

Institut für Organische Chemie und Institut für Anorganische Chemie  
und Analytische Chemie der Universität Mainz, 65 Mainz,  
Johann-Joachim-Becher-Weg und  
Sonderforschungsbereich 41, Chemie und Physik der Makromoleküle,  
Sektion Mainz, Bundesrepublik Deutschland

## Darstellung einiger oligomerer Cyclo{oligo[(2-hydroxy-1,3-phenylen)methylen]}e. Spektroskopische Untersuchung ihrer Pseudorotation

Günter Happel, Bernd Mathiasch und Hermann Kämmerer

(Eingangsdatum: 12. Februar 1975)

### ZUSAMMENFASSUNG:

Es wird die Darstellung von Cyclo{tris[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylen]-(2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-phenylen)methylen} (**4a**), Cyclo{bis[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylen]-bis[(2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-phenylen)methylen]} (**4b**) und Cyclo{pentakis[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylen]} (**4c**) beschrieben. Die IR-Spektren zeigen, daß die phenolischen Hydroxygruppen der Vierringverbindungen **4a** und **4b** intramolekulare, vom Lösungs( $\text{CCl}_4$ )- oder Zerteilungsmittel (KBr) weitgehend unabhängige Wasserstoffbrücken bilden, die bei der pentameren Ringverbindung **4c** schwächer sind. Anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren läßt sich bei diesen Verbindungen eine Pseudorotation nachweisen. Die Massenspektren von **4a** und **4b** sind für verhältnismäßig hoch beständige Verbindungen charakteristisch, während die pentamere Verbindung **4c** leicht einen Grundbaustein abspaltet und so wahrscheinlich eine Ringverengung eingeht.

### SUMMARY:

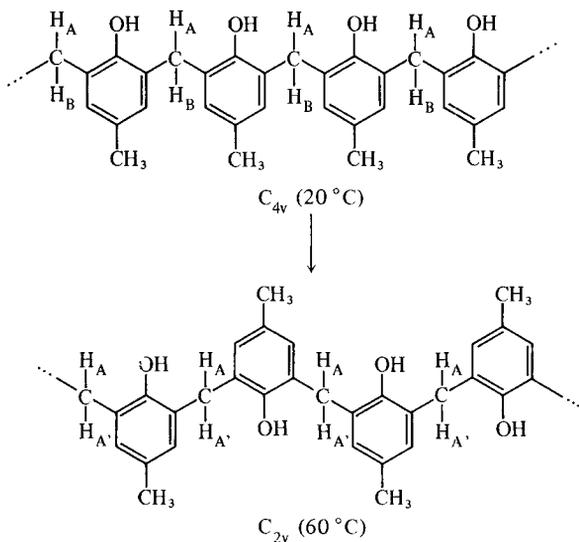
The preparation of cyclo{tris[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylene)methylene]-(2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-phenylene)methylene} (**4a**), cyclo{bis[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylene)methylene]bis[(2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-phenylene)methylene]} (**4b**), and cyclo{pentakis[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylene)methylene]} (**4c**) is described. The IR spectra show that the tetranuclear compounds **4a** and **4b** exhibit intramolecular hydrogen bonding formed by the phenolic hydroxy groups almost independent on solvent ( $\text{CCl}_4$ ) and dispersive medium (KBr) being weaker in the case of the pentameric compound **4c**. The existence of pseudorotation is proved by means of  $^1\text{H-NMR}$  spectra of these compounds. The mass spectra of **4a** and **4b** are characteristic for the high stability of these molecules, whereas the pentamer **4c** easily splits off a basic unit, thus, probably undergoing ring concentration.

## Einleitung

In einer vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde die revidierte Synthese von Cyclo{tetrakis[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylen]} berichtet und die für das Produkt von *Hayes* und *Hunter* angegebene Struktur spektroskopisch gesichert. Im mit dieser Struktur übereinstimmenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war außerdem das Signal für die Methylenprotonen bei 20°C ein Multipllett; wegen der nicht genügend konzentrierten Lösung ließ sich damals nur andeutungsweise ein Quartett erkennen, das jedoch in vorliegender Untersuchung bestätigt wurde. Bei höherer Temperatur (60°C) verwandelte sich dieses Signal in ein Singulett, woraus verschiedene Konformationen der Ringverbindung abzuleiten sind.

Folgt man der allgemeinen Annahme, daß bei den Versuchstemperaturen das ebene Benzolgerüst mit dem Phenolsauerstoff und dem Methylkohlenstoff eine wenig bewegliche, „starre“ Gruppe darstellt, so wird die Huntersche Verbindung sehr ähnlich einem Vierring mit 4 Methylengruppen als „Eck“-Gliedern, die mit den starren Gruppen verbunden sind. Diese Konstruktion erleichtert das Auffinden der Symmetrieelemente der Molekeln.

Das Konformer mit den Symmetrieelementen der Punktgruppe  $C_{4v}$  – in den folgenden Formeln sind die Konformationen der Ringverbindung „aufgeschnitten“ und in der Ebene ausgebreitet – wird durch eine ringförmige Wasserstoffbrücke der vier phenolischen Hydroxygruppen in der Molekel stabilisiert.



Die höhere Temperatur bricht die Stabilisierung, wobei eine im zeitlichen Mittel vorherrschende Zwischenkonformation mit den Symmetrieelementen der Punktgruppe  $C_{2v}$  erscheint. Die zuvor bei der  $C_{4v}$ -Form deutlich diastereotopen Methylenprotonen ( $H_A/H_B$ ) werden in der  $C_{2v}$ -Form einander so ähnlich ( $H_A/H_A$ ), daß sie sich im Magnetfeld nicht mehr unterscheiden und ein Singulettsignal ergeben\*).

Die Methylenprotonen sind entweder parallel zur Ringachse des „Vier“-Rings gerichtet (cf.  $H_A$  in Abb. 4), vergleichbar mit den axialen Protonen im Cyclohexan (Sesselform), oder liegen angenähert in der Ringebene nach außen zeigend wie die äquatorialen Protonen des Cyclohexans.

Wie man leicht bemerkt, verhalten sich die Methylenprotonen in der  $C_{4v}$ -Konformation, bei der alle Phenolbausteine unter dem aus den Methylengruppen gedachten Vierring liegen, wie die Methylenprotonen im *isotaktischen* Polymethacrylsäure-methylester und die der  $C_{2v}$ -Form, bei der abwechselnd die Phenolbausteine unter und über dem Vierring liegen, wie jene im *syndiotaktischen* Polymethacrylsäure-methylester<sup>2)</sup>. Nur handelt es sich hier um unterschiedliche Konformationen, während bei den Polyestern konfigurative Unterschiede von Diastereomeren vorliegen.

