

# Kinetische Untersuchungen der Dimerisierung von Cyclopentadien.

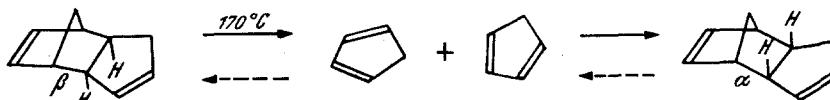
Von

**H. Schmid, F. Kubassa und R. Herdy.**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 6. Jän. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jän. 1948.)

Zwischen monomerem Cyclopentadien und stereoisomerem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dicyclopentadien bestehen die Gleichgewichte:<sup>1</sup>



Die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes, das bei Zimmertemperatur weitgehend auf Seite des  $\alpha$ -Dicyclopentadiens liegt, wurde von verschiedenen Autoren gemessen. Es wurde die Kinetik der Reaktion in der Gasphase,<sup>2</sup> in den Lösungsmitteln Tetrachlorkohlenstoff,<sup>3</sup> Benzol,<sup>4</sup> Paraffin,<sup>5</sup> Tetrahydronaphthalin<sup>6</sup> und in flüssiger Phase<sup>7</sup> unter-

<sup>1</sup> K. Alder und G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **504**, 216 (1933).

<sup>2</sup> G. B. Kistiakowsky und W. H. Mears, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1060 (1936); Geo R. Schultze, Öl, Kohle, Erdöl, Teer **14**, 113 (1938); G. A. Benford und A. Wassermann, J. chem. Soc. London **1939**, 362; E. Baur und St. Frater, Helv. chim. Acta **24**, 768 (1941).

<sup>3</sup> D. L. Hammick und D. Langrish, J. chem. Soc. London **1937**, 797; G. A. Benford, H. Kaufmann, B. S. Khambata und A. Wassermann, J. chem. Soc. London **1939**, 381.

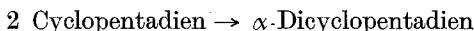
<sup>4</sup> A. Wassermann, J. chem. Soc. London **1936**, 1028.

<sup>5</sup> B. S. Khambata und A. Wassermann, J. chem. Soc. London **1939**, 371.

<sup>6</sup> G. B. Kistiakowsky und W. H. Mears, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1060 (1936); J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky und W. H. Mears, J. chem. Physics **5**, 682 (1937).

<sup>7</sup> H. Stobbe und F. Reuss, Liebigs Ann. Chem. **391**, 151 (1912); E. G. V. Barrett und L. J. Burrage, J. Phys. Chem. **37**, 1029 (1933); A. P. Terentieff und Solochin, Sintet. Kauchuk **5**, 9 (1933); G. B. Kistiakowsky und W. H. Mears, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1060 (1936); G. A. Benford, H. Kaufmann, B. S. Khambata und A. Wassermann, J. chem. Soc. London **1939**, 381.

sucht. Sowohl in der Gasphase als auch in den verschiedenen Lösungsmitteln erweist sich die Dimerisierungsreaktion als bimolekulare, der Zerfall des  $\alpha$ -Dicyclopentadiens als monomolekulare Reaktion.<sup>8</sup> Die Geschwindigkeitskoeffizienten sowohl für die Gasphase als auch für die Lösungsmitteln sind in der gleichen Größenordnung.<sup>9</sup> Für die Dimerisierung des Cyclopentadiens in flüssiger Phase ergibt sich keine Konstanz des bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten. *J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky* und *W. H. Mears* führen den stetigen Anstieg des bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten darauf zurück, daß sich nicht nur Dicyclopentadien, sondern auch polymeres Cyclopentadien bildet, das bei der Verfolgung der Dimerisierung mit Hilfe der refraktometrischen Meßmethode störend in Erscheinung tritt. Diese Erklärung steht nach *G. A. Benford, H. Kaufmann, B. S. Khambata* und *A. Wassermann* in Widerspruch mit der Erfahrung, wonach unter 100° C ausschließlich die Stöchiometrie:



gefunden wurde. Sie sind der Ansicht, daß der monotone Anstieg des Geschwindigkeitskoeffizienten der bimolekularen Reaktion auf die Umwandlung des Mediums Cyclopentadien in  $\alpha$ -Dicyclopentadien zurückzuführen ist.

