethylen]} (**2a**) (Gl. (i)) zu erhalten, deren *p*-Kresolbausteine im Ring abwechselnd über Methylen- und Oxydimethylenbrücken verbunden sind. Bei der Schmelzkondensation von 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol und von 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dimethyl-3,3'-oxydimethylenbibenzylalkohol (**1b**) (Gl. (ii))<sup>4)</sup> war es möglich, mit sehr kleiner Ausbeute die kristalline Ringverbindung Cyclo{quater[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylenoxymethylen]} (**2b**) abzutrennen. Deren *p*-Kresolbausteine im Molekül sind über Oxydimethylenbrücken (—CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>—) in den *ortho*-Stellungen zu den phenolischen OH-Gruppen verbunden. Gerade die Schmelzkondensationen, bei denen man nur kettenförmige Polykondensate erwartet hatte, zeigten, daß neben der weitaus überwiegenden linearen Polykondensation auch eine Cyclokonensation stattfand. Nun gelang es, unmittelbar aus Phenol und Formaldehyd mittels Kalium-*tert*-butanolat in Tetralin bei 180°C Cyclo{quater[(2-hydroxy-1,3-phenylen)methylen]}<sub>n</sub>, pheno-

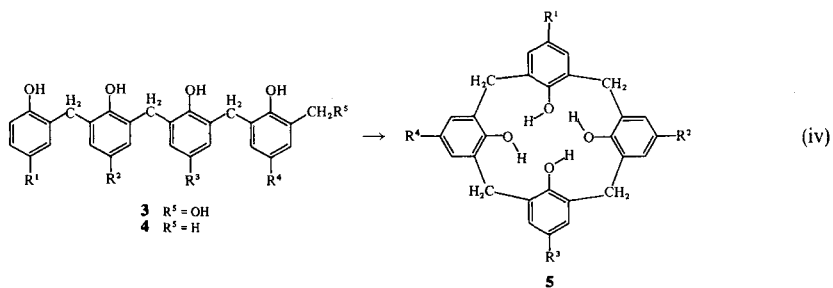
<sup>\*)</sup> Herrn Prof. Dr. Erich Ziegler, Universität Graz, in alter Verbundenheit zum 65. Geburtstag gewidmet.



lische [1,1,1,1]-Metacyclophane, mit sehr guten Ausbeuten (bis zu 90%) darzustellen<sup>1)</sup>. Diese Methode versagte bei *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Acetaminophenolen.

### Die schrittweise Synthese von **5**

Die weitaus mühsamere, schrittweise Synthese ermöglicht aber allgemein in einfacher Weise die *p*-Substituenten der phenolischen Bausteine innerhalb einer Molekel abzuwandeln, wie es hier am Beispiel der Methyl- und *tert*-Butyl-Substituenten (Gl. (iv)) Verbindungen **5a–5f**) gezeigt werden soll und darüber hinaus auch Cyclen zu gewinnen, die mehr als vier phenolische Bausteine in der Molekel enthalten, wie an anderer Stelle berichtet wird<sup>5)</sup>.



|                 | R <sup>1</sup>                   | R <sup>2</sup>                   | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup>                   |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| <b>3, 4, 5a</b> | CH <sub>3</sub>                  | CH <sub>3</sub>                  | CH <sub>3</sub>                  | CH <sub>3</sub>                  |
| <b>b</b>        | CH <sub>3</sub>                  | CH <sub>3</sub>                  | CH <sub>3</sub>                  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| <b>c</b>        | CH <sub>3</sub>                  | CH <sub>3</sub>                  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| <b>d</b>        | CH <sub>3</sub>                  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| <b>e</b>        | CH <sub>3</sub>                  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| <b>f</b>        | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |

