

und 4.89 g (0.70 mol) Lithiumsand in 150 mL THF] nimmt innerhalb von 14 h 6.7 L C₃H₆ (1 bar, 20°C) auf. Das Reaktionsgemisch wird filtriert. Die Gesamtausbeute an C₃H₅Li-Verbindungen (entsprechend ihrer Hydrolyse zu Propen) beträgt 75% (bezogen auf Li). Die Umsetzung eines Teils der Lösung mit Trimethylchlorsilan und die gaschromatographische (GC) Analyse der entstandenen Silylierungsprodukte^[10c, 15] ergibt folgende Zusammensetzung der C₃H₅Li-Verbindungen (in %): 89.8 (2), 0.5 (3), 1.9 (4), 7.8 (5). C₃H₅Li·THF wird kristallin – wie für C₂H₅Li·THF beschrieben – isoliert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus THF/Pentan (1 : 1) erhält man C₃H₅Li·THF mit 98.5% (2) (Rest: 0.1% (3), 1.4% (4))^[16].

C₈H₁₅Li: Zu einer Lösung von 11.55 g (103 mmol) 1-Octen, 0.32 g (1.0 mmol) (1a) und 0.28 g (2.0 mmol) ZnCl₂ (wasserfrei) in 100 mL THF werden bei 0°C und unter Röhren 1.73 g (249 mmol) Lithiumsand gegeben. Es wird 24 h bei 0°C gerührt. Die dunkelviolette Suspension wird bei Raumtemperatur filtriert und das Filtrat bei 0.2 Torr bis zur Trockne eingedampft; im Destillat findet man gaschromatographisch neben THF 3.56 g 1-Octen (30.8% des eingesetzten Materials). Der Rückstand wird in Ether gelöst und die Lösung nach Zugabe von Trimethylchlorsilan (im Überschuss) 12 h gerührt. Es wird mit Wasser ausschüttelt, neutral gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet und der Ether abdestilliert. Die anschließende Destillation unter vermindertem Druck liefert unter anderem 13.97 g einer Fraktion (K_p = 35–43 °C/0.2 Torr), die nach GC- oder GC-MS-Analyse zu 74.8, 1.9, 0.8, 0.4 und 0.4% aus isomeren Trimethylsilyloctenen besteht (Rest Hexamethyldisiloxan). Die Hauptkomponente ist (*E*)-1-Trimethylsilyl-1-octen. Die Gesamtausbeute an C₈H₁₅Li-Verbindungen beträgt 83.2% (bezogen auf umgesetztes 1-Octen), wobei eine Selektivität der Lithierung in (*E*)-1-Stellung von 95.5% erzielt wird.

Eingegangen am 23. Dezember 1980 [Z 794]