Vorliegende Arbeit hat die Kinetik der Reaktion in den Medien Toluol und  $\alpha$ -Dicyclopentadien und in reiner flüssiger Phase zum Gegenstande und erbringt den Beweis, daß die Erklärung von *G. A. Benford, H. Kaufmann, B. S. Khambata* und *A. Wassermann* zu Recht besteht, daß also die Dimerisierung des Cyclopentadiens auch in reiner flüssiger Phase eine bimolekulare Reaktion ist, die durch den Mediumeinfluß des sich ständig anreichernden Dicyclopentadiens beschleunigt wird.

Reinstes Cyclopentadien wurde aus dem käuflichen Dicyclopentadien durch Kracken bei 170° C und Atmosphärendruck gewonnen<sup>10</sup> und in einem Schliffgefäß, das mit Kohlensäureschnee auf — 78° C gekühlt wurde, aufgefangen und aufbewahrt. Vor seiner Verwendung wurde es im Vakuum destilliert und bei — 78° C durch einen Glassintertiegel filtriert. In Übereinstimmung mit den bisherigen Literaturangaben<sup>11</sup> wurde als Brechungsindex bei 16,3° C 1,4456 und bei 18,6° C 1,4443 gefunden. Die dynamische Viskosität ist bei 12° C 0,3585 C. Poise, die kinematische Viskosität bei der gleichen Temperatur 0,4438 C. Stocks. Die Dichte wurde ebenfalls den von *K. Auwers* und *F. Eisenlohr* angegebenen Werten entsprechend gefunden: bei 10,0° C . . . . . 0,8106, bei 20,0° C . . . . . 0,8005.

<sup>8</sup> *Geo R. Schultze*, I. c.; *J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky, W. H. Mears*, I. c.; *B. S. Khambata* und *A. Wassermann*, *J. chem. Soc. London* **1939**, 375.

<sup>9</sup> Vgl. *E. A. Moelwyn-Hughes*, *The kinetics of reactions in solution*. Oxford. Clarendon Press.

<sup>10</sup> *Geo R. Schultze*, I. c.

<sup>11</sup> *G. Krämer* und *A. Spilker*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **29**, 558 (1896); *K. Auwers* und *F. Eisenlohr*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **43**, 806 (1910).

Reinstes Dicyclopentadien wurde durch Dimerisierung des gereinigten Cyclopentadiens in reinstem Stickstoff<sup>12</sup> bei Zimmertemperatur während dreier Wochen und nachträgliche Vakuumdestillation gewonnen. Auch durch fraktionierte Kristallisation des durch Vakuumdestillation vorgereinigten technischen Dicyclopentadiens unter gleichzeitigem Durchleiten reinsten Stickstoffs wurde reinstes Dicyclopentadien erhalten. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise gewonnenen Produktes betrug 32,7° C. Das nach diesem Verfahren erhaltene Dicyclopentadien wurde in reinster Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

### 1. Dimerisierung des Cyclopentadiens in Toluol.

Zum Unterschied von den bisherigen Untersuchungsmethoden, die bei der Dimerisierungsreaktion des Cyclopentadiens angewendet wurden, geschah die zeitliche Verfolgung der Reaktion durch Viskositätsmessungen. Die Viskosität wurde mit Hilfe des *Ubbelohde*-Viskosimeters mit hängendem Kugelniveau, Kapillare I bei 12° C bestimmt. Inwieweit die Ausflußzeit mit der Zusammensetzung der Mono-Dicyclopentadien-Toluolmischungen variiert, zeigen die als Beispiele angeführten Tabellen.

