

Ein neuer Syntheseweg zu offenkettigen und cyclischen Oligoetherketonen

Deniz Özbilen und Herbert Meier

Mainz, Institut für Organische Chemie, Universität

Eingegangen am 12. November 1997

A Novel Synthetic Route to Open-Chain and Cyclic Oligoetherketones

Abstract. Oligoetherketones of the structure **2a,b** can be generated by repetitive insertion reactions of terminal biscarbenoids **4a,b** into the O–H bonds of diols like **5**. The formation of the corresponding ring systems **7a** and the involved carbe-

ne dimerization leading to **8b** are processes which compete with the linear polyinsertion. A related one-component reaction can be performed with ω -hydroxy-1-diazo-2-alkanones (**13a–c** \rightarrow **14a–c**).

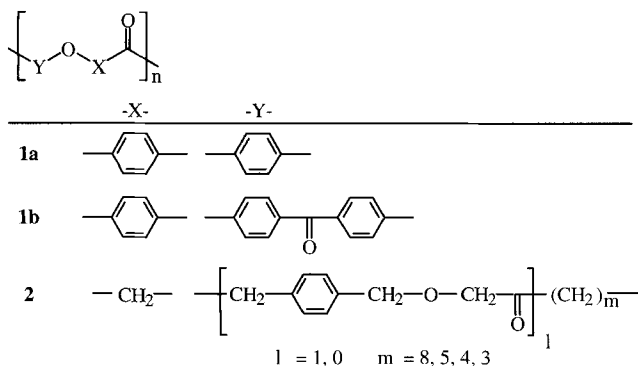
Polyetherketone **1** bilden seit den bahnbrechenden Arbeiten Ende der 60er Jahre [1–4] ein attraktives Gebiet der Materialforschung. Sowohl bei den Kondensationsprodukten vom AB-Typ (Beispiel **1a**) als auch vom AABB-Typ (Beispiel **1b**) spielen 1,4-Phenylen- oder allgemein Arylen-Bausteine eine dominierende Rolle [5, 6]. Wir berichten über einen neuen synthetischen Zugang zu Oligoetherketonen **2** mit aliphatischen und araliphatischen Kettensegmenten.

kettenförmigen Verbindungen **2** reagieren können, wenn die Wolff-Umlagerung von **4** unterbunden wird; sonst erhält man über die intermediären Ketene Polyester der Struktur **6**. Wenn beide Prozesse nebeneinander ablaufen, entstehen uneinheitliche Polymerketten mit Ester-, Ether- und Keton-Bausteinen.

Die unerwünschten Ester **6** erkennt man leicht an den typischen Kernresonanzsignalen der benzylichen CH_2 -Gruppen, die bei $\delta(^1\text{H}) = 5,1 \pm 0,1$ und $\delta(^{13}\text{C}) = 66 \pm 1$ liegen, während sie bei **2** im Bereich von $\delta(^1\text{H}) = 4,6 \pm 0,1$ und $\delta(^{13}\text{C}) = 73 \pm 2$ zu finden sind. (Bei höheren Esteranteilen ist natürlich auch das ^{13}C -NMR Signal der Ester-Carbonylkohlenstoffe bei $\delta = 174 \pm 2$ ein gutes Indiz; das entsprechende Signal der Etherketone liegt bei $\delta = 209 \pm 2$).

Unsere ersten Versuche mit $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ als Katalysator führten zu uneinheitlichen Produktgemischen, obwohl sich dieser Katalysator für viele intra- und intermolekulare O–H-Insertionen bewährt hat [10]. Besonders gut eignet sich dagegen Kupfer(II)acetylacetonat (1–2 Molprozent); die Wolff-Umlagerung wird vollständig unterdrückt, und man erhält aus **4a** in Benzol bei 80 °C unter Stickstoff ein Oligomerisat, das laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ausschließlich aus linearen und cyclischen Insertionsprodukten **2a** bzw. **7a** besteht.

