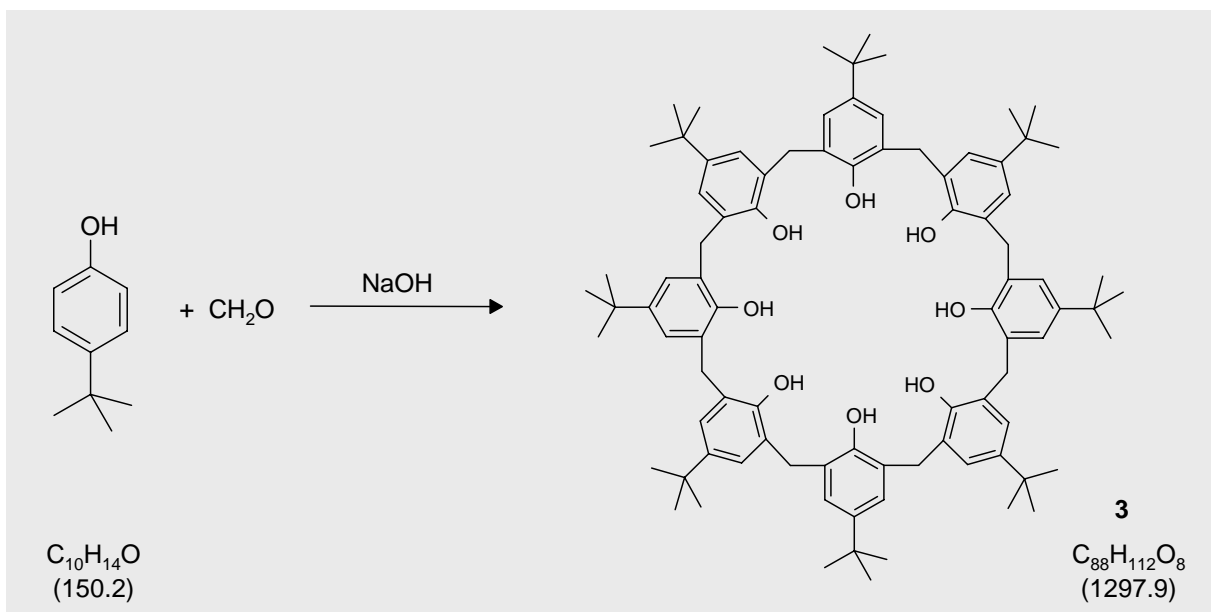


### 7.3.3 *ortho*-Hydroxymethylierung von 4-*tert*-Butylphenol mit Formaldehyd zu 4-*tert*-Butyl-calix[8]aren (**3**)



**Arbeitsmethoden:** Azeotrope Abdestillation von Reaktionswasser

#### Chemikalien

4-*tert*-Butylphenol

Schmp. 95–98 °C.

Paraformaldehyd

Schmp. 120–170 °C, Dampfdruck bei 20 °C: 2 hPa. **Cancerogen.**

Xylol (Isomerenmischung)

Sdp. 137–143 °C,  $d = 0.86$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 10 hPa.

Essigsäureethylester

Sdp. 77 °C, Dampfdruck 97 hPa/20°C.

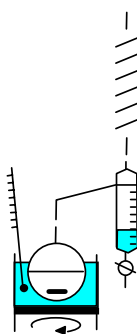
Eisessig

Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C,  $d = 1.05$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 15.4 hPa.

Verursacht **schwere Verätzungen.**

Aceton

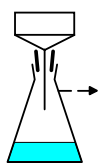
Sdp. 56 °C,  $d = 0.79$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 233 hPa.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einer Apparatur aus einem 250 ml-Rundkolben mit Magnetrührstab, Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 33.3 mmol (5.00 g,) 4-*tert*-Butylphenol, 57.5 mmol (1.72 g) Paraformaldehyd, 0.5 ml 2 m Natronlauge in 40 ml Xylol vorgelegt und unter Rühren 4 h am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Abgeschiedenes Wasser → **E**<sub>1</sub>).



#### Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene farblose Produkt auf einem Büchnertrichter abgesaugt und nacheinander mit 10 ml Essigsäureethylester, 10 ml Eisessig, 30 ml Wasser und 10 ml Aceton gewaschen (→ **E**<sub>2</sub>) und im Vakuumexsikkator über Silicagel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Eine weitere Reinigung ist nur durch Umkristallisation aus Chloroform möglich, wegen der hohen Toxizität von  $\text{CHCl}_3$  wird hier darauf verzichtet. Ausbeute an **3**: 50–60%, Schmp. > 400 °C.

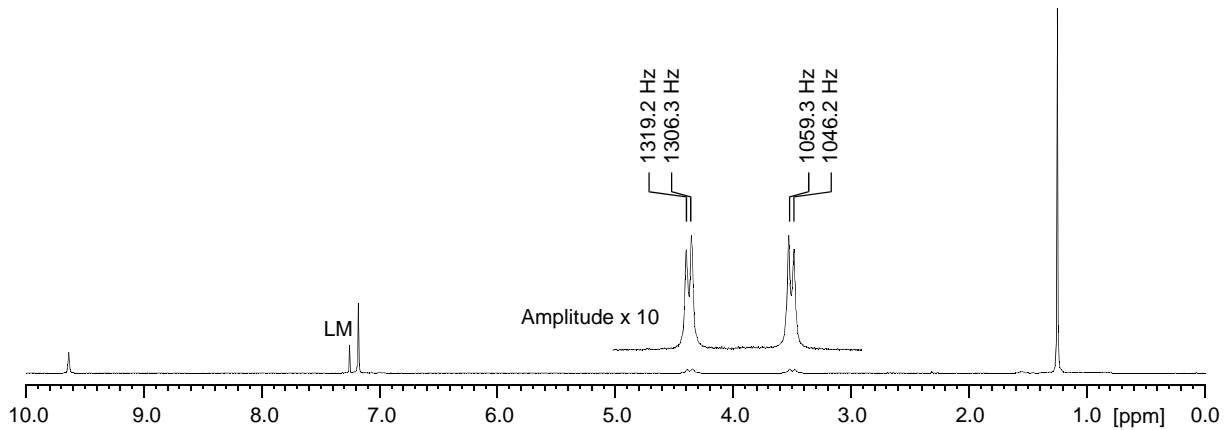
**Hinweise zur Entsorgung (E)**

**E<sub>1</sub>:** Abgeschiedenes Wasser → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).

**E<sub>2</sub>:** Gemisch der eingesetzten Solventien mit Wasser → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).

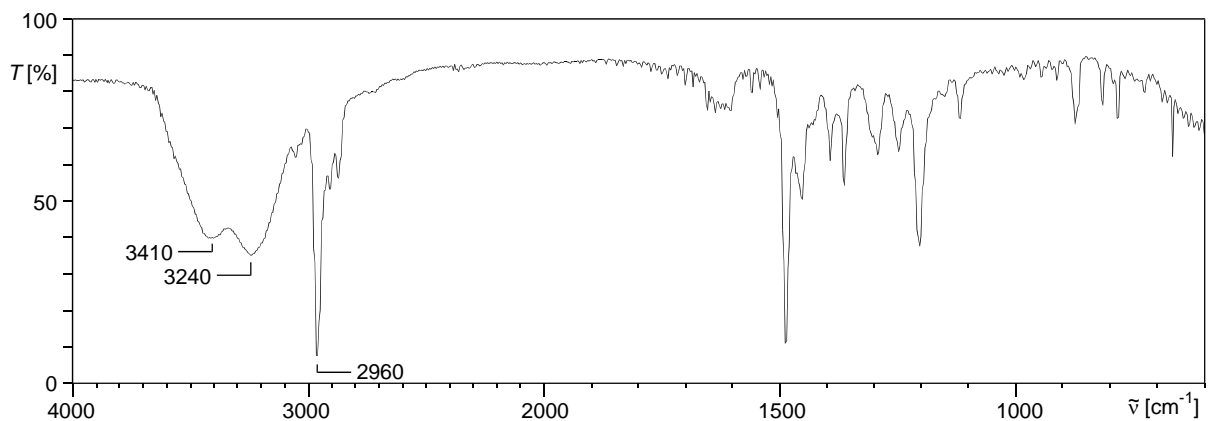
**Auswertung des Versuchs**

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **3** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.26 (72 H), 3.51 (8 H), 4.38 (8 H), 7.19 (16 H), 9.64 (8 H).