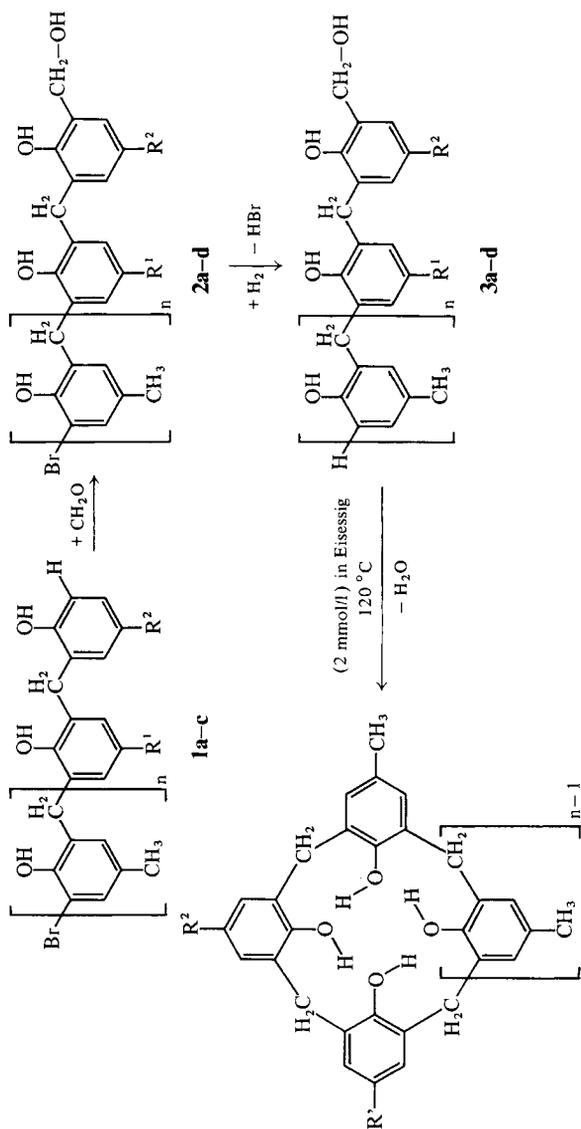
Nach diesem Befund wandeln sich die Konformationen bei Temperaturen um 60°C rasch ineinander um (Interkonversion:  $C_{4v} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{4v} \rightarrow C_{2v}$  u.s.f.)<sup>3)</sup>. Diese Pseudorotation sollte an ähnlich strukturierten, tetrameren Ringverbindungen, in denen eine oder zwei Methyl- gegen *tert*-Butylgruppen in der Molekel ausgetauscht wurden, untersucht werden und weiter der Einfluß, den eine in den Vierring eingefügte fünfte (2-Hydroxy-1,3-phenylen)methylen-Gruppe ausübt, wobei eine „Fünfring“-Verbindung entsteht.

#### *Synthese der oligomeren Cyclo-oligo[(2-hydroxy-1,3-phenylen)methylen]e*

Das folgende Reaktionsschema zeigt den Syntheseweg für die cyclischen Verbindungen **4a–c**. Die Phenolalkohole **2a–d** und **3a–d** wurden durch eine verbesserte Hydroxymethylierung<sup>4)</sup> der Ausgangsverbindungen **1a–c**\*\* erhalten. Die Phenolalkohole **2d** und **3d** sind Ausgangsverbindungen für eine geplante Synthese einer cyclischen Sechskernverbindung. Auf die sehr verlustreiche Rei-

\* Die  $H_A/H_A$ -Protonen sind nur grob angenähert enantiotop<sup>1)</sup>, wenn man die Stellung der Substituenten an den aromatischen Ringen außer acht läßt.

\*\* Nomenklatur der Verbindungen **1–4** s. Exp. Teil.



**4a-c**

**1a, 2a, 3a, 4a**:  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;  $n = 2$

**1b, 2b, 3b, 4b**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;  $n = 2$

**1c, 2c, 3c, 4c**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ;  $n = 3$

**2d, 3d**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ;  $n = 4$

nigung der Verbindungen **2a** und **2b** bis zur dünnschichtchromatographischen Reinheit konnte verzichtet werden, da ihre Folgeprodukte **3a** und **3b** leicht

Tab. 1. Elementaranalysen und physikalische Konstanten der cyclischen Verbindungen **4a-c** und deren Ausgangsverbindungen

Verbindung <sup>a)</sup>	Schmp. in °C		Elementaranalysen (Werte in %)				Rel. mol. Masse <sup>b)</sup>
			C	H	Br	O	
<b>2a</b>	193 <sup>c)</sup>	Ber.	67,87	6,34	12,90	12,91	619,6
		Gef.	68,07	6,24	—	—	—
<b>3a</b>	156,6 <sup>d)</sup>	Ber.	77,74	7,45	—	14,80	540,6
		Gef.	77,74	7,24	—	14,50	562
<b>4a</b>	309	Ber.	80,43	7,33	—	12,24	522,7
		Gef.	80,36	7,25	—	12,30	533
<b>2b</b>	155 <sup>c)</sup>	Ber.	68,97	6,85	12,07	12,09	661,6
		Gef.	—	—	—	—	—
<b>3b</b>	128 <sup>c)</sup>	Ber.	78,31	7,96	—	13,70	582,7
		Gef.	78,38	8,22	—	13,80	588
<b>4b</b>	300	Ber.	80,82	7,85	—	11,33	564,8
		Gef.	80,35	7,84	—	11,80	565
<b>2c</b>	151	Ber.	68,90	5,90	11,42	13,76	697,6
		Gef.	69,60	6,40	10,50	13,60	708
<b>3c</b>	128 <sup>c)</sup>	Ber.	77,60	6,84	—	15,48	618,7
		Gef.	77,00	6,80	—	14,90	628
<b>4c</b>	304	Ber.	79,97	6,71	—	13,32	600,8
		Gef.	79,89	6,62	—	13,40	603
<b>3d</b>	192	Ber.	78,02	6,82	—	15,16	738,8
		Gef.	77,96	7,03	—	—	—

<sup>a)</sup> Die Synthese der Verbindungen **1a-c** und **2d** wird an anderer Stelle beschrieben.