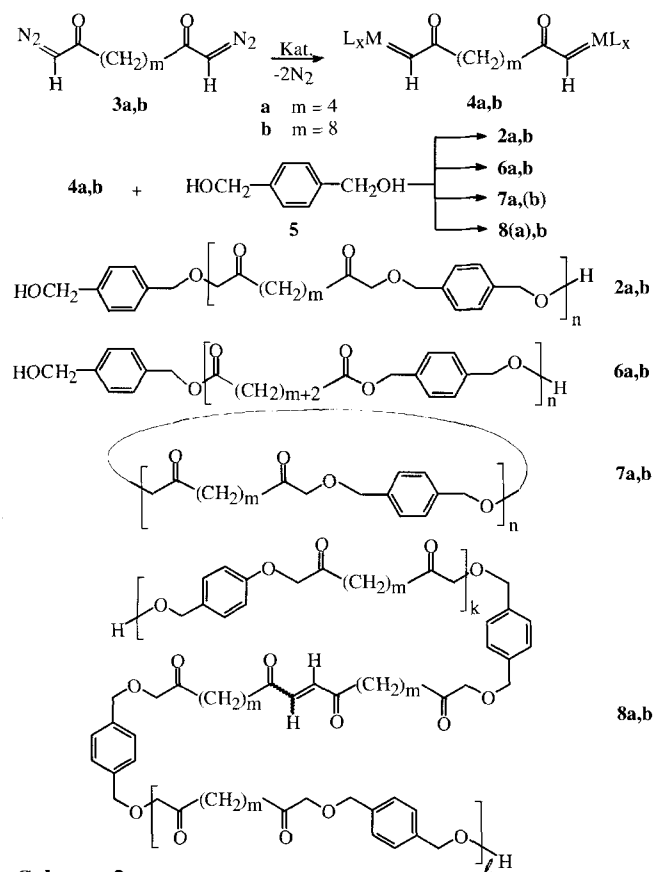
Abb. 1 zeigt ein MALDI-TOF-Massenspektrum, in dem man eindeutig zwei jeweils äquidistante Peakreihen erkennt, nämlich die offenkettige Sequenz **2a** ($n = 1–8$) und die cyclische Sequenz **7a** ($n = 1–9$). Bezeichnet man die Dicarbenstruktur mit AA und die Diolstruktur



Schema 1

Als Komponenten für den Aufbau von **2** dienen die α,ω -Bis(diazo)diketone **3** [7–9] und α,ω -Diole wie 4-Hydroxymethylbenzylalkohol (1,4-Benzoldimethanol) **5**. Die quantitative N_2 -Eliminierung führt aus **3** schrittweise zu Carbenoiden bzw. Dicarbenoiden **4**, die mit **5** im Sinn einer doppelten O–H-Insertion zu den

tur mit BB, dann erhält man in Gegenwart von Ag^+ -Ionen die m/z -Reihe $[\text{BB}(\text{AABB})_n\text{Ag}]^+$ für **2a** und die m/z -Reihe $[(\text{AABB})_n\text{Ag}]^+$ für **7a**. Die hohe Cyclisierungstendenz, bei der Ringe von 16 ($n=1$) bis 144