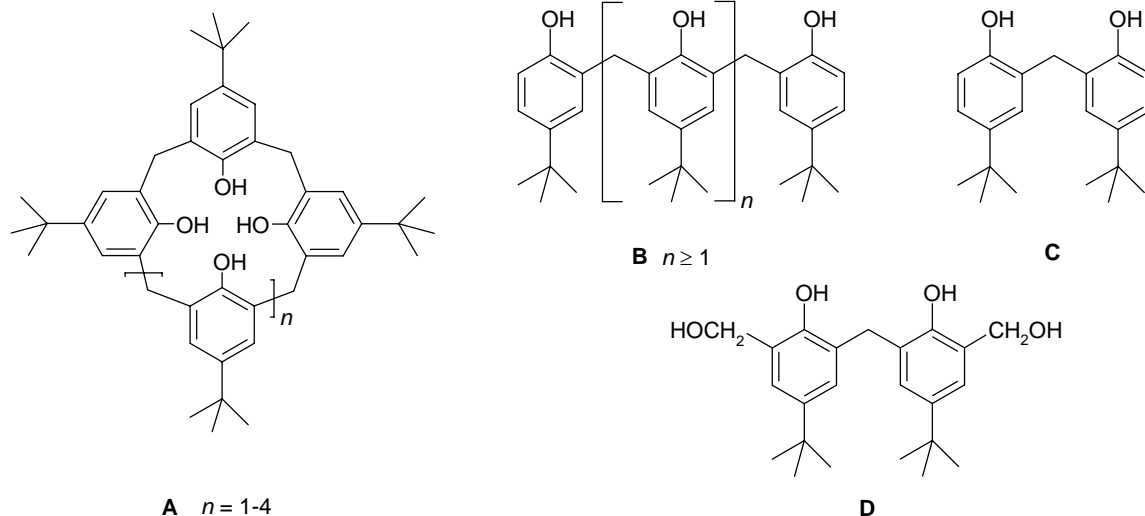


Das **<sup>13</sup>C-NMR Spektrum** von **3** ist wegen des Vorliegens mehrerer Konformere für eine einfache Auswertung nicht geeignet.

**IR-Spektrum** von **3** (KBr):



- \* Formulieren Sie den zu **3** führenden Reaktionsmechanismus.
- \* Versuchen Sie mit Hilfe von Molekülmodellen eine Aussage über die Geometrie von **3**.
- \* Welche Funktion haben die Substituenten in 4-Stellung?

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**

- \* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen?
- \* In welchem Zusammenhang stehen **B**, **C** und **D** mit den Calixarenen?
- \* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Literatur auf der dieser Versuch beruht: [1]. Durch Variation der Reaktionsbedingungen lassen sich auch *p*-tert-Butyl-calix[6]aren<sup>[2]</sup> und *p*-tert-Butyl-calix[4]aren<sup>[3]</sup> darstellen.

- [1] J.H. Munch, C.D. Gutsche in *Organic Syntheses Coll. Vol. 8* (Hrsg. J.P. Freeman), J. Wiley & Sons, New York, **1993**, S. 80–81; C.D.Gutsche, B. Dhawan, K.H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3782–3792.
- [2] C.D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart in *Organic Syntheses Coll. Vol. 8* (Hrsg. J.P. Freeman), J. Wiley & Sons, New York, **1993**, S. 77–79.
- [3] C.D. Gutsche, M. Iqbal in *Organic Syntheses Coll. Vol. 8* (Hrsg. J.P. Freeman), J. Wiley & Sons, New York, **1993**, S. 75–77.