Bereits Hayes und Hunter<sup>6)</sup> stellten Cyclo{quater[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylen]} (**5a**) über eine schrittweise Synthese dar, die revidiert wurde, und wobei durch Anwendung einer Verdünnungsreaktion die Reinausbeute auf 45% gesteigert werden konnte. Schrittweise wie **3a**<sup>6)</sup> wurden auch die mehrkernigen Benzylalkohole **3b–3f** dargestellt und in einer Verdünnungsreaktion mit Reinausbeuten von 50 bis 80% zu den Verbindungen **5b** bis **5f** cyclisiert (Gl. (iv)). In Tabn. 1 und 2 werden ihren berechneten relativen molaren Massen die gefundenen gegenüber gestellt und die Schmelzpunkte sowie Ergebnisse der spektroskopischen Analyse aufgeführt.

Wenn man formal die Cyclen **5a** bis **5f** an einer Methylenbrücke trennt und die Spaltstellen mit Wasserstoffatomen sättigt, erhält man die kettenförmigen, phenolischen Mehrkernverbindungen **4a** bis **4f**. Sie wurden ebenfalls schrittweise synthetisiert und dienen zum Vergleich mit

Tab. 1. Bestimmung der relativen molaren Massen (*M*), Schmelzpunkte, UV- und IR-spektroskopischen Daten der dünnsschicht- bzw. papierchromatographisch (**2a** und **2b**) reinen, tetracyclischen phenolischen Ringverbindungen. Die gefundenen Elementaranalysen aller Verbindungen stimmen innerhalb üblicher Streuung der Mikroanalysen mit den berechneten Werten überein

| Verbin-<br>dung | Summen-<br>formel<br>( <i>M</i> )                         | <i>M</i><br>Gef. <sup>a)</sup> | Schmp <sup>b)</sup><br>in °C | UV-Absorption in<br>Dioxan bei Raumtemp. |                                                                              | IR-Absorption<br>in KBr <sup>d)</sup>    |                                                                                   |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|                 |                                                           |                                |                              | $\lambda_{\max}^c)$<br>in nm             | $\epsilon_{\max}$<br>$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ | $\nu(\text{O—H})$<br>in $\text{cm}^{-1}$ | 1,2,3,5-<br>Tetrasub-<br>stitution<br>$\delta(\text{C—H})$<br>in $\text{cm}^{-1}$ |
| <b>5a</b>       | C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub><br>(480,6) | 480 <sup>e)</sup>              | 320                          | 281<br>(289)                             | 10500<br>8300                                                                | 3180                                     | 850                                                                               |
| <b>5b</b>       | C <sub>35</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub><br>(522,7) | 533<br>522 <sup>e)</sup>       | 309                          | 281<br>(288)                             | 10900<br>8500                                                                | 3185                                     | (860)<br>850                                                                      |
| <b>5c</b>       | C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub><br>(564,8) | 565<br>564 <sup>e)</sup>       | 300                          | 280<br>(287)                             | 10700<br>8400                                                                | 3130                                     | 860<br>(845)                                                                      |
| <b>5d</b>       | C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub><br>(564,8) | 567<br>564 <sup>e)</sup>       | 343                          | 280<br>(287)                             | 11700<br>9100                                                                | 3140                                     | 870<br>(850)                                                                      |
| <b>5e</b>       | C <sub>41</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub><br>(606,8) | 608<br>606 <sup>e)</sup>       | 344                          | 279<br>(286)                             | 11100<br>9100                                                                | 3130                                     | 865<br>(850)                                                                      |
| <b>5f</b>       | C <sub>44</sub> H <sub>56</sub> O <sub>4</sub><br>(648,9) | 648 <sup>e)</sup>              | 329                          | 279<br>(287)                             | 11600<br>8900                                                                | 3160                                     | 870                                                                               |
| <b>2a</b>       | C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub><br>(540,6) | —                              | 325–<br>–330 <sup>f)</sup>   | —                                        | —                                                                            | 3226                                     | 861                                                                               |
| <b>2b</b>       | C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> O <sub>8</sub><br>(600,7) | 580 <sup>g)</sup>              | 264–<br>–266 <sup>f)</sup>   | —                                        | —                                                                            | 3436                                     | 859                                                                               |

<sup>a)</sup> Dampfdruckosmometrisch bestimmt.

