

**Die stufenweise Synthese *o,o'*-methylenverbrückter
Cyclohexamerer mit *p*-Kresol- oder *p*-Kresol- und
4-*tert*-Butylphenol-Bausteinen
Vergleich mit ähnlich strukturierten Kettenoligomeren****

Hermann Kämmerer* und Günter Happel

Fachbereich Chemie, Universität Mainz, D-6500 Mainz,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 13. Juli 1980. Angenommen 16. September 1980)

*Stepwise Syntheses of *o,o'*-Methylene Bridged Cyclohexamers with *p*-Cresol and
4-*tert*-Butyl Phenol units. Comparison with Similarly Structured Hexanuclear
Chainoligomers*

Two phenolic alcohols with six phenolic units in their molecules have been obtained by stepwise syntheses starting from simple phenolic derivatives. The phenolic alcohols were cyclized in a one step cyclization by boiling in a very diluted acetic acid solution. A two step cyclization of a phenolic alcohol with three phenolic units to a cyclohexamer proceeds only with poor yields. The cyclic compounds were compared with chainlike oligomers containing six phenolic units in their molecules.

(*Keywords: Chainlike phenol formaldehyde compounds; Cyclohexamers with phenolic units; Phenolic alcohols*)

Einleitung

Zinke und Ziegler¹ beobachteten, daß unter besonderen Reaktionsbedingungen aus hydroxymethylierten, *p*-substituierten Phenolen gut kristallisierende, hoch schmelzende Substanzen entstanden, denen sie die Struktur methylenverbrückter, phenolischer Cyclotetramerer zuschrieben. Auch nach amerikanischen Autoren sollten derartige Ringverbindungen über eine einfache „Eintopf“-Reaktion aus *p*-substituierten Phenolen und Paraformaldehyd mit dem Kaliumsalz von *tert*-

** Herrn Prof. Dr. H. F. Mark mit allen guten Wünschen zum 85. Geburtstag gewidmet.

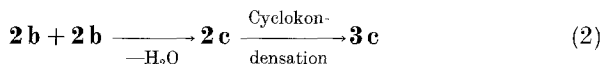
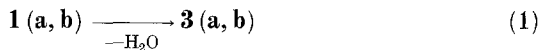
Butanol erhältlich sein; die mitgeteilten Ausbeuten betrugen 30 bis 90%². Gutsche et al.³ zeigten jedoch, daß sich derart erhaltene Produkte auftrennen lassen und aus sehr ähnlich strukturierten Verbindungen verschiedener Molmasse, also aus einem Oligomergemenge bestehen. Sicherer, aber viel mühsamer erhält man phenolische Cyclooligomere durch eine schrittweise Synthese, wie am Beispiel eines Tetra-*tert*-butyl-[1.1.1]metacyclophan-tetraols⁴ gezeigt wurde.

In dieser Arbeit werden stufenweise Synthesen einiger methylenverbrückter Cyclohexamerer (**3 a—c**) mit *p*-Kresol oder *p*-Kresol und 4-*tert*-Butylphenol als phenolischen Bausteinen beschrieben. Der Vergleich der Ringverbindungen **3 a** und **3 b** mit den sehr ähnlich strukturierten Kettenoligomeren **4 a** und **4 b** soll zeigen, in welchen Eigenschaften sich diese Ringverbindungen von den Kettenverbindungen unterscheiden.

Methodik, Ergebnisse

Einfache Cyclokondensation bzw. eine Zweischriffsynthese ohne Abtrennung der Zwischenverbindung

Die schrittweise Synthese von **3 a** erforderte 14 Stufen, wobei die einzelnen Zwischenverbindungen abgetrennt und gereinigt wurden. Der letzte Syntheseschritt, die Cyclokondensation von **1 a** zu dem Cyclohexamer **3 a**, erfolgte in verdünnter Lösung in siedendem Eisessig (Gl. 1).