Schema 2

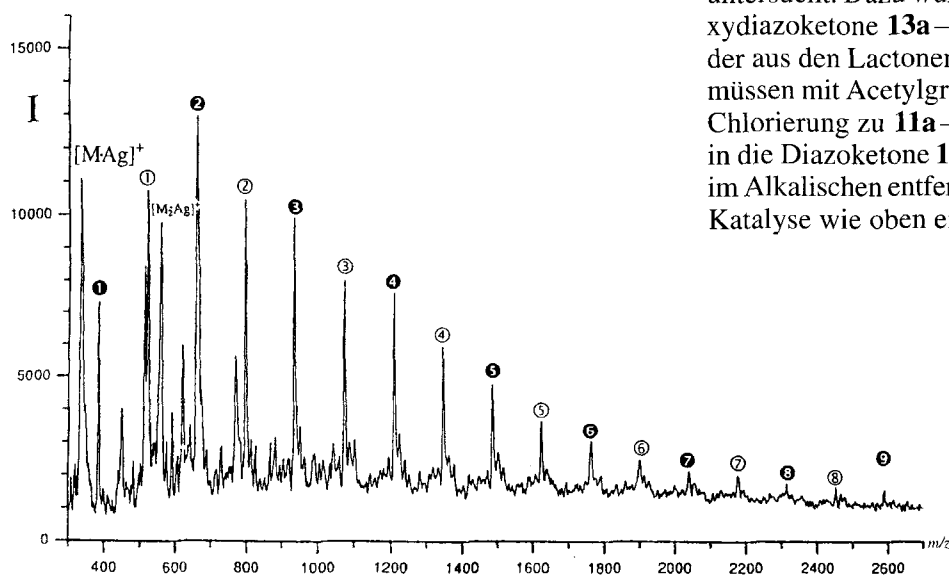


Abb. 1 MALDI-TOF-Massenspektrum der Insertionsprodukte **2a** ($n = 1 - 8$) ⊕ und **7a** ($n = 1 - 9$) ⊙ (1,8,9-Trihydroxy-anthracen-Matrix M, Ag^+ -Ionen Dotierung)

($n=9$) Gliedern entstehen, überrascht; sie ist gleichzeitig mit dafür verantwortlich, daß der Oligomerisierungsgrad bei **2a** relativ niedrig bleibt.

Setzt man das Bis(diazo)diketone **3b** unter den genannten Bedingungen mit **5** um, dann weist das MALDI-TOF-Massenspektrum wiederum eine Serie auf, die einem linearen Produkt **2b** ($n = 1 - 7$) entspricht, und eine Serie mit der Zusammensetzung $(\text{AABB})_n$ ($n = 1 - 7$). Erstaunlicherweise handelt es sich aber bei der zweiten Serie um den Strukturtyp **8b** ($k + 1 + 2 = n$), bei dem eine Carbendimerisierung vorliegt.

Zur genauen NMR-spektroskopischen Charakterisierung haben wir als niedermolekulare Modells substanz Diphenyl-2,15-dioxahexadecan-4,13-dion (**9b**) aus **3b** und Benzylalkohol als monofunktionellem Abfänger für das Carbenoid hergestellt. Abb. 2 zeigt die Übereinstimmung der Protonenspektren von **9b** und **2b** und zeigt auch in beiden Fällen die geringen Anteile von olefinischen Komponenten mit intensitätsschwachen aber charakteristischen Singulettensignalen bei $\delta = 6,83$ für die (*E*)- und $6,30$ für die (*Z*)-Konfiguration [11].

Die Stickstoff-Eliminierung verläuft bei **3a,b** quantitativ. Nach der säulenchromatographischen Filtration isoliert man bei **3a** in einer Ausbeute von 88% die oligomeren offenkettigen und cyclischen Insertionsprodukte **2a/7a** [12]. Bei **3b** erhält man in 89%iger Ausbeute **2b/8b** (Schema 2). Die Oligomeren **8a** und **7b** sind allenfalls in Spuren vorhanden. Die Bildung der Polyester **6a,b** kann bei der Katalyse mit $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ausgeschlossen werden. Bemerkenswert ist der Einfluß der Kettenlänge von **3a,b** auf die Cyclisierungstendenz der fortschreitenden Insertion.

Neben dem AABB-Typ zur Polyinsertion von Biscarbenoiden und Diolen haben wir auch den AB-Typ untersucht. Dazu wurden die entsprechenden ω -Hydroxydiazoketone **13a-c** hergestellt. Die OH-Funktionen der aus den Lactonen **10a-c** gewonnenen Carboxylate müssen mit Acetylgruppen geschützt werden, bevor die Chlorierung zu **11a-c** erfolgt. Nach der Umwandlung in die Diazoketone **12a-c** wird dann die Schutzgruppe im Alkalischen entfernt und die Insertion mit $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -Katalyse wie oben eingeleitet (Schema 3).