<sup>b)</sup> Molekulargewichte dampfdruckosmotrisch in Benzol bestimmt.

<sup>c)</sup> Rohprodukt.

<sup>d)</sup> Die Substanz schmilzt unter Zersetzung und Polykondensation.

durch zweimaliges Umkristallisieren zu reinigen waren. Elementaranalysen und einige physikalische Konstanten der dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

## Spektroskopische Untersuchung der dargestellten Verbindungen

## 1. IR-Spektren

Die IR-Spektren aller Verbindungen wurden im Bereich von  $4000$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  mittels KBr-Preßlingen (Abb. 1) bzw. in  $\text{CCl}_4$ -Lösungen (Abb. 2) aufgenommen.

Nach *Goddu*<sup>5)</sup> besitzen nicht assoziierte phenolische OH-Gruppen in Tetrachlorkohlenstofflösung bei  $3607\text{ cm}^{-1}$  ( $3606\text{ cm}^{-1}$ <sup>6)</sup>) ein Absorptionsmaximum einer im allgemeinen schmal ausgebildeten, starken Bande. Der erste Vergleich der IR-Spektren sämtlicher Verbindungen (Abb. 1 und 2) ergibt, daß mit freien phenolischen Hydroxygruppen nicht zu rechnen ist. Die starke Frequenzverschiebung der OH-Valenzgrundschwingungen nach längeren Wel-

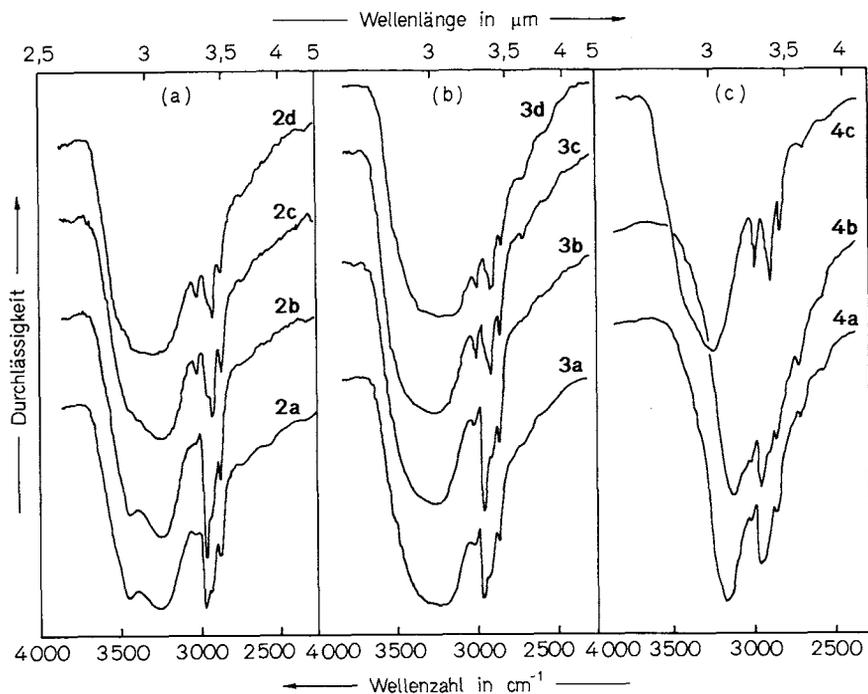


Abb. 1. IR-Spektren von KBr-Preßlingen (a) der bromhaltigen Phenolalkohole **2**, (b) der Phenolalkohole **3** und (c) der cyclischen Verbindungen **4**.

Ca. 2,0 mg Substanz/200 mg KBr; Preßlinge 24 h über Phosphorpentoxid getrocknet. IR-Spektralphotometer IR 10 (Beckman)

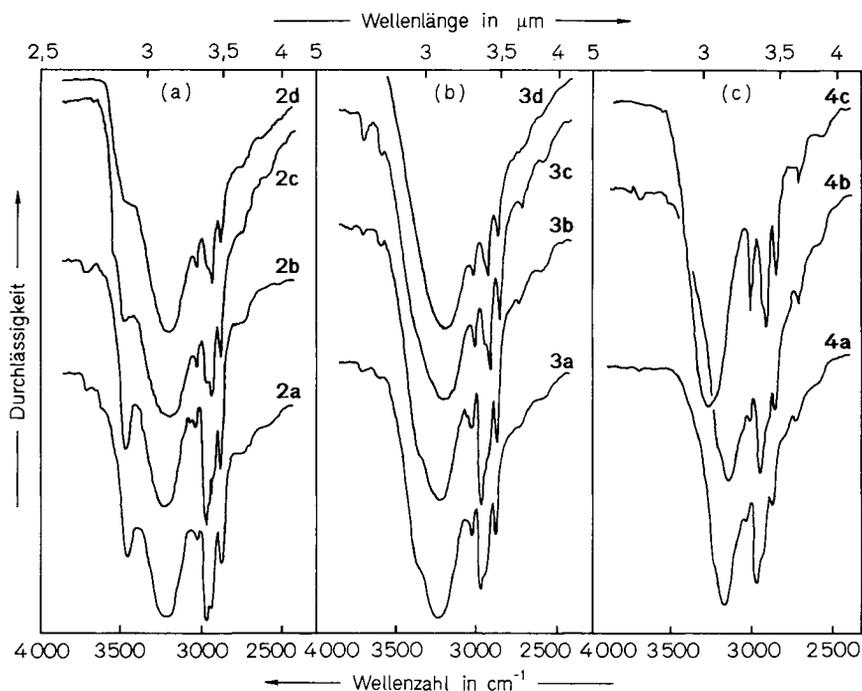


Abb. 2. IR-Spektren von  $\text{CCl}_4$ -Lösungen, (a) der bromhaltigen Phenolalkohole **2**, (b) der Phenolalkohole **3** und (c) der cyclischen Verbindungen **4** (vergl. auch Abb. 1). Konz. der Verbindungen:  $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ; Länge des Lichtwegs:  $d = 2 \text{ mm}$ . **2d** und **3d**:  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ;  $d = 50 \text{ mm}$ . Bei **2d** und **3d** wurde gegen das Lösungsmittel, bei den übrigen Verbindungen gegen Luft gemessen. Das Lösungsmittel ( $\text{CCl}_4$ /Uvasol, Merck, Darmstadt) wurde vor den Messungen über Phosphorperoxid erhitzt und dest.