<sup>b)</sup> Zur Bestimmung diente ein Gerät Mettler FP1.

<sup>c)</sup> Zur Aufnahme diente ein Spektralphotometer DK1 (Beckman) mit Registriereinrichtung. Geklammerte Werte bedeuten Schultern.

<sup>d)</sup> Rund 2 mg Verbindung wurden mit 200 mg Kaliumbromid (Uvasol, Merck, Darmstadt) verrieben und zu durchsichtigen Scheibchen verpreßt. Gerät: IR 10 – Spektralphotometer (Beckman).

<sup>e)</sup> Massenspektrometrisch ermittelt.

<sup>f)</sup> Tauchschmelzpunkt: Substanz wurde einige °C vor dem Schmp in einen Schmelzpunktsblock eingeführt und langsam aufgeheizt.

<sup>g)</sup> Kryoskopisch mit Naphthalin als Lösungsmittel bestimmt<sup>7)</sup>.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen sowie Daten der Massenspektren und Ausbeuten der dünnsschicht- bzw. papierchromatographisch (2a und 2b) reinen, tetracyclischen phenolischen Ringverbindungen

| Ver-<br>bin-<br>dung | Chemische Verschiebung $\delta$ in ppm <sup>a)</sup><br>(Anzahl der Protonen) von |                |                 |                                  | Massenspektren $m/e$ <sup>b)</sup><br>(Intensität in %) |                |                                              | Ausb.<br>in<br>%                       |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|
|                      | $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$                                                        | $-\text{CH}_3$ | $-\text{CH}_2-$ | Ar—H                             | M <sup>+</sup>                                          | A <sup>+</sup> | B <sup>+</sup> C <sup>+</sup> D <sup>+</sup> |                                        |
| <b>5a</b>            | —                                                                                 | 2,22 (12)      | 3,78 (8)        | 6,22 (8)                         | 480<br>(56)                                             | 465<br>(4)     | 462<br>(25) 447<br>(11)                      | —<br>— 41                              |
| <b>5b</b>            | 1,24 (9)                                                                          | 2,15 (6)       | 3,84 (8)        | 6,84 (6)                         | 522<br>(100)                                            | 507<br>(61)    | 504<br>(72) 489<br>(46)                      | 465<br>(87) 52                         |
| <b>5c</b>            | 1,21 (18)                                                                         | 2,15 (6)       | 3,83 (8)        | 6,93 (4)                         | 564<br>(100)                                            | 549<br>(40)    | 546<br>(32) 531<br>(24)                      | 507<br>(89) 62                         |
| <b>5d</b>            | 1,28 (18)                                                                         | 2,17 (6)       | 3,93 (8)        | 7,13 (2)                         | 564<br>(100)                                            | 549<br>(21)    | 546<br>(52) 531<br>(16)                      | 507<br>(86) 53                         |
| <b>5e</b>            | 1,22 (9)<br>1,25 (18)                                                             | 2,18 (3)       | 3,95 (8)        | 6,83 (2)<br>7,11 (2)<br>7,14 (2) | 606<br>(100)                                            | 591<br>(15)    | 588<br>(11)                                  | 549<br>(19) 63                         |
| <b>5f</b>            | 1,22 <sup>c)</sup> —                                                              | — —            | — —             | 7,20 —                           | 648<br>(100)                                            | 633<br>(14)    | 630<br>(8)                                   | 591<br>(17) 84                         |
| <b>2a</b>            | — —                                                                               | — —            | — —             | — —                              | —                                                       | —              | —                                            | 16 <sup>d)</sup><br>6–10 <sup>e)</sup> |
| <b>2b</b>            | — —                                                                               | — —            | — —             | — —                              | —                                                       | —              | —                                            | 1 <sup>f)</sup>                        |

<sup>a)</sup> Fünfpromille Lösungen in Deuteriochloroform (Merck, Darmstadt), innerer Standard war Tetramethylsilan. Gerät: Varian A60—<sup>1</sup>H NMR-Spektrometer (60 MHz), Temp. 35–40°C.