Gewichtsprozente des gelösten		Mole pro Liter		Sekunden
Cyclopentadien	Dicyclopentadien	Cyclopentadien	Dicyclopentadien	Ausflußzeit
100	0	2,00	0	71,3
83,8	16,2	1,67	0,17	73,3
67,4	32,6	1,33	0,34	75,8
50,8	49,2	1,00	0,52	78,5
34,0	66,0	0,67	0,69	81,2
17,1	82,9	0,33	0,86	84,0
0	100	0	1,03	87,1
100	0	4,00	0	66,1
84,3	15,7	3,33	0,36	70,4
68,3	31,7	2,67	0,72	75,0
51,9	48,1	2,00	1,08	80,5
35,0	65,0	1,33	1,44	87,0
18,0	82,0	0,67	1,80	94,4
0	100	0	2,16	102,6
100	0	6,00	0	61,6
84,7	15,3	5,00	0,55	67,8
68,9	31,1	4,00	1,11	75,0
52,5	47,5	3,00	1,66	83,5
35,6	64,4	2,00	2,21	95,0
18,0	82,0	1,00	2,76	109,0
0	100	0	3,32	127,3

<sup>12</sup> Gereinigt nach F. R. Meyer und G. Ronge, Z. angew. Chem. 52, 637 (1939).

Der Ablauf der Reaktion wurde bei 25° C untersucht. Zur Reaktionsstoppung genügt die Abkühlung des Substrats auf 12° C. Bei dieser Temperatur ist der Umsatz bereits so langsam, daß während vier bis fünf aufeinanderfolgenden Messungen keine Änderung der Ausflußzeit aus dem Viskosimeter zu beobachten ist. Als Reaktionsgefäße dienten Waschflaschen, die mit Hähnen versehen waren. Zu Beginn des Umsatzes wurde durch die Reaktionsflüssigkeit Stickstoff<sup>12</sup> durchgeleitet. Zu bestimmten Zeiten wurden dem Reaktionsgefäß Proben durch Einpressen von Stickstoff entnommen und deren Viskosität bestimmt. Mit Hilfe der Eichmessungen kann die jeweils ermittelte Viskosität der Reaktionslösung in den entsprechenden Gehalt an Mono- und Dicyclopentadien umgerechnet werden. Wie nachstehende Tabellen zeigen, sind die Geschwindigkeitskoeffizienten jedes Versuches befriedigend konstant. Der Geschwindigkeitskoeffizient der 6 litermolaren Lösung ist wohl merklich kleiner wie der der zwei- und 4 litermolaren Lösung, doch ist eine 6 literolare Lösung bereits eine hochkonzentrierte Lösung von Cyclopentadien, nachdem reines Cyclopentadien 12 Mole pro Liter enthält.

Zeit t-Stunden	Vorhandenes Cyclopentadien y Mole pro Liter	$\frac{k \cdot 10^3}{t} = \frac{10^3}{t} \left( \frac{1}{y} - \frac{1}{y_0} \right)$
0	2 ( $y_0$ )	
17	1,76	4,0
40	1,52	4,0
63,5	1,33	4,0
92	1,17	3,9
161	0,88	4,0

$$25^\circ \text{ C} \dots \dots \dots k = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ Stunden}^{-1}$$

$$\dots \dots \dots = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ Min}^{-1}$$

Zeit t-Stunden	Vorhandenes Cyclopentadien y Mole pro Liter	$\frac{k \cdot 10^3}{t} = \frac{10^3}{t} \left( \frac{1}{y} - \frac{1}{y_0} \right)$
0	4,00 ( $y_0$ )	
15,5	3,22	3,9
40,13	2,56	3,6
69	1,96	3,8
136	1,38	3,5
184	1,11	3,6

$$25^\circ \text{ C} \dots \dots \dots k = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ Stunden}^{-1}$$

$$\dots \dots \dots = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ Min}^{-1}$$

Zeit t-Stunden	Vorhandenes Cyclopentadien y Mole pro Liter	$\frac{k \cdot 10^3}{t} =$ $= \frac{10^3}{t} \left( \frac{1}{y} - \frac{1}{y_0} \right)$
0	6 ( $y_0$ )	
3,5	5,54	4
19,5	4,48	3,0
23	4,30	2,9
48	3,27	2,9
115	2,07	2,8
162	1,60	2,9

$$25^\circ \text{ C} \dots \dots \dots \quad k = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ Stunden}^{-1}$$