lenlängen hin und die sackartige Ausbildung der Banden zeigen starke Wasserstoffbrückenbildung an; Konzentrationen ( $10^{-2}$  bis  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ) und Bandenlagen<sup>6)</sup> lassen auf innermolekulare Assoziationen schließen. Derartige Brücken sind in Tetrachlorkohlenstofflösung konzentrationsunabhängig, was an Verbindung **2a** überprüft wurde. Eine 20fache Verdünnung änderte praktisch weder Form noch Lage der Banden ( $3250$  gegenüber  $3230 \text{ cm}^{-1}$ ) (Abb. 3). Die Absorptionsmaxima der OH-Banden der Spektren der KBr-Preßlinge sind jenen der feiner aufgelösten Lösungsspektren gegenübergestellt (Tab. 2). Besonders bei den bromhaltigen Verbindungen **2a-d** ist in  $\text{CCl}_4$ -Lösung eine Spaltung der OH-Banden in eine starke, sackartige bei  $3230 \text{ cm}^{-1}$  (**2c** und **2d**:  $3200 \text{ cm}^{-1}$ ) und eine schwächere, spitze bei  $3470 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten,

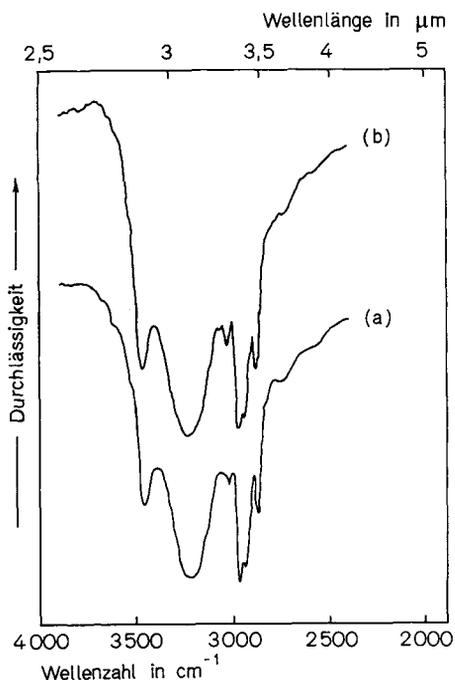


Abb. 3. IR-Spektrum des bromierten, vierkernigen Phenolalkohols **2a** in  $\text{CCl}_4$ -Lösung gemessen gegen das Lösungsmittel. Konz. =  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/ $\text{dm}^3$  (a) und  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/ $\text{dm}^3$  (b)

die von **2a** nach **2d** allmählich in eine Schulter übergeht. Aus diesem Verhalten und aus der Bandenlage kann auf die mit der benachbarten phenolischen Hydroxylgruppe assoziierte, alkoholische OH-Gruppe geschlossen werden. Die bromfreien Phenolalkohole **3a–d** spalten in Lösung ihre OH-Bande nicht mehr auf. **3a** und **3b** lassen bei  $3370 \text{ cm}^{-1}$  an der breiten und starken OH-Bande nur noch eine Schulter erkennen, die der alkoholischen OH-Gruppe zugeordnet werden kann. Sie ist, verglichen mit **2a** und **2b**, um  $100 \text{ cm}^{-1}$  nach niedrigeren Frequenzen verschoben, was bei **3a** und **3b** auf eine stärkere Assoziation der alkoholischen mit den phenolischen OH-Gruppen schließen läßt. Der Einfluß der Bromatome verringert sich bei den Verbindungen **2c** und **2d** in dem Maße, wie die Zahl der Phenolbausteine im Molekül zugenommen hat. So wird in **2d** die alkoholische OH-Gruppe nur noch durch eine Schulter erkennbar. Die Lösungsspektren von **3c** und **3d** besitzen eine einheitliche, symmetrische OH-Bande bei  $3200 \text{ cm}^{-1}$ . Dies spricht für eine gleichmäßige, starke Assoziation der fünf (bei **3c**) bzw. sechs (bei **3d**) phenolischen Hydroxygruppen mit der alkoholischen OH-Gruppe in der Molekel. Die Assoziation wird durch die größere Zahl der Phenolbausteine im Molekül begünstigt. Gleichzeitig

vermehren sich die Konformationen, die sich leicht ineinander umwandeln, wie das Singulett (s. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren) der Methylenprotonen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigt.

Tab. 2. Abhängigkeit der OH-Valenzgrundschwingungen der cyclischen Verbindungen **4a–c** und deren Ausgangsverbindungen vom Lösungszustand. KBr-Preßlinge: ca. 2 mg Verbindung/200 mg KBr. Lösungsmittel der Lösungsspektren: CCl<sub>4</sub>, *c* (Konz.) = 1 · 10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup> und *d* (Schichtdicke) = 2 mm; für **2d** und **3d** ist *c* = 5 · 10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> und *d* = 50 mm.  $\nu_{\max}$  = Absorptionsmaximum der Banden; ihre Formen: vb = sehr breit; b = breit; sh = Schulter; s = stark; m = mittel; w = schwach; sym = symmetrisch; unsym = unsymmetrisch

Verbin- dung	KBr-Preßlinge		CCl <sub>4</sub> -Lösungen	
	$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$	Form der Banden	$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$	Form der Banden
<b>2a</b>	3450 <sup>a)</sup>	vb, s, unsym	3470 <sup>a)</sup>	b, m, sym
	3250		3230	b, s, sym
<b>3a</b>	3250	vb, s, unsym	3370 <sup>a)</sup>	sh
			3230	b, s, sym
<b>4a</b>	3170	b, s, sym	3170	b, s, sym
<b>2b</b>	3450 <sup>a)</sup>	vb, s, unsym	3470 <sup>a)</sup>	b, m, sym
	3250		3230	b, s, sym
<b>3b</b>	3250	vb, s, unsym	3370 <sup>a)</sup>	sh
			3250	b, s, sym
<b>4b</b>	3170	b, s, sym	3150	b, s, sym
	3250	vb, s, unsym	3470 <sup>a)</sup>	b, w, sym
<b>2c</b>			3200	b, s, sym
<b>3c</b>	3300	vb, s, unsym	3200	b, s, sym
<b>4c</b>	3270	b, s, sym	3280	b, s, sym
<b>2d</b>	3300	vb, s, unsym	3470 <sup>a)</sup>	sh
			3200	b, s, sym
<b>3d</b>	3250	vb, s, unsym	3200	b, s, sym

<sup>a)</sup> Zwei Maxima.