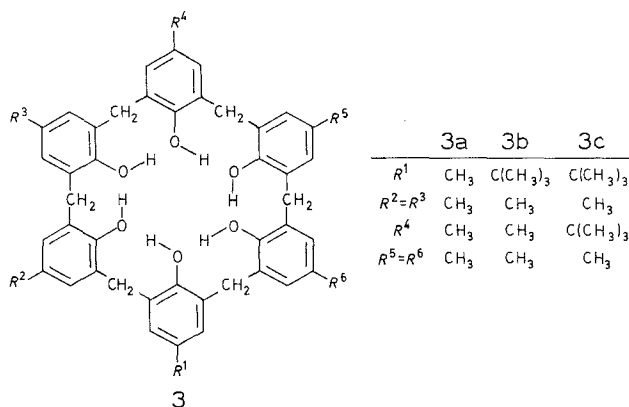
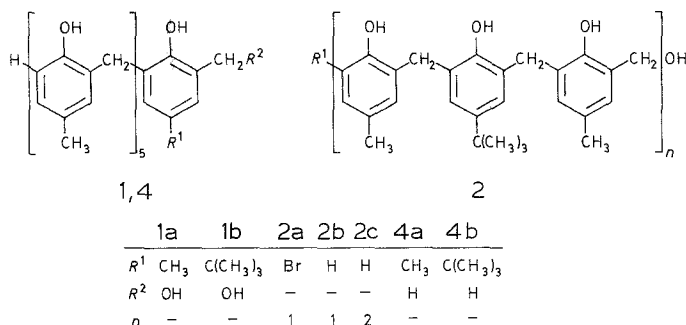


Es liegt nahe, den Syntheseweg abzukürzen, indem man von geeigneten, höhermolekularen Zwischenverbindungen ausgeht. Das Cyclohexamer **3 c** z. B. sollte man in einer Zweischriffsynthese — ausgehend von der schon drei Phenolbausteine enthaltenden — in sieben Stufen aufgebauten Verbindung **2 b** und ohne Abtrennung der anzunehmenden Zwischenverbindung **2 c** (Gl. 2) durch Cyclokondensation in sehr großer Verdünnung erhalten. Die Ausbeute an reiner Ringverbindung **3 c** war 14%, was angesichts der selbst bei guter Ausbeute von Stufe zu Stufe sich summierenden Verlusten noch annehmbar ist.

Bisher wurden keine Bedingungen gefunden, um bei derartigen Zweischriffsynthesen ohne Abtrennung einer Zwischenverbindung die Endausbaute an Ringverbindung zu erhöhen⁵.

Vergleich der Cyclohexamere **3a** und **3b** mit den strukturähnlichen hexanuklearen Kettenoligomeren **4a** und **4b**

Es wurde untersucht, ob sich derartige Ringverbindungen (außer durch ihren verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt) noch durch andere besondere Eigenschaften auszeichnen. Vergleichsverbindungen kann



man erhalten, indem man formal eine Bindung zwischen einer o-Hydroxybenzylgruppe und dem folgenden phenolischen Baustein spaltet und mit Wasserstoff sättigt. Es ergeben sich so sehr ähnlich strukturierte, phenolische Kettenoligomere, die — verglichen mit der zugeordneten Ringverbindung — nur zwei Wasserstoffatome mehr enthalten. Die zum Vergleich dienenden Kettenoligomere **4a** und **4b** wurden ebenfalls schrittweise aufgebaut.

Tab. 1 zeigt recht deutlich, wie sich Ring- und Kettenverbindungen in ihren *Schmelzpunkten* unterscheiden.

Tabelle 1. *Schmelzpunkte, relative Molmassen (M) und Ausbeuten an Ausgangsverbindungen (1, 2), den dargestellten Cyclohexameren 3 und den hexanuklearen Kettenoligomeren 4. Die relativen Molmassen wurden entweder dampfdruckosmometrisch in Benzol (d) oder massenspektrometrisch (m) bestimmt*

Verb.	Schmp. °C	Summenf. ^a	M	Reinausb. (%)
1 a	192	C ₄₈ H ₅₀ O ₇	738,9 (—)	75
1 b	148	C ₅₁ H ₅₆ O ₇	781,0 791 (d)	65
2 a	155	C ₂₇ H ₃₁ BrO ₄	499,5 501 (d)	69
3 a	> 370	C ₄₈ H ₄₈ O ₆	720,9 720 (m)	38
3 b	352	C ₅₁ H ₅₄ O ₆	763,0 762 (m)	72
3 c	360	C ₅₄ H ₆₀ O ₆	805,1 804 (m)	14
4 a	141	C ₄₈ H ₅₀ O ₆	722,9 736 (d) ^b 722 (m)	90 ^c
4 b	201	C ₅₁ H ₅₆ O ₆	765,0 769 (d) 764 (m)	70

^a Die Elementaranalysen entsprechen ausgezeichnet den angegebenen Summenformeln.