- [1] D. L. Skinner, D. J. Peterson, T. J. Logan, *J. Org. Chem.* **32**, 105 (1967).
- [2] a) V. Rautenstrauch, *Angew. Chem.* **87**, 254 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 259 (1975); b) Schweiz. Pat. 585760 (20. 5. 1974); *Chem. Abstr.* **87**, 135878 (1977).
- [3] a) H. Ogura, H. Takahashi, *Synth. Commun.* **3**, 135 (1973); b) H. Gilman, B. J. Gaj, *J. Org. Chem.* **28**, 1725 (1963); c) K. Hafner, H. Kaiser, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **618**, 140 (1958); d) H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Org. Chem.* **23**, 550 (1958).
- [4] a) B. Bogdanović, DOS 2722221 (1978), Studiengesellschaft Kohle; *Chem. Abstr.* **91**, 39135 (1979); b) B. Bogdanović, DOS 2908928 (1980), Studiengesellschaft Kohle.
- [5] 1,6,6a^{2,4}-Trithiapentalene und 1,2-Dithiol-3-thion-Derivate bilden mit einigen Schwermetallsalzen (FeCl₃, CuCl₂, CuCl) 1:2-Addukte, die anstelle der Gemische beider Komponenten zur Herstellung der Katalysatoren verwendet werden können.
- [6] a) G. Traverso, *Ann. Chim. (Rome)* **44**, 1018 (1954); b) E. Klinsberg, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3244 (1963).
- [7] B. Bogdanović, C. Krüger, P. Locatelli, *Angew. Chem.* **91**, 745 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 684 (1979).
- [8] B. Wermecke, Dissertation, Universität Bochum 1979.
- [9] Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 78 (1980), zit. Lit.
- [10] a) D. Y. Curtin, J. W. Crump, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1022 (1958); b) N. L. Allinger, R. B. Hermann, *J. Org. Chem.* **26**, 1040 (1961); c) D. Seyerth, L. G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 883 (1964); d) G. M. Whitesides, C. P. Casey, J. K. Krieger, *ibid.* **93**, 1379 (1971); e) J. W. Patterson Jr., J. H. Fried, *J. Org. Chem.* **39**, 2506 (1974); f) C. J. Sih, R. G. Salomon, P. Price, R. Sood, G. Peruzzotti, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 857 (1975); g) A. F. Kluge, K. G. Untch, J. H. Fried, *ibid.* **94**, 7827 (1972); h) E. J. Corey, D. J. Beames, *ibid.* **94**, 7210 (1972); i) E. J. Corey, H. S. Sachdev, *ibid.* **95**, 8483 (1973); j) C. J. Sih, J. B. Heather, R. Sood, P. Price, G. Peruzzotti, L. F. Hsu Lee, S. S. Lee, *ibid.* **97**, 865 (1975); k) H. Neumann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **111**, 2785 (1978), zit. Lit.
- [11] Ein Weg zu (*E*)-1-Lithio-1-alkenen unter Umgehung der (*E*)-1-Halogen-1-alkene ist die von E. J. Corey und R. H. Wollenberg (*J. Org. Chem.* **40**, 2265 (1975)) beschriebene Reaktion von (*E*)-1-Tri-*n*-butylstannyli-1-alkenen mit *n*-Butyllithium.

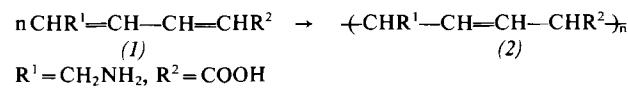
- [12] a) G. Zweifel, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2753 (1967); b) H. C. Brown, D. H. Bowman, S. Misumi, M. K. Unni, *ibid.* **89**, 4531 (1967); c) H. C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, *ibid.* **95**, 5786 (1973); d) R. B. Miller, T. Reichenbach, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 543.
- [13] Frau Chem.-Tech. A. Marjanović danken wir für die Ausarbeitung der Arbeitsvorschriften.
- [14] 3/4 des in Lösung vorhandenen Vinylolithiums konnten auf diese Weise als C₂H₃Li·C₄H₈O isoliert werden; die Hydrolyse lieferte 94% der berechneten Menge Ethylen.
- [15] D. Seyerth, L. G. Vaughan, *J. Organomet. Chem.* **1**, 138 (1963).
- [16] Ca. 70% des in Lösung vorhandenen (2) konnten als C₃H₅Li·C₄H₈O isoliert werden.

Synthese eines neuen amphoteren Polyelektrylyten durch Polymerisation von 6-Amino-2,4-hexadiensäure in Schichtperowskiten**