$$= 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ Min}^{-1}$$

## 2. Dimerisierung des Cyclopentadiens in $\alpha$ -Dicyclopentadien.

$\alpha$ -Dicyclopentadien hat nach *H. Wieland* und *F. Bergel*<sup>13</sup> die molare Gefrierpunktsdepression von  $40,9^\circ \text{ C}$  pro 1000 g, nach *J. Pirsch*<sup>14</sup> von  $46,2^\circ \text{ C}$ . Es erschien daher aussichtsreich, die Abnahme des Cyclopentadiens in Dicyclopentadien an der Gefrierpunktterniedrigung zu messen.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst Schmelzpunkt und Gefrierpunktsdepression des reinen  $\alpha$ -Dicyclopentadiens mit Hilfe eines Zehntelgradthermometers bestimmt, das beim Schmelzpunkt des Eises und beim Quadrupelpunkt des Systems Natriumsulfat—Wasser ge-eicht wurde. Der Schmelzpunkt lag bei  $32,7^\circ \text{ C}$ . Die molare Gefrierpunktterniedrigung pro 1000 g  $\alpha$ -Dicyclopentadien, die mit Hilfe von Diphenylamin und Naphthalin bestimmt wurde, ergab sich zu  $52,4^\circ \text{ C} \pm 2,5^\circ \text{ C}$ . Daraus errechnet sich eine Schmelzwärme von 3,5 cal pro Gramm.

Die Reaktion des Cyclopentadiens in seinem Dimeren erfolgte in reinster Stickstoffatmosphäre und zwar in einem nach der Beschickung zugeschmolzenen Gefäß, an das eine Anzahl Glaskapillaren seitlich angesetzt waren. Die Probenahme geschah ohne Öffnen des Gefäßes durch vorsichtiges seitliches Neigen, wodurch jeweils eine Glaskapillare mit dem Substrat gefüllt wurde. Die Kapillare wurde sodann abgeschmolzen und in ihr die Bestimmung des Schmelzpunktes vorgenommen.

In nachfolgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse, die bei  $25^\circ \text{ C}$  gewonnen wurden, zusammengestellt.

<sup>13</sup> *H. Wieland* und *F. Bergel*, Liebigs Ann. Chem. **446**, 19 (1925).

<sup>14</sup> *J. Pirsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 101 (1931); Chemie **57**, 43 (1944).

Zeit Stunden	Schmelzpunkt Grade Celsius	Cyclopentadien vorhanden Mole pro Liter	$k \cdot 10^3$ Liter Mol <sup>-1</sup> Stunden <sup>-1</sup>
0	— 12,7	0,867	
28	— 5,9	0,736	7,3
58	— 0,6	0,636	7,2
95	— 4,0	0,548	7,1
160	— 9,2	0,448	6,7
221	— 12,6	0,383	6,6
322	— 16,5	0,309	6,5

Zeitintervall $t_2 - t_1$ Stunden	Schmelzpunkt Celsiusgrade		Cyclopentadien vorhanden		$k \cdot 10^3$ Liter Mol <sup>-1</sup> Stunden <sup>-1</sup>
	bei $t_1$	bei $t_2$	Mole pro Liter bei $t_1$	bei $t_2$	
72	— 5,5	— 5,2	0,73	0,53	7,4
117	— 1,4	— 10,2	0,65	0,43	6,8
212	— 4,5	— 16,2	0,54	0,32	6,2
213	— 8,3	— 17,8	0,47	0,28	6,5

Bei 25° C ist somit  $k = 6,8 \cdot 10^{-3}$  Liter Mol<sup>-1</sup> Stunden<sup>-1</sup>, bzw.  $k = 1,1 \cdot 10^{-4}$  Liter Mol<sup>-1</sup> Min<sup>-1</sup>.

Bei 35° C wurde als Geschwindigkeitskoeffizient  $k = 1,6 \cdot 10^{-2}$  Liter Mol<sup>-1</sup> Stunden<sup>-1</sup>, bzw.  $k = 2,7 \cdot 10^{-4}$  Liter Mol<sup>-1</sup> Min<sup>-1</sup> gefunden.<sup>15</sup> Der Temperaturkoeffizient pro 10° C errechnet sich aus den vorliegenden Daten zu 2,3. Als Aktivierungsenergie ergibt sich 15500 cal.