^b Dampfdruckosmometrisch in *p*-Dioxan bestimmt.

^c Durch hydrierende Enthalogenisierung von α -Brom- ω -Wasserstoff-hexa-[(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenyl)methylen] dargestellt.

Löslichkeitsverhalten: Die Cyclohexamere **3 a** und **3 b** sind in Chloroform sehr wenig bis wenig löslich, während die Kettenoligomere **4 a** und **4 b** gut löslich bis löslich sind. Die Löslichkeit der Ringverbindungen wird außerdem noch von der Zahl der Phenolbausteine im Molekül beeinflusst: Cyclopentamere mit fünf *o,o'*-methylenverbrückten *p*-Kresolbausteinen oder *p*-Kresol- und 4-*tert*-Butylphenolbausteinen im Molekül sind gut bis sehr gut löslich.

Die Ring- unterscheiden sich von den offenkettigen Verbindungen auch in den *spektroskopischen Eigenschaften* (siehe Tab. 2). Während die UV-Absorptionsspektren recht ähnlich sind, treten in den Infrarot-, ¹H-NMR- und Massenspektren recht deutliche Unterschiede auf:

In den IR-Spektren der Cyclen **3 a** und **3 b** fehlen nicht nur die Banden für die Beugeschwingung der CH-Bindungen aus der Ebene des 1,2,4-substituierten Benzolringes, während sie bei den Kettenoligomeren **4 a** und **4 b** vorhanden sind. Kennzeichnend sind die Banden für die Streckschwingungen der phenolischen Hydroxygruppen (ν OH). Gemeinsam sind die im Vergleich mit *p*-Kresol

Tabelle 2. *Spektroskopische Analysen der Cyclohexamere 3a—c und der hexanuklearen Kettenoligomere 4a, b*

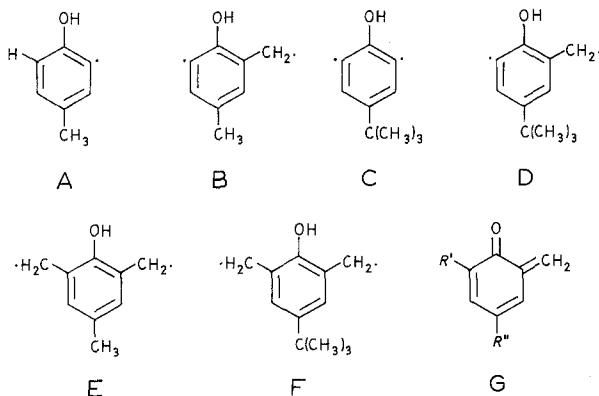
Verb.	IR-Wellenzahlen, cm ⁻¹				¹ H-NMR				UV	
	ν OH ^a	ν OH ^b	γ CH ^{b,c}		δ , ppm, CDCl ₃				λ ; $\epsilon \cdot 10^{-3}$	
			1,2,4-	1,2,3,5-	a	b	c ^d	d	nm	dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
3a	3160	3160	—	850	—	2,23	3,80	6,93	281	17,11
									288	17,76
3b	3160	3170	—	850	1,32	2,27	3,85	6,92	281	17,11
								7,17	288	17,59
3c	3150	3140	—	849	1,20	2,15	3,87	6,90	281	17,21
				867				7,17	287	17,60
4a	3190	3310	805	850	—	2,24	3,76	6,70–	(280)	16,00
						2,29	3,93	7,13	287	17,23
4b	3190	3250	810	853	1,29	2,24	3,85	6,70–	(280)	16,45
						2,29	3,91	7,12	287	17,33
							4,03			