n	$[\mathbf{2a} \cdot \text{Ag}]^+$	$[\mathbf{7a} \cdot \text{Ag}]^+$
1	522	384
2	798	660
3	1074	936
4	1350	1212
5	1625	1488
6	1902	1765
7	2178	2041
8	2455	2316
9		2592

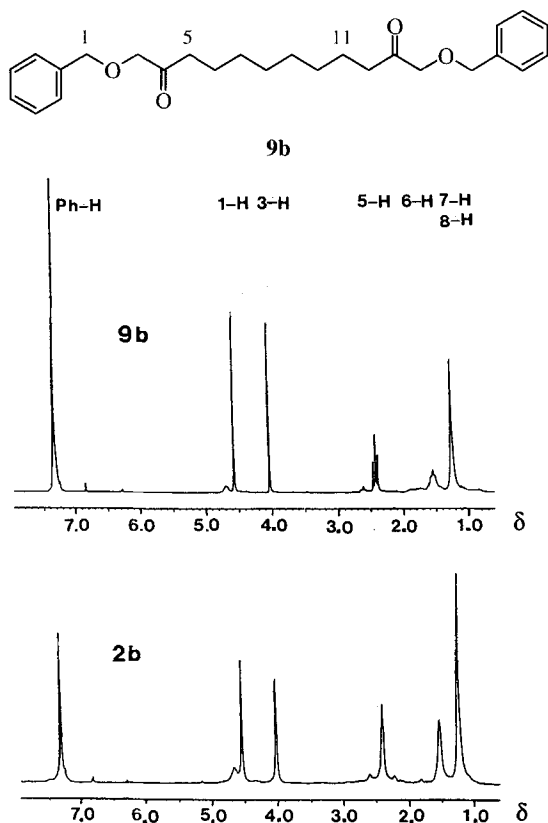
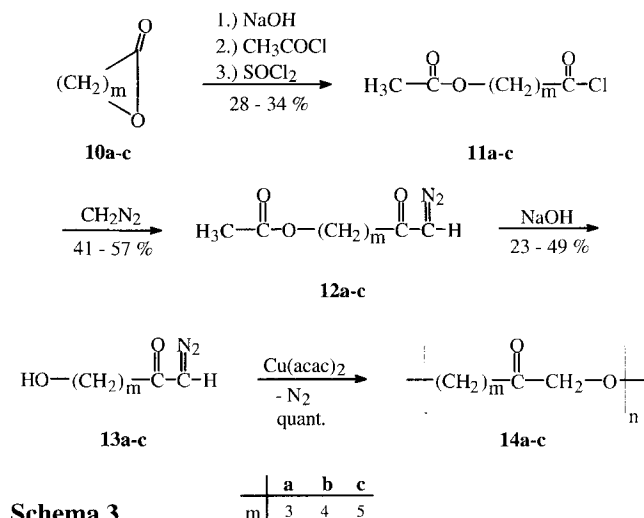


Abb. 2 Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Modellsubstanz 1,16-Diphenyl-2,15-dioxahexadecan-4,13-dion (**9b**) und des Oligoetherketons **2b** (δ -Skala bez. TMS, CDCl_3 als Solvens).

Die Oligoetherketone **14a–c** lassen sich in der Kernresonanz wiederum durch die Methylengruppen zwischen dem Ethersauerstoff und der Carbonylgruppe eindeutig charakterisieren. Man erhält $\delta(^1\text{H}) = 4,00 \pm 0,01$ und $\delta(^{13}\text{C}) = 75,3 \pm 0,6$. Die mit Polystyrol als Eichsubstanz erhaltenen GPC-Werte M_w/M_n liegen für **14a** bei 618/561, für **14b** bei 1048/856 und für **14c** bei 1304/901. Das entspricht Oligomerisationsgraden n von 6 bis 10, also Werten wie bei **2a,b**. Es sei allerdings dazu bemerkt, daß Polystyrol als Eichsubstanz keinesfalls ideal ist; die gemessenen Werte von M_w und M_n stellen nach unserer Erfahrung die untere Grenze dar.