<sup>b)</sup> Die Massenspektren wurden bei 170°C aufgenommen; Ionisierungsenergie: 18 eV (1 eV  $\approx 1,6021 \cdot 10^{-19}$  J). Gerät: 711 Varian Mat/Datensystem SS100. Massenzahlen =  $m/e$ . Relative Intensität in % des größten Signals. M<sup>+</sup> = Molekülion; A<sup>+</sup> =  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ; B<sup>+</sup> =  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ ; C<sup>+</sup> =  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}]^+$ ; D<sup>+</sup> =  $[\text{M}-\text{tert-C}_4\text{H}_9]^+$ .

<sup>c)</sup> Verstämmeltes Spektrum, **5f** löst sich nicht genügend in CDCl<sub>3</sub>.

<sup>d)</sup> Dargestellt nach Gl. (ii).

<sup>e)</sup> Dargestellt nach Gl. (iii)<sup>3)</sup>.

<sup>f)</sup> Nach Gl. (ii) dargestellt<sup>4)</sup>.

Tab. 3. Bestimmung der relativen molaren Massen (M), Schmelzpunkte, UV- und IR-spektroskopischen Daten der dünnstichtchromatographisch reinen, kettenförmigen („linearen“) Verbindungen **4a** bis **4f**. Die gefundenen Elementaranalysen aller Verbindungen stimmen innerhalb üblicher Streuung der Mikroanalysen mit den berechneten Werten überein

| Ver-<br>bin-<br>dung | Summen-<br>formel<br>(M)                                  | M<br>Gef. <sup>a)</sup>  | Schmp <sup>b)</sup><br>in °C | UV-Absorption in            |                                                                                                   | IR-Absorption in KBr <sup>d)</sup>       |                                                                                   |
|----------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|                      |                                                           |                          |                              | $\lambda_{\max}^e$<br>in nm | $\epsilon_{\max}$<br>Dioxan bei Raumtemp.<br>dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> | $\nu(\text{O—H})$<br>in cm <sup>-1</sup> | 1,2,3,5-<br>Tetra-<br>substitution<br>$\delta(\text{C—H})$<br>in cm <sup>-1</sup> |
| <b>4a</b>            | C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub><br>(482,6) | 482 <sup>e)</sup>        | 192                          | (280)                       | 11 000                                                                                            | 3 270                                    | 805                                                                               |
| <b>4b</b>            | C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub><br>(524,7) | 527<br>524 <sup>e)</sup> | 186                          | 287<br>(278)                | 11 600<br>10 300                                                                                  | 3 200                                    | 850<br>870<br>805                                                                 |
| <b>4c</b>            | C <sub>38</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub><br>(566,7) | 569<br>566 <sup>e)</sup> | 135                          | 285<br>(279)                | 11 100<br>9 900                                                                                   | 3 290                                    | 855<br>870<br>810                                                                 |
| <b>4d</b>            | C <sub>38</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub><br>(566,7) | 571<br>566 <sup>e)</sup> | 146                          | 285<br>(280)                | 10 200<br>9 700                                                                                   | 3 315                                    | 850<br>870<br>810                                                                 |
| <b>4e</b>            | C <sub>41</sub> H <sub>52</sub> O <sub>4</sub><br>(608,8) | 610<br>608 <sup>e)</sup> | 122                          | 285<br>(278)                | 10 100<br>9 900                                                                                   | 3 280                                    | (850)<br>870<br>810                                                               |
| <b>4f</b>            | C <sub>44</sub> H <sub>58</sub> O <sub>4</sub><br>(650,9) | 653<br>650 <sup>e)</sup> | 173                          | 286<br>(278)                | 10 600<br>10 000                                                                                  | 3 350                                    | 850<br>870<br>810                                                                 |

<sup>a)</sup> Dampfdruckosmetrisch bestimmt.