### Dimerisierung des Cyclopentadiens in reiner, flüssiger Phase.

Die Kinetik der Reaktion wurde ebenso wie die der Dimerisierung in Toluol mit Hilfe von Viskositätsmessungen untersucht. Wie sehr die Ausflußzeit durch die Kapillare I des *Ubbelohde*-Kugelviskosimeters mit der Zusammensetzung variiert, zeigt folgende Tabelle:

<sup>15</sup> In der bisherigen Literatur findet sich ein Wert für den Geschwindigkeitskoeffizienten bei 71,3° C. Er wurde von *J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky und W. H. Mears* auf refraktometrischem Wege zu  $k = 36 \cdot 10^{-4}$  Liter Mol<sup>-1</sup> Min<sup>-1</sup> bestimmt.

12° C		
Gewichtsprozente Cyclopentadien	Gewichtsprozente Dicyclopentadien	Ausflußzeit Sekunden
100	0	50
84,3	15,7	57,4
67,75	32,25	70
48	52	97,7
35,2	64,8	130
15,8	84,2	248,5

Zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten bedarf es noch nachstehender Zusammenstellung, die die gewichtsprozentische Zusammensetzung der Mono- und Dicyclopentadienmischungen zu den Konzentrationen der Komponenten in Beziehung bringt.

Umsatz Gewichts- prozente	Gewicht Gramm		Gesamt- volumen cm <sup>3</sup>	Mole pro Liter		
	Cyclopentadien	Dicyclopentadien		Cyclopentadien	Dicyclopentadien	
0	794,0	0	1000	12	0	
10	714,6	79,4	981,2	11,02	0,63	
20	635,2	158,8	962,4	10,00	1,25	
30	555,8	238,2	943,6	8,93	1,91	
40	476,4	317,6	924,8	7,81	2,6	
50	397,0	397,0	906,0	6,64	3,32	
60	317,6	476,4	887,2	5,41	4,07	
70	238,2	555,8	868,4	4,15	4,85	
80	158,8	635,2	849,6	2,82	5,66	
90	79,4	714,6	830,8	1,45	6,51	
100	0	794,0	802,0	0	7,42	

Die kinetischen Versuchsergebnisse in der nächsten Tabelle zeigen, daß der Geschwindigkeitskoeffizient, der nach der bimolekularen Geschwindigkeitsgleichung berechnet wurde, mit zunehmendem Dicyclopentadien um mehr als das doppelte ansteigt.

Extrapoliert man die Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten auf die Zusammensetzung 100% Dicyclopentadien und 0% Monocyclopentadien, so kommt man auf  $k = 7 \cdot 10^{-3}$  Liter Mol<sup>-1</sup> Stunden<sup>-1</sup> bzw.  $k = 1,2 \cdot 10^{-4}$  Liter Mol<sup>-1</sup> Min<sup>-1</sup> in guter Übereinstimmung mit unseren direkt gemessenen Werten des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Dimerisierung des Cyclopentadiens in Dicyclopentadien. Es ist damit der Nachweis erbracht, daß der Anstieg des bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Dimerisierung des Cyclopentadiens in flüssiger Phase auf die Umwandlung des Mediums von monomerem Cyclopentadien in dimeres

Zeit t-Stunden	Vorhandenes Cyclopentadien		$k \cdot 10^3 = \frac{10^3}{t} \left( \frac{1}{y} - \frac{1}{y_0} \right)$ Liter Mol <sup>-1</sup> Stunden <sup>-1</sup>
	Gewichts- prozent	y Mole pro Liter	
0	100	12 ( $y_0$ )	
2	94	11,4	2,2
6	82	10,18	2,5
16	58,7	7,64	3,0
28	43	5,75	3,2
53	26	3,63	3,6
65	21,5	3,04	3,8
73,5	19	2,70	3,9
138	9	1,30	5,0

zurückzuführen ist und daß durch Extrapolation des Geschwindigkeitskoeffizienten auf die Zusammensetzung 0% Dicyclopentadien und 100% monomeres Cyclopentadien der Geschwindigkeitskoeffizient für die Dimerisierung des Monocyclopentadiens in reiner, flüssiger Phase erhalten wird.