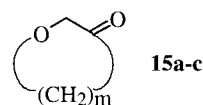
Abschließend soll hier auf die Möglichkeit der intramolekularen Insertion eingegangen werden. Aus **13a–c** könnten die entsprechenden Oxacycloalkanone **15a–c** entstehen.

Wir haben über diesen Reaktionstyp zur Bildung von 3-Oxacanonen ($n = 5$) früher berichtet [13]. Dabei wurden die von Moody vorgeschlagenen Reaktionsbedingungen [14, 15] in modifizierter Form angewendet. Der Ringschluß zum Achtring erfolgt mit hoher Ausbeute. Mit Kupfer(II)acetylacetonat als Katalysator und Konzentrationen von ca. 10^{-3} mol/L an Diazoverbindung **13a–c** spielt dieser Prozeß als Konkurrenz zur Bildung der Oligomeren **14a–c** keine Rolle. Selbst im Rohpro-



Schema 3

dukt konnten die Ringverbindungen **15a–c** nicht oder allenfalls in Spuren detektiert werden.



Wir danken dem Materialwissenschaftlichen Forschungszentrum der Universität Mainz und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren als KBr-Preßlinge, in reiner Phase oder in CHCl_3 erfolgte mit einem Beckman Acculab 4-Spektrometer. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Bruker-Geräten AM 400 und AC 200 erhalten. Zur Registrierung der Massenspektren diente ein Finnigan MAT 95 bzw. ein Bruker MALDI-TOF-Gerät. Die GPC-Messungen wurden mit der Anlage Gynkotek/UV-Detektion (Biotronik) mit den Säulen 100 Å/60cm und 102–105 Å/60 cm PSS-Gel durchgeführt. Die Elementaranalysen der neuen Verbindungen wurden im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz angefertigt; sie entsprechen im Rahmen der üblichen Abweichung der Berechnung.

1,8-Bis(diazo)-octan-2,7-dion (**3a**)

Herstellung nach Lit. [7, 8], Ausb. 62%, gelbe Kristalle, $F. 71^\circ\text{C}$ (Lit. $69–71^\circ\text{C}$ [8]). ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,60$ (m, 4H, 4-H, 5-H), 2,30 (m, 4H, 3-H, 6-H), 5,25 (s, 2H, 1-H, 8-H). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta/\text{ppm} = 24,2$ (C-4, C-5), 40,2 (C-3, C-6), 54,2 (C-1, C-8), 194,4 (C-2, C-7).

1,12-Bis(diazo)-dodecan-2,11-dion (**3b**)

Herstellung nach Lit. [7, 9], Ausb. 41%, gelber Feststoff, $F.$

91 °C (Lit. 91 °C [7]). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,25 (m, 8H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H), 1,60 (m, 4H, 4-H, 9-H), 2,30 (m, 4H, 3-H, 10-H), 5,25 (s, 2H, 1-H, 12-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ/ppm = 24,8 (C-4, C-9), 28,8 (C-5, C-6, C-7, C-8), 40,7 (C-3, C-9), 54,0 (C-1, C-12), 195,1 (C-2, C-11).

Umsetzung der Bisdiazoketone **3a,b** mit Benzylalkoholen in Gegenwart von Kupfer(II)acetylacetonat (Allgemeine Vorschrift)

Zwei Äquivalente Benzylalkohol bzw. ein Äquivalent 1,4-Benzoldimethanol (4-Hydroxymethylbenzylalkohol) werden in benzolischer Lösung mit 1–2 Molprozent Kupfer(II)acetylacetonat versetzt und unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Man tropft langsam 1 Äquivalent einer ca. 10⁻³M benzolischen Lösung von **3a,b** hinzu und rührt unter Rückfluß solange, bis laut DC-Kontrolle (Kieselgel/Benzol) keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist. Der Katalysator wird über einen Wattebausch abfiltriert und der eingeeengte Rückstand über ca. 100 g Kieselgel filtriert.