<sup>b)</sup> Zur Bestimmung diente ein Gerät Mettler FPI.

<sup>c)</sup> Zur Aufnahme diente ein Spektralphotometer DK1 (Beckman) mit Registriereinrichtung. Geklammerte Werte bedeuten Schultern.

<sup>d)</sup> Rund 2 mg Verbindung wurden mit 200 mg Kaliumbromid (Uvasol, Merck, Darmstadt) verrieben und zu durchsichtigen Scheibchen verpreßt. Gerät: IR 10-Spektralphotometer (Beckman).

<sup>e)</sup> Massenspektrometrisch ermittelt.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen sowie Daten der Massenspektren und Ausbeuten der dünnsschichtchromatographisch reinen, kettenförmigen Verbindungen **4a** bis **4f**

| Ver-<br>bin-<br>dung | Chemische Verschiebung $\delta$ in ppm <sup>a)</sup><br>(Anzahl der Protonen) von |                      |                        |               | M <sup>+</sup> | Massenspektren $m/e$ <sup>b)</sup><br>(Intensität in %) |                |                | Ausb.<br>in % |    |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------|---------------|----------------|---------------------------------------------------------|----------------|----------------|---------------|----|
|                      | $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$                                                        | $-\text{CH}_3$       | $-\text{CH}_2-$        | Ar—H          |                | A <sup>+</sup>                                          | B <sup>+</sup> | A <sup>+</sup> |               |    |
| 4a                   | —                                                                                 | 2,22 (9)<br>2,25 (6) | 3,82 (6)               | 6,70–7,06 (9) | 482<br>(86)    | 228<br>(60)                                             | 255<br>(60)    | 242<br>(75)    | 241<br>(88)   | 85 |
| 4b                   | 1,25 (9)                                                                          | 2,20 (6)<br>2,24 (3) | 3,82 (4)<br>(3,85) (2) | 6,73–7,12 (9) | 524<br>(76)    | 228<br>(57)                                             | 297<br>(29)    | 284<br>(49)    | 241<br>(90)   | 81 |
| 4c                   | 1,27 (18)                                                                         | 2,28 (3)<br>2,20 (3) | 3,85 (4)<br>3,88 (2)   | 6,75–7,15 (9) | 566<br>(97)    | 228<br>(35)                                             | 339<br>(55)    | 326<br>(91)    | 241<br>(96)   | 79 |
| 4d                   | 1,28 (9)<br>1,30 (9)                                                              | 2,27 (3)<br>2,25 (3) | 3,92 (6)               | 6,72–7,12 (9) | 566<br>(96)    | 270<br>(10)                                             | 297<br>(25)    | 284<br>(27)    | 283<br>(29)   | 62 |
| 4e                   | 1,27 (27)                                                                         | 2,28 (3)<br>2,30 (3) | 3,88 (2)<br>3,93 (4)   | 6,70–7,23 (9) | 608<br>(100)   | 312<br>(25)                                             | 297<br>(20)    | 284<br>(53)    | 325<br>(97)   | 66 |
| 4f                   | 1,25 (18)<br>1,26 (18)                                                            | 2,31 (3)             | 3,91 (6)               | 6,70–7,18 (9) | 650<br>(100)   | 212<br>(8)                                              | 329<br>(25)    | 326<br>(23)    | 325<br>(27)   | 69 |

<sup>a)</sup> Fünfproz. Lösungen in Deuteriochloroform (Merck, Darmstadt), innerer Standard war Tetramethylsilan. Gerät; Varian A60-<sup>1</sup>H NMR-Spektrometer (60 MHz), Temp. 35–40°C.