Von Bernd Tieke und Gerhard Wegner*

Alkylammoniumverbindungen können, über Wasserstoffbrücken gebunden, in anorganische Matrizen eingebaut werden. Am bekanntesten sind Einlagerungen in Silicatschichten^[1] und Bildung von Komplexkristallen mit Übergangsmetallhalogeniden MX₂, sogenannten Schichtperowskiten der Formel (C_nH_{2n+1}—NH₃)₂MX₄^[2]. Über magnetische Eigenschaften sowie Phasenumwandlungen dieser Schichtperowskite liegen zahlreiche Untersuchungen vor^[3]. Ihre Eignung als Matrize für organische Festkörperreaktionen wurde bisher nicht geprüft.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Beobachtung, daß ω -Aminosäuren ebenso wie *n*-Alkylamine in „Schichtperowskiten“ kristallisieren können. 6-Amino-2,4-hexadiensäure (1) bildet Komplexkristalle mit mehreren Übergangsmetallhalogeniden MX₂ (CdCl₂, CdBr₂, MnCl₂, FeCl₂ und CuCl₂). Unter UV- ($\lambda = 254$ nm) und ⁶⁰Co- γ -Bestrahlung tritt nur bei den Komplexen mit CdCl₂, MnCl₂ und FeCl₂ eine Festkörperreaktion unter Bildung eines 1,4-disubstituierten *trans*-Polybutadiens der Struktur (2) ein. Der Umsatz beträgt nach einer γ -Dosis von 30 Mrad über 90%. In den anderen Komplexen findet keine Polymerisation statt. Von 1,4-disubstituierten Dienen ist diese nach dem Mechanismus einer 1,4-Addition ablaufende Polymerisation bisher weder in kristallinem Zustand noch in Einschlüsseverbindungen bekannt^[4].



Das 22.6 MHz-¹³C-NMR-Spektrum von mit 30 Mrad bestrahlten und in 1 N KOD-Lösung gelösten Kristallen zeigt außer den Signalen des nicht umgesetzten Monomers nur die des 1,4-Addukts: COO⁻ ($\delta = 184.2$), isolierte *trans*-C=C ($\delta = 135.4/134.2$) und drei Signale im Bereich der aliphatischen C-Atome ($\delta = 59.2/49.8/45.2$), die den beiden entstehenden asymmetrischen C-Atomen und der CH₂NH₂-Gruppe zuzuordnen sind.

Unter der Annahme, daß die Signale der asymmetrischen C-Atome jeweils nur einem Chiralitätszentrum zuzuordnen sind und unter Berücksichtigung der Entstehungsweise des Polymers im kristallinen Zustand wird auf eine *erythro*-diisotaktische Anordnung der Substituenten geschlossen. Das Polymer liegt als Racemat vor.

[*] Prof. Dr. G. Wegner [*], B. Tieke

Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde durch die Stiftung Volkswagenwerk (Projekt „Physik und Chemie unkonventioneller Materialien“) unterstützt. Dr. H. Arend, ETH Zürich, sei für anregende Diskussionen gedankt.

Röntgen-Strukturuntersuchungen zeigen, daß sich die Struktur während der Reaktion nur wenig ändert. Beim CdCl_2 -Komplex vergrößert sich der Abstand zweier Metallionenschichten um nur 0.9 auf 17.9 Å. Taktizität des Produktes, geringe Strukturänderungen sowie Steuerung der Reaktivität durch die Ionenart der Matrix machen eine topochemische Kontrolle der Reaktion wahrscheinlich. Aus Abbildung 1 geht hervor, daß die durch 1,4-Addition der Diengruppen entstandenen Polymerketten gestreckt in einer Ebene parallel zur anorganischen Matrix liegen.

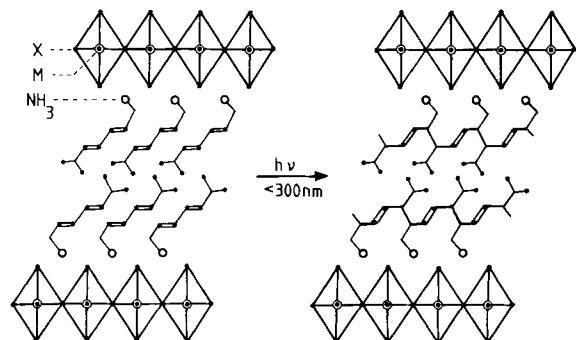


Abb. 1. Schematische Darstellung des Reaktionsablaufs.