Bei den cyclischen Verbindungen **4a–c** sind die größten Frequenzverschiebungen der Maxima der OH-Banden nach dem Langwelligen hin zu beobachten. Hieraus kann auf besonders begünstigte, innermolekulare Wasserstoffbrückenbindung der phenolischen OH-Gruppen geschlossen werden. Nimmt man die Huntersche Verbindung zu den Vierkernverbindungen **4a** und **4b** hinzu, so treten die Maxima im Bereich von 3150 bis 3175 cm<sup>-1</sup> auf. Weiterhin

liegen sie bei den einzelnen Verbindungen, unabhängig davon, ob vom KBr-Preßling oder von der Lösung erhalten (Tab. 2), sehr nahe beieinander, was eine von der Umgebung des Moleküls weitgehend unabhängige Wasserstoffbrücke anzeigt.

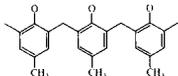
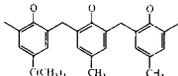
Das Maximum der OH-Schwingung der cyclischen Fünfkernverbindung **4c** dagegen hat die Wellenzahl  $3270\text{ cm}^{-1}$  (KBr-Preßling) bzw.  $3280\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ -Lösung). Danach sind in den tetrameren cyclischen Verbindungen **4a** und **4b** die Wasserstoffbrücken stärker als in der pentameren Ringverbindung **4c**. Dies läßt sich an Hand von Molekülmodellen aus Stuart/Briegleb'schen Atomkalotten bzw. Modellen nach Dreiding verstehen, wonach der Abstand benachbarter OH-Gruppen in den cyclischen Vierkernverbindungen kleiner ist als in der entsprechenden Fünfkernverbindung **4c**.

Kein Einfluß auf die OH-Grundvalenzschwingung wurde beobachtet, wenn in den Vierkernverbindungen Methyl- gegen *tert*-Butylgruppen ausgetauscht wurden (wie in **4a** und **b**). Hiermit übereinstimmend wurde schon vor längerer Zeit von Cairns und Eglinton<sup>6)</sup> für die tetramere Ringverbindung, in der alle Methylgruppen in *p*-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe gegen *tert*-Butylgruppen ausgetauscht sind, ein konzentrationsunabhängiges Maximum bei  $3200\text{ cm}^{-1}$  (in  $\text{CCl}_4$ -Lösung) festgestellt.

## 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Pseudorotation

Die  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren der cyclischen Verbindungen **4a-c** wurden bei 60 MHz (Lösungsmittel: Deuteriochloroform; Gerät: Varian A 60) im Temperaturbereich von 220 bis 313 K aufgenommen. Über etwa 320 K haben

Tab. 3. Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$  in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , innerer Standard: Tetramethylsilan) der cyclischen Verbindungen **4a-c**

Verbindung	Chemische Verschiebung $\delta$ in ppm					
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$			$\text{CH}_2$		
<b>4a</b>	1,24	2,18	2,15	3,84	6,84	7,41
<b>4b</b>	1,21	—	2,15	3,83	6,85	7,04
<b>4c</b>	—	2,22	—	3,76	6,97	—

<sup>a)</sup> Oberhalb etwa 320 K Singulett, unterhalb AB-Quartett.

die Signale der Methylenprotonen Singulettform, woraus bei diesen Temperaturen auf deren magnetische Äquivalenz zu schließen ist. Die zugeordneten chemischen Verschiebungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Erniedrigt man die Temperatur unter 320 K, so verbreitert sich das Signal für die Methylenprotonen, um bei Temperaturen gleich oder kleiner 258 K in ein AB-Quartett überzugehen, dessen Parameter in Tab. 4 aufgeführt sind.

Tab. 4. Parameter der AB-Quartette für die Methylenprotonen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) der cyclischen Verbindungen **4a–c** bei Temp. ≤ 258 K. Kopplungskonstanten *J*, Differenz der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta$  und Halbwertsbreiten der Linien *H*

Verbindung	Temp. in K	$\Delta\delta$ /Hz	<i>J</i> /Hz	<i>H</i> /Hz
<b>4a</b>	258	46,86	13,9	3,1
<b>4b</b>	250	46,86	13,8	3,1
<b>4c</b>	220	38,56	13,3	6,0

Wenn bei tieferer Temperatur ( $\leq 293$  K) alle phenolischen OH-Gruppen der cyclischen Verbindungen über Wasserstoffbrücken zu einem Ring verbunden sind (Abb. 4) – wie aus den IR-Spektren hervorgeht – dann besitzen die Ringverbindungen ihre höchste Symmetrie. Die Huntersche Verbindung gehört unter dieser Voraussetzung der Punktgruppe  $C_{4v}$ , **4a** und **b** der Punktgruppe  $C_s$  und **4c** der Punktgruppe  $C_{5v}$  an. Die bei Temperatursenkung beobachtete und bei Temperaturerhöhung reversible Umwandlung der Methylenprotonensignale von den Singulett- in die Quartettformen zeigt eine Umwandlung der Konformationen mit der höchsten Symmetrie über Formen mit minderer Symmetrie in jene mit der ursprünglichen Symmetrie an. Diese Pseudorotation<sup>3)</sup> kann für die Huntersche Verbindung durch die Symmetrien der sich umwandelnden Konformationen folgendermaßen beschrieben werden:  $C_{4v} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{4v}$  usf., für **4a** mit  $C_s \rightarrow C'_s \rightarrow C_s$  usf., für **4b** mit  $C_s \rightarrow C_1 \rightarrow C_s$  usf. und für **4c** mit  $C_{5v} \rightarrow C_s \rightarrow C_2 \rightarrow C_s \rightarrow C_{5v}$  usf., wobei für **4c**  $C_{5v}$  die Konformation mit dem Wasserstoffbrückenring,  $C_s$  die Envelope (Briefumschlag-) Konformation (für diese Symmetrie spricht auch die verhältnismäßig große Linienhalbwertsbreite von 6 Hz (Tab. 4)) und  $C_2$  die Halbsesselkonformation bedeuten. Bei der Pseudorotation oder Ringinversion werden fortwährend die axialen zu äquatorialen Methylenprotonen umgewandelt. Diese Pseudorotation wird bei tiefer Temperatur „eingefroren“, so daß beide Arten von Methylenprotonen durch ein AB-Quartett im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennbar werden.