Oligomere **2a/7a** aus **3a**

Grünweißer, unsmelzbarer Feststoff; Ausbeute 88%. – IR (CHCl₃): ν/cm⁻¹ = 2920, 1700, 1090. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,60 (br. m, 4H, CH₂), 2,40 (br. m, 4H, CH₂), 4,00 (s, 4H, O–CH₂–CO), 4,55 (s, 4H, Ph–CH₂–O), 7,30 (s, 4H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 22,7 (CH₂), 38,6 (CH₂), 73,1 (Ph–CH₂–O), 74,9 (O–CH₂–CO), 128,3 (aromat. CH), 137,2 (aromat. C_q), 208,7 (CO).

Oligomer **2b/8b** aus **3b**

Grünweißer, unsmelzbarer Feststoff; Ausbeute 89%. – IR (KBr): ν/cm⁻¹ = 2920, 1705, 1085. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,25 (br. m, 8H, CH₂), 1,55 (br. m, 4H, CH₂), 2,40 (br. m, 4H, CH₂), 4,05 (s, 4H, O–CH₂–CO), 4,55 (s, 4H, Ph–CH₂–O), 7,35 (s, 4H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 23,2/29,1/29,1/39,0 (CH₂), 73,0 (Ph–CH₂–CO), 74,9 (O–CH₂–CO), 128,1 (aromat. CH), 137,2 (aromat. C_q), 208,8 (CO).

1,16-Diphenyl-2,15-dioxahexadecan-7,13-dion (1,12-Dibenzyl-2,11-dion) **9b**

Die Herstellung erfolgt nach der oben angegebenen allgemeinen Vorschrift. Man isoliert ein viskoses Öl in einer Ausb. von 88%. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,25 (m, 8H, 7-H, 8-H, 9-H, 10-H), 1,55 (m, 4H, 6-H, 11-H), 2,45 (t, 4H, 5-H, 12-H), 4,05 (s, 4H, 3-H, 14-H), 4,60 (s, 4H, 1-H, 16-H), 7,35 (m, 10H, Ph-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 23,2/29,0/29,0 (C-6,7,8,9,10,11), 38,9 (C-5, C-12), 73,3 (C-1, C-16), 74,9 (C-3, C-14), 127,8/127,9/128,4 (aromat. CH), 137,2 (aromat. C_q), 208,8 (C-4, C-13). – MS (70 eV): m/z (%) = 410 (≤ 1) [M⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺].

Säurechloride **11a–c**

Die Herstellung erfolgte nach gängigen Verfahren durch alkalische Hydrolyse von Lactonen [16], Acetylierung von Alkoholen [17] und Erzeugung von Carbonsäurechloriden [18].

Acetoxydiazoketone **12a–c**

Zu 0,1M ω-Acetoxyalkansäurechlorid **11a–c** in 100 ml was-

serfreiem Ether werden langsam unter Rühren bei 0 °C 200 ml einer aus 41,2 g (0,4 mol) *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff hergestellten etherischen Diazomethanlösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 30 min bei 0 °C und 1 h bei Raumtemperatur. Die flüchtigen Anteile werden bei 20 °C am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (60 × 2,5 cm) gereinigt. Mit Dichlormethan/Aceton 19:1 bis 8:1 eluiert man die Produkte **12a–c**.

5-Acetoxy-1-diazopentan-2-on (**12a**)

Gelbes Öl, Ausb. 41%. – IR(rein): ν/cm⁻¹ = 2080 (CN₂) [19].

6-Acetoxy-1-diazohexan-2-on (**12b**)

Gelbes Öl, Ausb. 61%. – IR(rein): ν/cm⁻¹ = 2090 (CN₂) [19].

7-Acetoxy-1-diazoheptan-2-on (**12c**)

Gelbes Öl, Ausb. 57%. – IR(rein): ν/cm⁻¹ = 2090 (CN₂) [19].

Hydroxydiazoketone **13a–c**

Zu 60 ml 2M Natronlauge tropft man langsam bei 0 °C 0,1 Mol Acetoxydiazoketon **12a–c**, das in 50 ml Methanol gelöst ist. Nach 1h Rühren bei 0–5 °C extrahiert man dreimal mit 50 ml Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und entfernt die flüchtigen Anteile bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (60 × 2,5 cm) mit Dichlormethan/Aceton (3:1) gereinigt.