^a Lösungsspektren.^b KBr-Presslingspektren.^c Beugeschwingung aus der 1,2,4- und 1,2,3,5- substituierten Benzolebene.^d Für die Verbindungen **3** gilt: über etwa 330 K sind die Signale Singulets, unterhalb verbreitern sich die Signale und gehen bei tieferen Temperaturen (tiefer als 270 K) allmählich in Quartetts über (Pseudorotation). $ArC(CH_3)_3 = a$; $ArCH_3 = b$; $ArCH_2Ar = c$ und $ArH = d$. $Ar = Aryl(en)$.Tabelle 3. *Auswertung der Massenspektren von den Cyclooligomeren 3a—b und den Kettenoligomeren 4a—b, aufgenommen bei 170 °C und mit einer Elektronenenergie 18 eV*a) *Vergleich der Wasser- und Alkylabspaltung*

	3a		3b		3c		4a		4b	
	m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%
(M) ⁺	720	100	762	23	804	100	722	18	764	100
(M—CH ₃) ⁺	705	7	747	3	789	4	707	0	749	0
(M—H ₂ O) ⁺	702	41	744	10	786	45	704	2	746	3
(M—2 H ₂ O) ⁺	684	9	726	3	768	7	686	0	728	0
[M—C(CH ₃) ₃] ⁺	663	0	705	2	747	10	665	0	707	2
[M—H ₂ O—C(CH ₃) ₃] ⁺	645	0	687	2	729	8	647	0	689	2
(C ₄ M ₉) ⁺ oder Folgeionen	57	0	57	2	56	17	57	0	56	4,4
			55	46	54	22				
			54	100	53	11				
			52	57						

Tabelle 3 (Fortsetzung)

b) Zuordnung von Strukturen zu Bruchstückionen mit einem oder fünf Phenolbausteinen, die auf Grund einer Allyl(Benzyl)-Spaltung erwartet werden können. Isomere wie z.B. Phenoxylderivate oder einfache Folgeprodukte wie *o*-Chinonmethid (**G**)- oder Tropyliumionen sind wahrscheinlich beständiger als die folgend angegebenen Strukturen, welche mit den Radikalpunkten die ursprünglichen Bruchstellen anzeigen.



Bruchstückionen mit einem Phenolbaustein

	3 a	3 b	3 c	4 a	4 b
	%	%	%	%	%
A (C_7H_7O , $m/e = 107$) ⁺	0	0	0	27 48 ^a	4,4 ^b
B (C_8H_8O , $m/e = 120$) ⁺	0	0	0	79 ^a 46 ^c	26 ^a 3,3 ^c
C ($C_{10}H_{12}O$, $m/e = 148$) ⁺	0	0	0	0	13,4 ^a
D ($C_{11}H_{14}O$, $m/e = 162$) ⁺	0	0	0	0	7,8 ^b (G)
E ($C_9H_{10}O$, $m/e = 134$) ⁺	0	0	0	20 ^a 38 ^b (G)	3 21 ^b (G)
F ($C_{12}H_{16}O$, $m/e = 176$) ⁺	0	0	0	0	12,3 ^a 2 ^c

Stabilisierungsprodukte: a + H; b —H; c + 2H.

Bruchstückionen mit fünf Phenolbausteinen

	3 a		3 b		3 c		4 a		4 b	
	m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%
(<i>M</i> - B) ⁺ ^d	600	16 8 ^a	642	3,2	684	8,3	602	2 5 ^a	644	7,3
(<i>M</i> - D) ⁺	558	0	600	0	642	8,3 3,3 ^a	560	0	601	14,5 ^c
(<i>M</i> - E) ⁺	586	0	628	0	670	0	588	2 5 ^c	630	0
(<i>M</i> - F) ⁺	544	0	586	0	628	3,5	546	0	589	14,6

^d Für (*M*-**A**)⁺ und (*M*-**C**)⁺ ließen sich keine relativen Intensitäten beobachten.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

c) Strukturzuordnung zu Bruchstückionen mit zwei und vier Phenolbausteinen (Benzylspaltung). Bezeichnungen wie bei Tab. 3b.