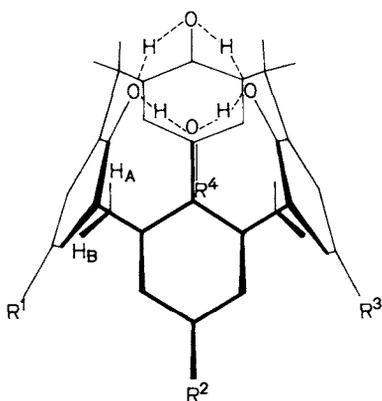


Abb. 4

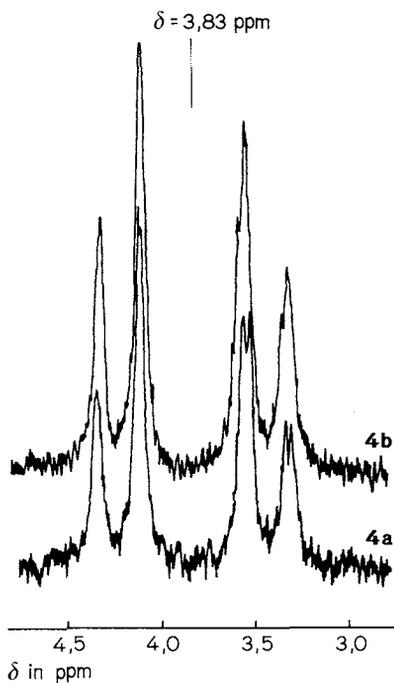


Abb. 5

Abb. 4. Die  $C_5$ -Konformationen der cyclischen Verbindungen **4a** ( $R^1 = C(CH_3)_3$  und  $R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$ ) und **4b** ( $R^1 = R^2 = C(CH_3)_3$  und  $R^3 = R^4 = CH_3$ ), in denen die intramolekularen cyclischen Wasserstoffbrücken ausgebildet sind (Modell nach Dreiding).  $H_A$  = axiales Proton.  $H_B$  = äquatoriales Proton

Abb. 5.  $^1H$ -NMR-Signal für die Methylenprotonen der Verbindungen **4a** und **4b** bei einer Temp.  $< 258$  K

Bei den Verbindungen **4a** und **b** lassen sich die Resonanzfrequenzen für die axialen und äquatorialen Methylenprotonen aus der Feinaufspaltung der Signale bei tiefer Temperatur zuordnen. Das Spektrum von **4a** zeigt im Hochfeldteil des AB-Signals eine Aufspaltung von 2,7 Hz mit dem Intensitätsverhältnis 1:1 (Abb. 5). Dies wird von den zwei äquatorialen Methylenprotonen am *tert*-butylsubstituierten Phenolkern verursacht, da sie am nächsten zu der *tert*-Butylgruppe stehen. Das Spektrum von **4b** hat entsprechend im Hochfeldteil des AB-Signals eine Schulter in etwa 3/4 Höhe der beiden Signalamplituden

(Abb. 5), da drei äquatoriale Methylenprotonen mit *tert*-Butylgruppen Wechselwirkung eingehen.

Die Ausbildung des AB-Spinsystems der Methylenprotonen wurde nun in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Aus der temperaturabhängigen Linienform läßt sich die Aufenthaltsdauer  $\tau$  der Methylenprotonen in äquatorialer oder axialer Stellung berechnen<sup>7)</sup>. Da es sich um den Zweilageneffekt mit Kopplung handelt, gibt es hierfür einen geschlossenen arithmetischen Ausdruck, der den  $\tau$ -Wert der Protonen in der Umgebung A oder B mit der Linienform des AB-Musters in Beziehung setzt<sup>8)</sup>. Es wird ausgegangen von der Kopplungskonstante  $J$ , der transversalen Relaxationszeit  $T_2$ , die aus der Linienbreite hervorgeht, der Differenz der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta$  und einer vorläufigen Lebensdauer  $\tau=1/k$ <sup>9)</sup>. Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  gibt die Energie an, die beim Konformationsübergang überwunden werden muß; ihre Größe sagt nur bedingt etwas über den Umwandlungsmechanismus aus. Die Aufenthaltsdauer  $\tau$  in einer Konformation bei gegebener Temperatur  $T$  steht mit  $\Delta G^\ddagger$  in folgender Beziehung:

$$\frac{1}{\tau} = k = (k' \cdot T/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$$

wobei  $k'$  = Boltzmannsche Konstante,  $k$  = Geschwindigkeitskonstante für die Umwandlung von axialen in äquatoriale Methylenprotonen,  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum und  $R$  = Gaskonstante.

Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G^\ddagger$  lassen sich Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und -entropie  $\Delta S^\ddagger$  für die Konformationsumwandlung berechnen.

Die Auswertung der Linienform erfolgte über die Tieffeldhälfte des AB-Signals mit jeweils 50 Datenpunkten in Schritten von 1 Hz vom Schwerpunkt aus gemessen. Die Integrale berechneter und experimenteller Signalkurven wurden nach Variation der Lebensdauer verglichen. Nachdem die Integrale innerhalb einer Abweichung von  $\pm 1\%$  übereinstimmten, wurde die Iteration abgebrochen. Eine Entartung der Integralwerte in bezug auf  $\tau$  wurde kontrolliert, indem die Anzahl der Maxima in der berechneten Signalkurve außerdem zur Variation der Größe  $\tau$  herangezogen wurde. In Tab. 5 sind die berechneten freien Aktivierungsenthalpien für eine Standardtemperatur zusammengestellt.

Aus den  $\Delta G^\ddagger$ -Werten geht für **4c** eine im Vergleich mit **4a** und **4b** eindeutig größere Beweglichkeit der Ringverbindung hervor. Hierzu trägt maßgeblich die verschiedene Festigkeit der Wasserstoffbrückenbindung bei. **4c** in der  $C_{5v}$ -

Konformation hat, gemessen am Dreidingschen Modell, einen O/O-Abstand von 3,4 Å, während er bei **4a** und **b** 2,6 Å beträgt, was eine festere Wasserstoffbrücke<sup>10)</sup> bedingt. Dieser Schluß wird durch die Frequenzwerte für die  $\nu_{\text{OH}}$

Tab. 5. Die für 253 K berechneten freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  und die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die Umwandlung von axialen in äquatoriale Methylenprotonen bei den cyclischen Verbindungen **4a-c**

Verbindung	$k/\text{Hz}$	$\Delta G^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$
<b>4a</b>	0,20	66,3
<b>4b</b>	0,159	65,4
<b>4c</b>	207	50,3

Valenzgrundschwingungen bestätigt (siehe 1. IR-Spektren). Die Aktivierungsenthalpien der Verbindungen **4a-c** betragen 99, 77 und 80 kJ/mol. Wegen des Fehlers von etwa  $\pm 10\%$  wurde auf die Angabe der Entropiewerte verzichtet.