Es wurde für 25° C gefunden:  $k = 3,3 \cdot 10^{-5}$  Liter Mol<sup>-1</sup> Minuten<sup>-1</sup>. Dieser Wert steht in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Resultaten von *J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky* und *W. H. Mears*, aus denen sich für 25° C  $k = 3,4 \cdot 10^{-5}$  Liter Mol<sup>-1</sup> Minuten<sup>-1</sup> errechnet; der aus den Ergebnissen von *G. A. Benford, H. Kaufmann, B. S. Khambata* und *A. Wassermann* errechnete Geschwindigkeitskoeffizient für 25° C  $k = 4,9 \cdot 10^{-5}$  Liter Mol<sup>-1</sup> Minuten<sup>-1</sup> zeigt dagegen eine beträchtliche Abweichung von unseren Versuchsergebnissen und denen von *J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky* und *W. H. Mears*.

### Zusammenfassung.

Es wurde die Kinetik der Umwandlung von Cyclopentadien in  $\alpha$ -Dicyclopentadien in den Medien Toluol,  $\alpha$ -Dicyclopentadien und in reiner, flüssiger Phase untersucht.

Der Umsatz ist eine bimolekulare Reaktion.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion in Toluol wurde auf viskosimetrischem Wege bestimmt. Bei 25° C ist  $k = 6,7 \cdot 10^{-5}$  Liter Mol<sup>-1</sup> Minuten<sup>-1</sup>.

Kryoskopische Bestimmungen ergaben für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion in  $\alpha$ -Dicyclopentadien bei 25° C  $k = 1,1 \cdot 10^{-4}$  Liter Mol<sup>-1</sup> Minuten<sup>-1</sup>.

Der Temperaturkoeffizient des Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktion pro 10° ist 2,3, die Aktivierungsenergie 15500 cal.

Es wurde der Nachweis erbracht, daß die Dimerisierung von Cyclopentadien auch in reiner flüssiger Phase eine bimolekulare Reaktion ist

und daß der stetige Anstieg des Geschwindigkeitskoeffizienten auf die Umwandlung des Mediums von Cyclopentadien in Dicyclopentadien zurückzuführen ist.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Dimerisierung des Cyclopentadiens in reiner flüssiger Phase ist bei 25° C

$$k = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ Minuten}^{-1}.$$

### Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XVIII., vorläufige Mitteilung: Über cyclische Mehrkernphenole.

Von A. Zinke, G. Zigeuner, K. Hössinger und G. Hoffmann.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie  
der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

In einer früheren Abhandlung dieser Reihe beschrieben A. Zinke<sup>1</sup> und Mitarbeiter eine bei der Härtung eines aus *p*-tert.-Butylphenol dargestellten, nicht alkalifrei gewaschenen Resols in Leinöl sich bildende, kristallisierte Substanz. Diesem in ziemlich reichlicher Menge anfallenden Härtungsprodukt wurde die Struktur einer cyclischen Vierkern-Phenolverbindung I zugeschrieben. Die Phenolbausteine sind durch Methylenbrücken ringförmig verknüpft.

Wir haben nun weitere Versuche ausgeführt, die zu einer Klärung der Bildungsreaktion dieser interessanten Verbindung führen sollen. Wie wir feststellen konnten, entsteht sie auf analogem Wege auch aus einem Resol, das aus 2,2'-Dioxy-5,5'-di-*p*-tert.-butyldiphenylmethan (V) gewonnen wurde. Dem Leinöl kommt bei der Bildungsreaktion der cyclischen Verbindung keine Bedeutung zu, denn sie entsteht auch bei der Härtung in Paraffinöl.

Durch weitere Versuche stellten wir fest, daß auch aus anderen Phenolen dargestellte Resole in gleicher Art reagieren und cyclische Vierkernphenolverbindungen liefern. Es ist uns gelungen, aus *p*-Phenyl-*p*-Cyclohexyl- und *p*-Benzylphenol kristallisierte Härtungsprodukte (II, III und IV) zu gewinnen. Alle Verbindungen dieser Art zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und ihre hohen Schmelzpunkte (über 360°) aus. Bei langsamem Erhitzen tritt häufig keine Verflüssigung, sondern allmähliche Zersetzung ein. Man kann diese cyclischen Vierkernverbindungen als kristallisierte Modellsubstanzen von Phenolharzen ansehen. Besonders die aus dem *p*-Benzylphenol hergestellte Verbindung nähert sich in ihrem Verhalten dem der

<sup>1</sup> Ber. dtsch. Chem. Ges. 77, 264 (1944).