Die polymerisierte Aminosäure kann von der Matrix durch Lösen in starken Basen und anschließendes Wiederausfällen als amphoterer Polyelektrolyt abgetrennt werden. Er hat ein mittleres Molekulargewicht von ca. 35000 (ermittelt durch GPC in 2.5proz. wässriger $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ -Lösung), löst sich in starken Säuren ($\text{pH} \leq 2.0$) und Basen ($\text{pH} \geq 10.2$) und ist nach Wiederausfällen kristallin. Wir prüfen zur Zeit seine Eignung als polymerer Komplexbildner.

Arbeitsvorschrift

Zu 2 mmol (1)^[5] in ca. 20 mL 0.1 N HCl werden 2 mL einer 0.5 M wässrigen MX_2 -Lösung gegeben. Kristallisation erfolgt durch Abdunsten des Lösungsmittels im Exsikkator über P_2O_5 . Bei Mn^{2+} und Fe^{2+} empfiehlt es sich, unter Stickstoff zu arbeiten.

Eingegangen am 14. Januar 1981 [Z 796]

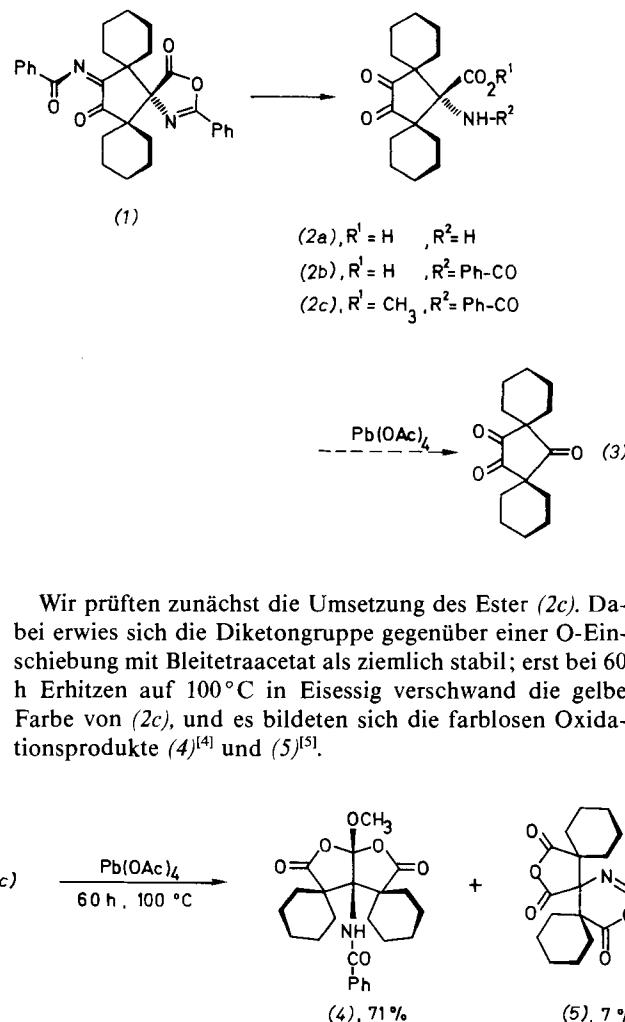
- [1] G. Lagaly, A. Weiss, Kolloid-Z. Z. Polym. 243, 48 (1971).
- [2] a) U. Walther, D. Brinkmann, G. Chapuis, H. Arend, Solid State Commun. 27, 901 (1978); b) H. Arend, W. Huber, F. H. Mischofsky, G. H. Richter-van Leeuwen, J. Cryst. Growth 43, 213 (1978).
- [3] a) H. Arend, J. Schoenes, P. Wachter, Phys. Status Solidi B 69, 105 (1975); b) W. Depmeier, J. Felsche, G. Wildermuth, J. Solid State Chem. 21, 57 (1977); c) C. Bellitto, P. Day, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1207.
- [4] a) G. M. J. Schmidt et al.: Solid State Photochemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1976, S. 93ff.; b) K. Takemoto, M. Miyata, J. Macromol. Sci. C18, 83 (1980).
- [5] P. Karrer, R. Schwyzer, Helv. Chim. Acta 29, 1191 (1946).