### 3. Massenspektren

Die Massenspektren der cyclischen Verbindungen **4a-c** wurden sämtlich bei 170 °C unter Elektronenstoßionisation mit 18 eV Elektronenenergie aufgenommen, um die Ergebnisse vergleichbarer zu machen und um die relativen Intensitäten in Richtung Molekülion zu begünstigen. Die verhältnismäßig große Beständigkeit der Molekeln ist auffallend. Die Massenzahlen der gefundenen Ionen und ihre relativen Intensitäten sind in Tab. 6 zusammengefaßt, wobei Massenzahlen mit einer relativen Intensität unter 20% und jene mit weniger häufigen Isotopen weggelassen wurden. Der hohe Anteil an (M-1)-Ionen ist für Kresole charakteristisch<sup>11)</sup>. Die Abspaltung von Wasser aus **4a-c** deutet ebenfalls auf starke Wasserstoffbrückenbindungen hin. Während bei **4a** und **4b** der Verlust an Substituenten vorherrscht, zerfällt **4c** vorzüglich unter Abspaltung eines Grundbausteins.

Tab. 6. Massenzahlen ( $m/e$ ) und zugehörige relative Intensitäten (rel. Int.), bezogen auf die Basisintensität, der Ringverbindungen **4a–c**. Temp.: 170°C, Elektronenenergie: 18 eV. Gerät 711 Varian MAT mit Datensystem SS 100. Massenzahlen mit Intensitäten unter 20% und auf Isotopen beruhende Massenzahlen wurden weggelassen.  $M^+$  = Molekülion

<b>4a</b>		<b>4b</b>		<b>4c</b>		Zuordnung
$m/e$	rel. Int. in %	$m/e$	rel. Int. in %	$m/e$	rel. Int. in %	
522	83,5	564	74,4	600	36,5	$M^+$
521	100,0	563	100,0	599	76,2	$(M-H)^+$
507	60,6	549	39,7	585	—	$(M-CH_3)^+$
504	72,3	546	32,4	582	42,8	$(M-H_2O)^+$
489	45,5	531	23,8	567	—	$(M-(CH_3+H_2O))^+$
466	87,1	508	88,9	544	—	$(M-C_4H_8)^+$
448	76,0	490	30,5	526	—	$(M-74)^+$
408	—	450	95,3	486	—	$(M-(tert\text{-Butyl})_2)^+$
402	—	442	—	480	100,0	$(M\text{-Baustein}^{a)})^+$

<sup>a)</sup> Baustein = 2-Hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen mit rel. mol. Masse 120,2; rel. mol. Masse der Hunterschen Vierringverbindung  $C_{32}H_{32}O_4 = 480,6$ .

### Ergebnis

Der von *Hayes* und *Hunter*<sup>12)</sup> mitgeteilte Syntheseweg für das Cyclo{tetraakis[(2-hydroxy-5-methyl-1,2-phenylen)methylen]} ist auch brauchbar, um Verbindungen darzustellen, in denen die Methyl- gegen *tert*-Butylgruppen ausgetauscht sind. **4a** hat eine *tert*-Butylgruppe pro Molekel, während **4b** zwei *tert*-Butylgruppen an zwei benachbarten Phenolresten im Molekül besitzt. Der Weg ist auch gangbar, um pentamere Verbindungen wie **4c** zu gewinnen. In den IR-Spektren der cyclischen Verbindungen fehlen Banden für freie, nicht assoziierte phenolische Hydroxygruppen. Dagegen verweisen Form und Lage der Banden sowie das Verhalten bei Verdünnung auf starke Wasserstoffbrückenbildung. Die Analyse der Banden macht es sehr wahrscheinlich, daß die phenolischen OH-Gruppen einen intramolekularen Wasserstoffbrückenring bilden können wobei die pentamere Ringverbindung (**4c**) schwächere Wasserstoffbrücken ausbildet als die tetrameren Cyclen **4a** und **b**. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren geht hervor, daß bei den drei cyclischen Verbindungen **4a–c** eine

Pseudorotation auftritt, wie aus dem umkehrbaren Übergang der Singulettform in die Quartett-(AB-Signal-)form der Methylenprotonensignale unterhalb einer Grenztemperatur zu entnehmen ist. Die Massenspektren von **4a** und **b** sind charakteristisch für beständige aromatische Verbindungen. Eine wahrscheinliche Ringverengung von **4c** zeigt sein Massenspektrum an, in dem das Bruchstück mit der Massenzahl 480 als Basispeak die rel. mol. Masse der Hunterschen tetrameren Verbindung hat.

### Experimenteller Teil

#### Darstellung der Verbindungen 1–3

Die Darstellung der bisher unbekanntenen Ausgangsverbindungen 6-(3-Brom-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-6'-(2-hydroxy-5-*tert*-butylbenzyl)-4,4'-dimethyl-2,2'-methylen-diphenol (**1a**), 6-(3-Brom-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-6'-(2-hydroxy-5-*tert*-butylbenzyl)-4-methyl-4'-*tert*-butyl-2,2'-methylen-diphenol (**1b**) und  $\alpha$ -(2-Hydroxy-5-methylbenzyl)- $\omega$ -(3-brom-2-hydroxy-5-methylphenyl)-tris[2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylen] (**1c**) wird an anderer Stelle beschrieben.

Darstellung von 6-(3-Brom-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-6'-(2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-*tert*-butylbenzyl)-4,4'-dimethyl-2,2'-methylen-diphenol (**2a**), 6-(3-Brom-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-6'-(2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-*tert*-butylbenzyl)-4-methyl-4'-*tert*-butyl-2,2'-methylen-diphenol (**2b**) und  $\alpha$ -(2-Hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzyl)- $\omega$ -(3-brom-2-hydroxy-5-methylphenyl)tris[2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylen] (**2c**) (die Darstellung von **2d** wird an anderer Stelle beschrieben<sup>4)</sup>).