1-Diazo-5-hydroxy-pentan-2-on (**13a**)

Gelbes Öl, Ausb. 23%. – IR(rein): ν/cm⁻¹ = 2100 (CN₂) [20].

1-Diazo-6-hydroxy-hexan-2-on (**13b**)

Gelbes Öl, Ausb. 49%. – IR(rein): ν/cm⁻¹ = 2080 (CN₂) [20].

1-Diazo-7-hydroxy-heptan-2-on (**13c**)

Gelbes Öl, Ausb. 40%. – IR(rein): ν/cm⁻¹ = 2090 (CN₂) [20].

Die Polyinsertion von **13a–c** mit Kupfer(II)acetylacetonat wird genau wie bei **3a,b** durchgeführt – allerdings ohne Zusatz der Benzylalkohol-Komponente.

Tab. 1 ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **11a–c**, **12a–c** und **13a–c** (δ-Werte in CDCl₃ bez. auf TMS als interner Standard)

Verb.	CH ₃ CO s(3 H)	OCH ₂ t(2H)	CH ₂ m	CH ₂ CO t(2H) ^{a)}	CHN ₂ s(1H)
11a	2,05	4,05	1,95 (2H)	2,95	
12a	2,00	4,05	1,90 (2H)	2,40	5,25
13a		3,65	1,85 (2H)	2,45	5,30
11b	2,01	4,05	1,70 (4H)	2,95	
12b	2,00	4,00	1,60 (4H)	2,30	5,25
13b		3,60	1,65 (4H)	2,35	5,25
11c	2,00	4,05	1,40 (2H), 1,65 (4H)	2,86	
12c	2,00	3,95	1,35 (2H), 1,55 (4H)	2,25	5,20
13c		3,65	1,45 (2H), 1,65 (4H)	2,30	5,25

^{a)} Die eingeschränkte Drehbarkeit in der Diazoketongruppe macht sich zuerst in einer Verbreiterung der Signale der α-CH₂-Gruppe bemerkbar.

Tab. 2 ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **11a–c**, **12a–c** und **13a–c** (δ -Werte in CDCl_3)

Verb.	H_3C	COO	OCH_2	CH_2	$\text{CH}_2\text{CO}^{\text{a)}$	CO	$\text{CHN}_2^{\text{a)}$
11a	20,5	170,6	62,2	24,2	43,6	173,2	
12a	20,8	170,8	63,4	23,9	36,9	193,5	54,4
13a			61,9	27,7	37,5	195,3	54,7
11b	20,8	170,9	63,4	22,7, 27,3	46,4	173,4	
12b	20,8	171,0	63,8	21,4, 28,0	40,1	194,4	54,4
13b			61,8	21,1, 31,8	40,3	195,5	54,6
11c	20,9	171,2	64,2	24,6, 24,9, 28,2	46,9	173,6	
12c	20,8	170,1	64,1	24,6, 25,5, 28,3	40,6	194,6	54,3
13c			62,4	24,7, 25,6, 32,3	40,7	195,1	54,3

^{a)} Die eingeschränkte Drehbarkeit in der Diazoketongruppe macht sich zuerst in einer Verbreiterung der Signale der α - CH_2 -Gruppe bemerkbar.

Oligomer **14a**

Viskoses Öl, Ausb. 89%. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,90$ (m, 2H, CH_2), 2,50 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$), 3,85 (t, 2H, OCH_2), 4,00 (s, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-CO}$). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 24,7$ (CH_2), 37,4 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 66,0 (OCH_2), 74,9 ($\text{O-CH}_2\text{-CO}$), 207,6 (CO).