Bruchstückionen mit zwei Phenolbausteinen

	3 a	3 b	3 c	4 a	4 b
	%	%	%	%	%
AB ($C_{15}H_{15}O_2$, $m/e = 227$) ^{+e}	0	0	0	7 13 ^a	9,9 25,7 ^a
AD ($C_{18}H_{21}O_2$, $m/e = 269$) ⁺	0	0	0	0	9,6
AE ($C_{16}H_{17}O_2$, $m/e = 241$) ⁺	3,1	2,4	4,4 2,3 ^b (G)	49 100 ^b (G) 42 ^a	62 84 ^b (G) 14 ^a
BD ($C_{19}H_{22}O_2$, $m/e = 282$) ⁺	0	0	4,7 6,5 ^a	0	5,6 4,7 ^a 15,8 ^c
BE ($C_{17}H_{18}O_2$, $m/e = 254$) ⁺	0	0	2,7 ^b (G)	82 24 ^a	9,8 32,9 ^b (G) 3,5 ^a
DE ($C_{20}H_{24}O_2$, $m/e = 296$) ⁺	0	0	2,5 ^b (G)	0	91,2 27 ^a 4,3 ^c

^e Bruchstückionen **EF** wurden nicht beobachtet. **B**₂ + H ist isomer mit **AE**, **BC** + H mit **AD**, **CD** mit **EF**, **CE** mit **BD**, **AF** mit **BD** + H und **BF** mit **DE**.

Bruchstückionen mit vier Phenolbausteinen

	3 a		3 b		3 c		4 a		4 b	
	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%
(<i>M</i> - AB) ⁺	492	3,2 ^c	535	0	577	0	495 494	5 9 ^c	536	2,7 ^c
(<i>M</i> - AD) ⁺	451	0	493	0	534	3 ^c	453	0	495	0
(<i>M</i> - AE) ⁺	479	5	521 522	10,6 3,6	564 565	19,7 8,9 ^c	481 482	11 20	524 525	24,9 12,9
(<i>M</i> - BD) ⁺	438	0	480 ^g 481	8,2 3,0 ^a	522 523 524	48 17 ^a 4 ^c	440	0	482 481 480 ^g	9,3 45 ^b 99,5
(<i>M</i> - BE) ⁺	466	0	508	0	550	0	468 467	6 17	482	9,3
(<i>M</i> - DE) ⁺	424	0	466	2,8	508 507	7,3 4,2	426	0	468 469	30,7 11,3

^f Cyclisierung zu Cyclo[tetra(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenyl)methyl-
len]⁹? ^g Ringverengung zu Cyclo[tetra(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenyl)-
methyl]⁹?

Tabelle 3 (Fortsetzung)

d) Strukturzuordnung zu Bruchstückionen mit drei Phenolbausteinen. Bezeichnungen wie bei Tab. 3b.

	3 a %	3 b %	3 c %	4 a %	4 b %
AB₂ (C ₂₃ H ₂₃ O ₃ , <i>m/e</i> = 347) ^{−h}	0	0	0	5 88 ^a	8,6 27,9 ^a
ABE (C ₂₄ H ₂₅ O ₃ , <i>m/e</i> = 361) ⁺	0	0	0	11 40,3 ^b 9 (−2H)	19
ADE (C ₂₇ H ₃₁ O ₃ , <i>m/e</i> = 403) ⁺	0	0	2,4 ^b	0	5,7 28,7 ^a
B₂E (C ₂₅ H ₂₆ O ₃ , <i>m/e</i> = 374) ⁺	0	0	0	4 ^a	0
BDE (C ₂₈ H ₃₂ O ₃ , <i>m/e</i> = 416) ⁺	0	0	0	0	18,8 6,4 ^a

^h Für **A₂F**, **ACE**, **ACF**, **AD₂** und **B₂C** wurden keine Intensitäten beobachtet. **ABE** ist isomer mit **B₃**, **ADE** und **B₂D** mit **BCE** sowie **BDE** mit **B₂F**.