0,02 mol **1a**, **1b** oder **1c** werden in eine eisgekühlte Mischung aus 15 cm<sup>3</sup> Wasser, 1,1facher stöchiometrischer Menge Ätznatron (bezogen auf die Anzahl phenolischer OH-Gruppen pro Molekel) und 30 cm<sup>3</sup> Methanol eingetragen, die sich in einem verschließbaren Erlenmeyerkolben befindet. Zu den gelben Lösungen werden 50 cm<sup>3</sup> 40proz. Formaldehydlösung zugefügt, danach wird mit Petroläther (Sdp 70 bis 110 °C) überschichtet, um eine Oxidation zurückzudrängen, und der verschlossene Kolben in ein Wasserbad gestellt, dessen Temp. 40 °C beträgt. Nach 24 bis 30 h werden die Reaktionsmischungen unter Eiskühlung und Rühren in verd. Schwefelsäure eingetroppt. Der ausgefallene, abgesaugte, säurefrei gewaschene und gut getrocknete Phenolalkohol **2a** wird mehrmalig aus Chloroform/Petroläther (Sdp 70 bis 110 °C) umkristallisiert, während **2b** und **2c** ohne umzukristallisieren sofort hydrierend enthalogeniert werden. Ausb. von **2a**: 93% (roh) und von **2b**: 93% (roh). Ausb. von **2c**: 94% (roh) und 78% (dünn-schichtchromatographisch rein).

Darstellung von 6-(2-Hydroxy-5-methylbenzyl)-6'-(2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-*tert*-butylbenzyl)-4,4'-dimethyl-2,2'-methylen-diphenol (**3a**), 6-(2-Hydroxy-5-methylbenzyl)-6'-(2-hydroxy-3-hydroxymethyl-5-*tert*-butylbenzyl)-4-methyl-4'-*tert*-butyl-2,2'-methylen-diphenol (**3b**),  $\alpha$ -(2-Hydroxy-3-hydroxymethyl-5-methylbenzyl)- $\omega$ -(2-hydroxy-5-methylphenyl)tris{bzw. tetrakis} (2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylen], (**3c** bzw. **3d**).

*Darstellung einiger oligomerer Cyclo{oligo[(2-hydroxy-1,3-phenylen)methylen]}<sub>n</sub>*

*Hydrierende Enthaloxygenierung*<sup>13)</sup>

0,01 mol **2(a–c)** wurden in Methanol/Dioxan gelöst, mit einem geringen Überschuß die zum Brom stöchiometrische Menge Kaliumhydroxid zugegeben und bei Raumtemp. sowie Atmosphärendruck mit Wasserstoff/Raney-Nickel hydrierend enthaloxygeniert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wurden die Lösungen vom Katalysator getrennt und die Filtrate in stark verd., eiskalte Schwefelsäure eingetropft. Die ausgefallenen Alkohole wurden abgesaugt, sorgfältig säurefrei gewaschen und getrocknet. Die Proben auf Halogen nach Beilstein und nach Lassaigne waren negativ. Mehrmaliges Umkristallisieren von **3a** und **b** aus Toluol/Petroläther (Sdp 70 bis 110 °C) sowie von **3c** und **3d** aus Chloroform/Petroläther (Sdp 70 bis 110 °C) gaben dünnstschichtchromatographisch reine Verbindungen. Reinausbeuten: **3a**: 77%, **3b**: 68%, **3c**: 78% und **3d**: 75%.

*Darstellung der Ringverbindungen 4a–c*

Darstellung von Cyclo{tris[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylen]-(2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-phenylen)methylen} (**4a**), Cyclo{bis[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylen]bis[(2-hydroxy-5-*tert*-butyl-1,3-phenylen)methylen]} (**4b**) und Cyclo{pentakis[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylen)methylen]} (**4c**).

4 mmol **3a** (**3b** oder **3c**) wurden 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 durch Pyrogalllösung geleiteten Stickstoff gespült und alle 5 h tropfenweise 5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zugesetzt. Nach der Reaktion wurde 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 (Merck, Darmstadt), Chloroform] wurden die an der Front laufenden Produkte abgetrennt. Nach abdest. des Elutionsmittels wurden **4a** und **b** aus Eisessig/Wasser (1:1, Vol.) und **4c** aus Toluol/Petroläther (Sdp 70 bis 110 °C) umkristallisiert. Reinausb.: **4a**: 52%, **4b**: 62% und **4c**: 58%.

Wir danken der *Degussa* (Frankfurt-Main), Herrn Prof. Dr. *P. Pickhart* und dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – für vielfache Förderung unserer Versuche.

<sup>1)</sup> H. Kämmerer, G. Happel, F. Caesar, *Makromol. Chem.* **162**, 179 (1972); die dort angegebene Literatur für derartige cyclische Verbindungen ist wie folgt zu ergänzen: B. T. Hayes, R. F. Hunter, *Chem. Ind. (London)* **1956**, 193; R. F. Hunter, C. Turner, *Chem. Ind. (London)* **1957**, 72

<sup>2)</sup> F. A. Bovey, „Polymer Conformation and Configuration“, Academic Press, New York–London 1969, p. 7 f.

- <sup>3)</sup> Man vergleiche z. B. mit der Pseudorotation von *cis*- und *trans*-2,5-Dimethoxytetrahydrofuran: D. Gagnaire, Ph. Vottero, Bull. Soc. Chim. France **1972**, 873 und die dort angeführte Literatur
- <sup>4)</sup> Eine verbesserte Hydroxymethylierung molekular einheitlicher Oligo[(2-hydroxy-5-methyl oder *tert*-butyl-1,3-phenylen)methylen]<sub>n</sub>, G. Happel, H. Kämmerer, Veröffentlichung in Vorbereitung
- <sup>5)</sup> R. F. Goddu, Anal. Chem. **30**, 2009 (1958)
- <sup>6)</sup> T. Cairns, G. Eglinton, Nature (London) **196**, 535 (1962)
- <sup>7)</sup> D. A. Kleier, G. Binsch, J. Magn. Res. **3**, 146 (1970)
- <sup>8)</sup> J. Heidberg, J. A. Weil, G. A. Janusonis, J. K. Anderson, J. Chem. Phys. **41**, 1033 (1964)
- <sup>9)</sup> I. O. Sutherland, „Annual Reports of NMR Spectroscopy“, Academic Press, New York 1972, Vol. 4, S. 91
- <sup>10)</sup> L. P. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2492 (1952)
- <sup>11)</sup> T. Aczel, H. E. Lumpkin, Anal. Chem. **32**, 1819 (1960)
- <sup>12)</sup> B. T. Hayes, R. F. Hunter, J. Appl. Chem. **8**, 743 (1958)
- <sup>13)</sup> H. Kämmerer, M. Großmann, Chem. Ber. **86**, 1492 (1953)