<sup>b)</sup> Die Massenspektren wurden bei 170°C aufgenommen; Ionisierungsenergie: 18 eV ( $1 \text{ eV} \approx 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ). Gerät: 711 Varian Mat/Datensystem SS100. Massenzahlen =  $m/e$ . Relative Intensität in % des größten Signals.  $\text{M}^+$  = Molekulation;  $\text{A}^+$  und  $\text{B}^+$  : zueinander gehörige Bruchstücke.

den Cyclen **5a** bis **5f**. Tabn. 3 und 4 enthalten die bestimmten relativen molaren Massen, Schmelzpunkte und Ergebnisse spektroskopischer Analysen der kettenförmigen Verbindungen **4a** bis **4f**.

### *Der Vergleich cyclischer mit linearen phenolischen Mehrkernverbindungen*

Die Verbindungen **5a** bis **5f** (cyclische Verbindungen) schmelzen im Bereich von 300 bis 344°C, die kettenförmigen linearen Vergleichsverbindungen **4a** bis **4f** dagegen viel tiefer, von 122 bis 192°C. Während deren Löslichkeit in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln mit dem Anteil der *tert*-Butylgruppen an der Molekel steigt, z. B. sind **4e** und **4f** sehr gut in Chloroform löslich, so ist **5a** nur wenig, **5b**, **5c**, **5d** und **5e** nicht gut, aber zunehmend löslich in Chloroform. Überraschenderweise ist **5f** wiederum nur wenig in Chloroform löslich. Sowohl beim Schmelzpunkt, als auch bei der Löslichkeit scheint die Molekularsymmetrie eine Rolle zu spielen.

Die Abhängigkeit der Wellenlängen maximaler UV-Absorption im Bereich von 278 bis 287 nm sowie der zugehörigen Absorptionskoeffizienten aller untersuchter Verbindungen soll in größerem Zusammenhang in einer geplanten Mitteilung erörtert werden.

Gegenüber der Wellenzahl für die Streckschwingung  $\nu$  (O—H) von freiem *p*-Kresol in Tetrachlorkohlenstoff,  $3612\text{ cm}^{-1}$ <sup>8)</sup>, zeigen die Werte von  $3150$  bis  $3170\text{ cm}^{-1}$  für **5a** bis **5f** eine starke, innermolekulare Wasserstoffbrückenbindung der phenolischen OH-Gruppen an. Die Wellenzahlen für die  $\nu$  (O—H) der mit Kaliumbromid erhaltenen Spektren dieser Verbindungen von  $3130$  bis  $3180\text{ cm}^{-1}$  unterscheiden sich nur wenig; die jeweiligen Differenzen,  $\Delta\text{cm}^{-1}$ , betragen  $10\text{ cm}^{-1}$ . Bemerkenswert ist die symmetrische schmale (in  $\text{CCl}_4$ ) bzw. symmetrische, etwas breitere Form (in KBr) der starken Banden von  $\nu$  (O—H). Die Wellenzahlen der sackartigen, unsymmetrischen und starken Banden für die  $\nu$  (O—H) der Vergleichsverbindungen **4a** bis **4f** liegen im Bereich von  $3200$  bis  $3350\text{ cm}^{-1}$  (in KBr), was zwar auf immer noch starke, aber im Vergleich mit **5a** bis **5f** geschwächte Assoziation hinweist. Die in Tetrachlorkohlenstoff gelösten, kettenförmigen, linearen Verbindungen haben dagegen  $\nu$  (O—H)-Banden mit Schultern (bis zu drei) und die  $\Delta\text{cm}^{-1}$ -Werte übersteigen mehrfach  $10\text{ cm}^{-1}$ . Der größere Wert  $3276\text{ cm}^{-1}$  (KBr) für das  $\nu$  (O—H) der cyclischen Verbindung **2a** mit zwei Oxydimethylen- statt Methylenbrücken in der Molekel im Vergleich mit **5a** deutet auf eine Schwächung der intramolekularen OH-Assoziation, vermutlich bedingt durch eine Vergrößerung der OH-Abstände, was bei **2b**, das nur noch Oxydimethylen-Brücken in der Molekel hat, mit einer weiteren Erhöhung der Wellenzahl für  $\nu$  (OH) auf  $3435\text{ cm}^{-1}$  (KBr) im Einklang steht.

Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren unterscheiden sich charakteristisch, ob cyclische phenolische Mehrkernverbindungen (**5a** bis **5f**) oder kettenförmige, lineare, phenolische Mehrkernverbindungen (**4a** bis **4f**) vorliegen. Die Signale aromatischer Protonen von **5a** bis **5f** sind als Singulette ausgebildet, wobei mit gemischten *p*-Substituenten mehrere Singulette auftreten. Dagegen zeigen sich die aromatischen Protonen der linearen Mehrkernverbindungen (**4a** bis **4f**) als Multiplette, wobei ebenfalls ein Einfluß der Methyl- bzw. *tert*-Butylgruppen zu beobachten ist. Die Methylenprotonen der linearen Verbindungen haben unabhängig von der Temperatur Singulettssignale, während jene der Cyclen umkehrbar über 330 K ein Singulett, unterhalb von etwa 270 K ein AB-Quartett ausbilden. Daraus kann auf eine Ringinversion (Pseudorotation) über verschiedene Konformationen der Verbindungen **5a** bis **5f** geschlossen werden, wenn eine Grenztemperatur überschritten und die Stabilisierung der Grenzkonformation über einen Ring von Wasserstoff-

brücken durch die Temperaturerhöhung überwunden wird<sup>5)</sup>. Die Methylprotonen der cyclischen Mehrkernverbindungen haben mit einer Ausnahme (**5b**) jeweils ein Singulettsignal, ebenso bei niedrigeren  $\delta$ -Werten die *tert*-Butylprotonen, wiederum **5e** ausgenommen. Dagegen sind sowohl die Methylprotonensignale als auch die *tert*-Butylprotonensignale der linearen Verbindungen in Abhängigkeit von der Konstitution stets aufgespalten.

Ebenso charakteristisch im Hinblick auf lineare oder cyclische Konstitution sind die Massenspektren, die wegen eines Vergleichs bei möglichst gleichen Reaktionsbedingungen aufgenommen wurden. Zunächst haben die Molekülonen der cyclischen Verbindungen die größte relative Intensität (100%), **5a** mit 56% relativer Intensität ausgenommen, während die relativen Intensitäten der Molekülonen aus den linearen Verbindungen im Bereich von 76 bis 100% liegen. Die Analyse der Bruchstückionen zeigt deutlicher, daß die linearen Verbindungen bevorzugt an den Methylenbrücken und unter diesen an den im Molekül mittelständigen Brücken brechen, während die Ringverbindungen bevorzugt ihre Substituenten verlieren und dabei ihre eigentliche Ringstruktur bewahren.

Unter den Ergebnissen weisen vor allem die Schmelzpunkte, IR-Spektren und Massenspektren darauf hin, daß die Ringverbindungen **5a** bis **5f** gegenüber den linearen Vergleichsverbindungen **4a** bis **4f** die beständigeren sind.

### Experimenteller Teil

Es ist geplant, die Darstellung der phenolischen, mehrkernigen Benzylalkohole **3c** bis **3f** sowie der kettenförmigen, phenolischen Mehrkernverbindungen in einer besonderen Mitteilung zu veröffentlichen.

Die Darstellung von 6'-(2-Hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzyl)-6'-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4,4'-dimethyl-2,2'-methylen-diphenol (**3a**) und 6-(2-Hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzyl)-6'-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-*tert*-butyl-4'-methyl-2,2'-methylen-diphenol (**3b**) sowie ihre Cyclisierung zu Cyclo{[(5-*tert*-butyl-2-hydroxy-1,3-phenyl)methylen-tri[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenyl)methylen]]} (**5b**) bzw. Cyclo{bi[(5-*tert*-butyl-2-hydroxy-1,3-phenyl)methylen]bi[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenyl)methylen]} (**5c**) sind beschrieben<sup>5,6)</sup>.