	3 a		3 b		3 c		4 a		4 b	
	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%
(<i>M</i> - AB₂) ⁺	373	0	415	0	457	0	375	4	417	6,4
							374	13	416	18,8
(<i>M</i> - ABE) ⁺	359	4,3	401	0	443	0	361	11	403	5,7
							360	40,3	404	28,7
							359	9	405	8,0
(<i>M</i> - ADE) ⁺	317	0	359	0	402	3,8	319	0	361	19,0
									360	40,3
									359	9,0
(<i>M</i> - B₂E) ⁺	345	3,4	388	0	430	0	348	28	390	0
							347	5		
(<i>M</i> - BDE) ⁺	304	0	346	0	387	4	306	0	348	27,9
									347	8,6

und 4-*tert*-Butylphenol niedrigen Wellenzahlen für die phenolischen νOH, was auf eine starke, innermolekulare Assoziation der Hydroxygruppen hinweist. Bei den Ringverbindungen **3** ist diese Assoziation weitgehend von der molekularen Umgebung unabhängig, wie die Spektren in Tetrachlorkohlenstoff oder der Kaliumbromid-Preßlinge anzeigen (Tab. 2). Dagegen ergibt der Vergleich der selben Banden (νOH) der Kettenoligomere **4a** und **4b** eine Abhängigkeit von der jeweiligen molekularen Umgebung (Tab. 2).

Die Massenspektren der Cyclooligomere **3a—c** und der Kettenoligomere **4a—b** wurden bei gleicher Temperatur, 170 °C, und mit derselben Elektronenenergie, 18 eV, aufgenommen. Die Cyclooligomere zeigen eine starke Wasserabspaltung und einen größeren Methylverlust im Vergleich mit den Kettenoligomeren, was für eine größere Beständigkeit der Ringgerüste von **3a—c**

spricht (Tab. 3a). Bei den Verbindungen **3a** und **4a** tritt kein Verlust einer *tert*-Butylgruppe auf, was mit den auf Grund der Synthese anzunehmenden Strukturen übereinstimmt. Entsprechend erscheinen nur bei **3b**, **3c** und **4b** (C_6H_9)⁺ Folgeionen (Tab. 3a). Abspaltungen von CO (*M*-28)⁺ und CHO (*M*-29)⁺ wurden nicht beobachtet.

Benzylspaltungen können in den Molekeln der Verbindungen **3a—c** und **4a—b** mehrfach auftreten. Die Bruchstückionen lassen sich danach ordnen, ob sie einen oder fünf Phenolbausteine (Tab. 3b), zwei oder vier Phenolbausteine (Tab. 3c) sowie drei Phenolbausteine (Tab. 3d) enthalten. Bei **3a** und **4a** wurden keine Ionen beobachtet, die eine *tert*-Butylgruppe enthalten. Allgemein ergibt sich, daß die Kettenoligomere **4a—b** gegenüber den Cyclooligomeren vielfache und starke Spaltungen zwischen einem *o*-Hydroxybenzyl- und folgendem Phenolbaustein zeigen. Die Ringgerüste von **3a—c** sind deutlich beständiger als die Kettenverbindungen **4a** und **4b**. Die relative Intensität von 27% für *m/e* = 480 der Verbindung **4a** und 8% relative Intensität für *m/e* = 480 von **3b** läßt eine Cyclisierung bzw. Ringverengung zu dem anscheinend recht beständigen Cyclo-[tetra(2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenyl)methylen]⁹ vermuten. Die angenommenen Strukturen der Ring- und Kettenverbindungen stimmen mit ihren ¹H-NMR-Spektren überein (Tab. 2). Die aromatischen Protonen der Ringverbindungen **3** zeigen Singulettsignale, während die der Kettenoligomere **4a** und **4b** Multipletts sind. Auf Grund der Flächenintegrale zugehöriger Singulettsignale lassen sich bei den Kettenoligomeren **4a** und **4b** *o*- und *p*-ständige Methylgruppen, auch längs der Ketten innen- und außenständige Methylenbrücken unterscheiden, während die Cyclen **3** hierfür nur jeweils ein Singulett besitzen. Die Methylenbrückensignale sind bei den Ringverbindungen oberhalb 330 K Singulett, die sich mit fallender Temperatur verbreitern (Koaleszenztemperatur) und unterhalb 270 K in ein AB-Quartett mit geminaler Kopplung übergehen, wie sich mit dem in CDCl₃ gelösten Cyclohexamer **3b** zeigte. Dieser umkehrbare Vorgang — eine Pseudorotation⁶ — ließ sich wegen geringer Löslichkeit nicht quantitativ untersuchen.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie-Fonds der Chemie, Frankfurt am Main, für vielfache Förderung unserer Versuche.

