



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 479 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 39/12
C 07 C 37/20

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 320 056 4	(22)	23.09.88	(44)	28.02.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE
(72)	Noll, Bernd, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Weinelt, Frank, Dipl.-Chem.; Weinelt, Herbert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hauptmann, Siegfried, Prof. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Mann, Gerhard, Prof. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Ehrhardt, Dieter, Dipl.-Chem.; Mertens, Wilfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE
(73)	Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; VEB Gummiwerke „Thüringen“, Eisenacher Landstraße 70, O - 5812 Waltershausen; Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie, Talstraße 35, O - 7010 Leipzig, DE
(74)	siehe (71)

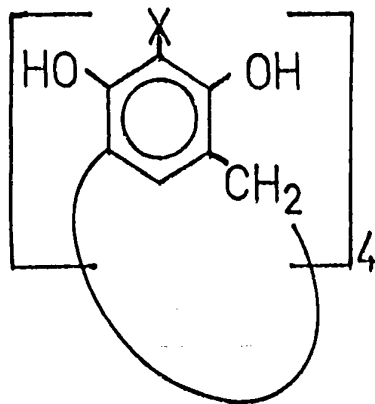
(54)	Verfahren zur Herstellung von Pentacyclo[19.3.1.1 ^{3,7} .1 ^{9,13} .1 ^{15,19}]octacosa-1(25),3,5,7(26),9,11,13(27),15,17,19(28),21,23-dodecaenen
------	---

(55) Pentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacosa-1(25),3,5,7(26),9,11,13(27),15,17,19(28),21,23-dodecaene; Verfahren zur Herstellung; Calix[4]arenpolyole; saure Kondensation von 1,3-Dihydroxybenzenen und Formaldehyd

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacosa-1(25),3,5,7(26),9,11,13(27),15,17,19(28),21,23-dodecaenen aus in 2-Stellung durch OH- oder CH₃-Gruppen substituierten 1,3-Dihydroxybenzenen und Formaldehyd in wäßrig-saurer Lösung; der als Formalinlösung zugeführte Formaldehyd wird hierbei im Unterschuß gegenüber dem mehrwertigen Phenol eingesetzt.

Patentanspruch:

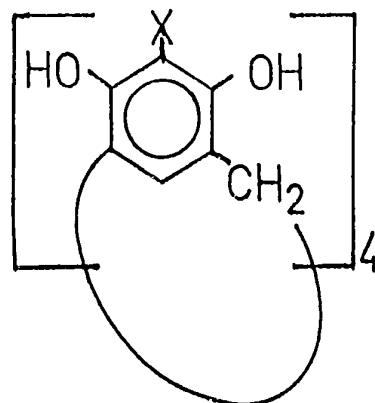
Verfahren zur Herstellung von Pentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]-octacosan-1(25),3,5,7(26),9,11,13(27),15,17,19(28),21,23-dodecaenen der allgemeinen Formel



in der X = CH₃ oder OH bedeutet, **gekennzeichnet dadurch**, daß man in 2-Stellung durch OH- oder CH₃-Gruppen, substituierte 1,3-Dihydroxybenzene in wäßrig-saurer Lösung bei Raumtemperatur mit Formaldehyd umsetzt, wobei das Masseverhältnis zwischen dem eingesetzten Phenol und Formaldehyd (als Formalinlösung) 4:3 beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von makrocyclischen Körpern der allgemeinen Formel



in der

X = OH oder CH₃

bedeutet; derartige Verbindungen können Verwendung als Hilfsmittel für Polymerwerkstoffe finden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der Literatur wird die Auffassung vertreten, daß man auf dem Wege der sauren Kondensation aus Formaldehyd und mehrwertigen Phenolen keine polycyclischen Systeme der oben aufgeführten Formel synthetisieren kann. Bekannt gewordene Reaktionen dieser Art führen bisher immer zu vernetzten Phenol-Formaldehyd-Harzen.

Auch die alkalische Kondensation von mehrwertigen Phenolen mit Formaldehyd ergibt harzartige Produkte; lediglich beim Einsatz von p-alkylierten Phenolen erhält man unter speziellen Bedingungen vergleichbare makrocyclische Strukturen. (Topics in Current Chemistry, 123 [1964], 1)

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren, das es ermöglicht, aus Formaldehyd und mehrwertigen Phenolen Calix[4]arenpolyole definierter Struktur in guten Ausbeuten herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, in technisch einfacher und leicht zu beherrschender Weise Pentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]-octacosa-1(25),3,5,7(26),9,11,13(27),15,17,19(28),21,23-dodecaene herzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man in 2-Stellung durch OH- oder CH₃-Gruppen substituierte 1,3-Dihydroxybenzene in wäßrig saurer Lösung bei Raumtemperatur mit Formaldehyd umsetzt, wobei das Masseverhältnis zwischen dem eingesetzten Phenol und Formaldehyd (als Formalinlösung) 4:3 beträgt.

Ausführungsbeispiele

Die Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern.

Beispiel 1

Herstellung von Pentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]-octacosa-1(25),3,5,7(26),9,11,13(27),15,17,19(28),21,23-dodecaen-4,5,6,10,11,12,16,17,18,22,23,24-dodecol

6,3g Pyrogallol werden in 80 ml Wasser gelöst und 1,12g Formaldehyd (als 30%ige Lösung) hinzugefügt. Man gibt unter Rühren 20ml konzentrierte Salzsäure zu und läßt die Reaktionslösung 1 Stunde bei Raumtemperatur stehen. Das ausfallende Produkt wird abgesaugt und säurefrei gewaschen.

Ausbeute: 3,5g (= 67,5% der Theorie, bezogen auf CH₂O)

Die Charakterisierung der neuen Verbindung erfolgte durch die Überführung in das Dodecaacetat und in das Dodecabutytrat:

a) Dodecaacetat des Pentacyclus

Fp: 155–158°C

EA: C₅₂H₄₈O₂₄

(1056,95g/mol)

Ber.: C 59,09 H 4,58

Gef.: C 58,91 H 4,67

¹H-NMR (Aceton-d₆)

6,93ppm s (1H) 3,71ppm s (2H)

2,18ppm s (3H)

b) Dodecabutytrat

Fp: 138–140°C

EA: C₇₆H₉₆O₂₄

(1393,60g/mol)

Ber.: C 65,50 H 6,94

Gef.: C 65,55 H 7,06

¹H-NMR (Aceton-d₆)

6,87ppm s (1H) 3,66ppm s (2H)

2,36–2,47ppm s (6H) 1,51–1,69ppm m (6H)

0,73–1,01ppm m (9H)

Beispiel 2

Herstellung von 2,5,8,11,14,17,20,23-Octomethyl-pentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]-octacosa-1(25),3,5,7(26),9,11,13(27),15,17,19(28),21,23-dodecaen-4,6,10,12,16,18,22,24-octol

Man verfährt analog Beispiel 1; anstelle von Pyrogallol werden 6,2g 2-Methylresocinol eingesetzt.

Es werden 3,3g (= 65% der Theorie, bezogen auf CH₂O) des Calix[4]arenpolyols erhalten.