Die Cyclisierung von 6-(5-*tert*-Butyl-2-hydroxy-3-hydroxymethyl-benzyl)-6'-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-*tert*-butyl-4-methyl-2,2'-methylen-diphenol (**3d**) und von 6-(5-*tert*-Butyl-2-hydroxy-3-hydroxymethylbenzyl)-6'-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4,4'-di(*tert*-butyl)-2,2'-methylen-diphenol (**3e**) zu Cyclo{bi[(2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-phenyl)methylen-(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenyl)methylen]} (**5d**) und Cyclo{ter[(5-*tert*-butyl-2-hydroxy-1,3-phenyl)methylen](2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenyl)methylen]} (**5e**): 2,331 g **3d** oder 2,499 g **3e** (4 mmol) wurden jeweils in 125 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und während 25 h unter Rühren in 4,5 dm<sup>3</sup> siedenden Eisessig eingetropft. Tropfgeschwindigkeit: 5 Tropfen/min. Der Raum über der reagierenden Mischung wurde mit Stickstoff gespült, der durch Pyrogallollösung geleitet worden war. Nach tropfenweisem Zufügen von jeweils 5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure in Zeitabständen von 5 h wurde am Ende der Reaktion der Eisessig bis zur Trockene abdest. Nach Lösen der Rohprodukte in wenig Chloroform und Chromatographieren über eine Säule [Länge 400 mm, Durchmesser 30 mm, Kieselgel 0,05 bis 0,2 mm (von Fa. Merck, Darmstadt), Chloroform] konnten die an der Front laufenden Produkte abgetrennt werden. Nach Verdampfen des Elutionsmittels ließen sich **5d** aus Toluol/Petroläther (Sdp 70 bis 110°C) und **5e** aus Eisessig/Wasser (1:1, Vol.) umkristallisieren. Ergebnisse der Charakterisierung und spektroskopischen Analysen sind in den Tabn. 1 und 2 aufgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – für vielfache Förderung unserer Versuche.

<sup>1)</sup> T. B. Patrick, Ph. A. Egan, J. Org. Chem. **42**, 382 (1977)

<sup>2)</sup> a) A. Zinke, E. Ziegler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 1729 (1941); b) A. Zinke, G. Zigeuner, K.

- Hössinger, G. Hoffmann, Monatsh. Chem. **79**, 438 (1948); c) A. Zinke, R. Kretz, E. Leggewie, K. Hössinger, Monatsh. Chem. **83**, 1213 (1952); d) A. Zinke, R. Ott, F. H. Garvana, Monatsh. Chem. **89**, 135 (1958)
- <sup>3)</sup> H. von Euler, E. Adler, B. Bergström, Ark. Kemi, Mineral. Geol. **14** B, Nr. 30 (1941)
- <sup>4)</sup> H. Kämmerer, M. Dahm, Kunstst.-Plast. (Solothurn, Switz.) **6**, 20 (1959)
- <sup>5)</sup> G. Happel, B. Mathiasch, H. Kämmerer, Makromol. Chem. **176**, 3317 (1975) (Beschreibung der Synthese von Cyclen mit fünf und sechs *p*-Kresolbausteinen in der Molekel)
- <sup>6)</sup> B. T. Hayes, R. F. Hunter, J. Appl. Chem. **8**, 743 (1958); revidierte Synthese: H. Kämmerer, G. Happel, F. Caesar, Makromol. Chem. **162**, 179 (1972)
- <sup>7)</sup> E. Fromm, A. Friedrich, Z. Angew. Chem. **39**, 824 (1926)
- <sup>8)</sup> H. J. Hediger, „Infrarotspektroskopie“, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1971, p. 65