Oligomer **14b**

Viskoses Öl, Ausb. 82%. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,65$ (m, 2H, CH_2), 1,80 (m, 2H, CH_2), 2,60 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$), 3,75 (t, 2H, OCH_2), 4,00 (s, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-CO}$). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 23,2$ (CH_2), 31,7 (CH_2), 42,8 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 74,4 (OCH_2), 78,4 ($\text{O-CH}_2\text{-CO}$), 214,9 (CO).

Oligomer **14c**

Viskoses Öl, Ausb. 87%. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,35$ (m, 2H, CH_2), 1,60 (m, 4H, 2 CH_2), 2,45 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$), 3,55 (t, 2H, OCH_2), 4,00 (s, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-CO}$). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 22,9/25,5/29,2$ (3 CH_2), 38,5 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 71,4 (OCH_2), 75,9 ($\text{O-CH}_2\text{-CO}$), 209,1 (CO).

Literatur

- [1] A. Kutner, M. J. S. Dewar, (Minister of Aviation, London), Brit. 1, 060, 611, **1967**; Chem. Abstr. **1967**, 66, P 105341c
- [2] E. I. du Pont de Nemours & Co. Brit. 1, 102, 679, **1968**; Chem. Abstr. **1968**, 68, P 87757c
- [3] B. M. Marks, (E. I. du Pont de Nemours & Co.) U. S. 3441538, **1969**.
- [4] R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Merriam, J. Polym. Sci. Part A1, **1967**, 5, 2375
- [5] J. Lee, C. S. Marvel, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **1983**, 21, 2189
- [6] Vgl. auch P. M. Hergenrother, Angew. Chem. **1990**, 102, 1302; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1990**, 29, 1262
- [7] E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. **1960**, 638, 1
- [8] J. Walker, J. Chem. Soc. **1940**, 1304
- [9] T. S. Work, J. Chem. Soc. **1940**, 1315
- [10] A. Padwa, D. J. Austin, Angew. Chem. **1994**, 106, 1881; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1994**, 33, 1797 und dort zitierte Literatur
- [11] Zur Verifizierung der olefinischen Signale von (*E*)- und (*Z*)-Endionen wurde die Protonenresonanz von 4-Octen-3,6-dion gemessen; das (*E*)-Isomer zeigt ein Singulett bei $\delta = 6,87$ ppm und das (*Z*)-Isomer ein Singulett bei 6,30 ppm.
- [12] Laut MALDI-TOF ist das Verhältnis von **2a** : **7a** ungefähr 1:1; eine exakte quantitative Auswertung ist jedoch problematisch, da die Ionisierung der cyclischen Produkte (ohne polare Endgruppen) bevorzugt sein sollte. Die Endgruppenbestimmung von **2a** im ^1H -NMR-Spektrum scheitert an der Überlagerung der Signale aller benzyliischen OCH_2 -Gruppen.
- [13] H. Meier, E. Stavridou, S. Roth, W. Mayer, Chem. Ber. **1990**, 123, 1411
- [14] J. C. Heslin, C. J. Moody, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1988**, 1417
- [15] J. C. Heslin, C. J. Moody, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, Tetrahedron Lett. **1986**, 27, 1403
- [16] H. Henecka, E. Ott in Houben–Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. 8, S. 423, Thieme Verlag, Stuttgart 1952
- [17] E. Schaumann in Houben–Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. 6, 1b, S. 832, Thieme Verlag, Stuttgart 1984
- [18] R. Stroh in Houben–Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. 5, 3, S. 862, Thieme Verlag, Stuttgart 1962
- [19] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **12a–c** sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. In den Massenspektren (EI-MS, 70eV) treten die Molekülionen bei **12a–c** mit geringer Intensität ($\leq 4\%$) auf.
- [20] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **13a–c** sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet. In den Massenspektren (EI-MS, 70eV) treten die Molekülionen von **13a–c** nicht auf. Die höchsten m/z -Werte entsprechen den Fragmenten $[\text{M}^+ \cdot -\text{N}_2]$.

Korrespondenzanschrift:
 Prof. Dr. H. Meier
 Institut für Organische Chemie
 Johannes Gutenberg-Universität Mainz
 J.–J.-Becher-Weg 18–22
 D-55099 Mainz