Experimenteller Teil

Zu der Aufnahme der Infrarotspektren dienten Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff (Konzentration = 10 mmol/dm³ und Schichtdicke = 2 mm) und Kaliumbromid-Preßlinge (rund 2 mg Verbindung/200 mg KBr). Gerät: Spektrophotometer IR 10 (Beckman). Die protonenmagnetischen Resonanzspektren wurden mit Lösungen in Deuteriochloroform aufgenommen; Gerät: Varian A 60 (60 MHz; Temperatur 35 bis 40 °C; innerer Standard: Tetramethylsilan). UV-Absorptionsspektren in Dioxan; Wellenlänge der Maxima = λ , ϵ = zugehörige molare dekadische Absorptionskoeffizienten. Gerät: Spektralphotometer DK 1A (Beckman); Schultern in () ; siehe Tab. 2.

Massenspektren: 711 Varian Mat mit Datensystem SS 100 (siehe Tab. 3).

Darstellung der Phenolalkohole **1** und **2**

Die Synthese von **1a** ist bekannt⁶, ebenso die von **1b** und **2a**⁷. Phenolalkohol **2b** wurde durch hydrierendes Enthalogeneren (eingehend beschriebenes Beispiel⁶) von **2a** erhalten; die Proben auf Halogen nach *Beilstein* und

Lassaigne waren negativ. Ein leichter kristallisierendes Beiprodukt (vermutlich ein Kondensationsprodukt mit sechs Phenolbausteinen in der Molekel und in der Kette mittelständiger Dimethylenoxybrücke) mußte durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ethylacetat/Petrolether (Siedebereich 75 bis 110 °C) abgetrennt werden. Danach war Verbindung **2b** dünnschichtchromatographisch rein und wurde ohne weiteres der Cyclokondensation (Versuchsbeschreibung⁶) unterworfen. Berechnete und gefundene Werte für die relative Molmasse und Elementaranalyse der so erhaltenen Ringverbindung **3c** stimmten überein, was die Reinheit der Ausgangsverbindung **2b** bestätigt.

Darstellung der Cyclohexamere 3a und 3b

Die Cyclokondensation wurde wie früher beschrieben vorgenommen⁶.

Darstellung der hexanuklearen Kettenoligomere 4

Über die Synthese derartiger Oligo[(2-hydroxy-1,3-phenylen)methylen]-Verbindungen soll zusammenfassend an anderer Stelle berichtet werden⁸.

Literatur

- ¹ Zinke, A., Ziegler, E., Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1729 (1941); **77**, 264 (1944).
- ² Patrick, T. B., Egan, Ph. A., J. Org. Chem. **42**, 382 (1977).
- ³ Gutsche, C. D., Muthukrishnan, R., J. Org. Chem. **43**, 4905 (1978).
- ⁴ Kämmerer, H., Happel, G., Böhmer, V., Rathay, D., Mh. Chem. **109**, 767 (1978).
- ⁵ Böhmer, V., Chhim, Ph., Kämmerer, H., Makromol. Chem. **180**, 2503 (1979).
- ⁶ Happel, G., Mathiasch, B., Kämmerer, H., Makromol. Chem. **176**, 331 (1975).
- ⁷ Kämmerer, H., Happel, G., Makromol. Chem., Rapid Commun. **1**, 461 (1980); Berichtigung: Makromol. Chem., Rapid Commun. **1**, 703 (1980).
- ⁸ Kämmerer, H., Happel, G., Unveröffentlichte Versuche, Universität Mainz.
- ⁹ Hayes, B. T., Hunter, R. F., J. Appl. Chem. (London) **8**, 743 (1958); revidierte Synthese: Kämmerer, H., Happel, G., Caesar, F., Makromol. Chem. **162**, 179 (1972).