Herstellung eines stabilen Diacylorthoesters durch O-Einschiebung bei der Reaktion eines 1,2-Diketons mit Bleitetraacetat^[**]

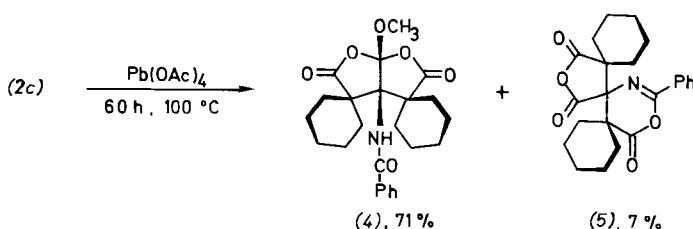
Von Siegfried Mohr^[*]

Das leicht zugängliche Festkörper-Photodimer (1)^[1a,b] sollte sich als Edukt zur Herstellung des bisher unbekann-

ten Dispirotriketons (3) eignen^[1c]. Als Vorstufen für (3) bieten sich die Dioxoaminosäuren (2a) und (2b) an, die aus (1) durch Hydrolyse jeweils in einem Schritt in hoher Ausbeute zugänglich sind^[1a,c]. Für den oxidativen Abbau der Aminosäurefunktion zur Carbonylgruppe sollte Bleitetraacetat verwendet werden^[2]. Komplikationen durch die Diketongruppe waren aber nicht auszuschließen, da nicht-enolisierbare 1,2-Diketone mit Bleitetraacetat unter O-Einschiebung zu cyclischen Anhydriden oder den entsprechenden Estern reagieren können^[3].



Wir prüften zunächst die Umsetzung des Ester (2c). Dabei erwies sich die Diketongruppe gegenüber einer O-Einschiebung mit Bleitetraacetat als ziemlich stabil; erst bei 60 h Erhitzen auf 100 °C in Eisessig verschwand die gelbe Farbe von (2c), und es bildeten sich die farblosen Oxidationsprodukte (4)^[4] und (5)^[5].



Das Hauptprodukt (4)^[6] hat ein um 16 Einheiten höheres Molekulargewicht als (2c), und die Diketongruppe ist nicht mehr vorhanden (IR, UV)^[4]. Insgesamt sind die spektroskopischen Daten von (4) mit der erwarteten Sechsring-anhydrid-Struktur (6) aber nicht zu vereinbaren; die problemlose Zuordnung der IR- und ^{13}C -NMR-Spektren^[4] wurde erst durch eine Röntgen-Strukturanalyse möglich, die für dieses Oxidationsprodukt die sehr ungewöhnliche Struktur eines tetracyclischen Dispirodiacyl-orthoesters (Abb. 1a) ergab. Nach dem ^{13}C -NMR-Spektrum hat (4) in Lösung m-Symmetrie. Im Kristall ist das nicht mehr der Fall; das zentrale bicyclische Dilacton-System ist verdrillt (Abb. 1b). Die Kristallstrukturanalyse bestätigt damit auch die kürzlich aufgrund von LIS- und Kraftfeld-Rechnungen abgeleitete ähnliche Konformation von Perhydrofuro[2,3-b]furanen^[7].

Acylorthoester sind hydrolyseempfindlich; einige Monoacylorthoester konnten allerdings isoliert werden^[8]. Noch empfindlicher sollten die Diacylorthoester sein. Die

[*] Dr. S. Mohr

Institut für Organische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.