



Röntgen-Strukturuntersuchungen zeigen, daß sich die Struktur während der Reaktion nur wenig ändert. Beim  $\text{CdCl}_2$ -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.

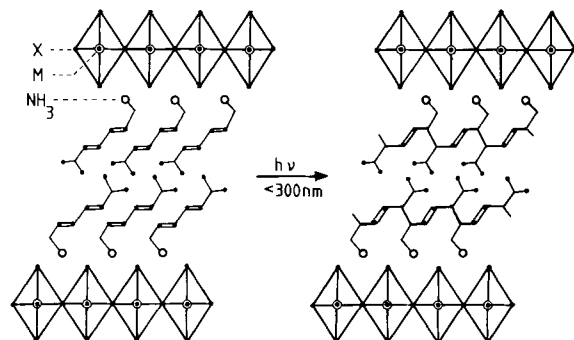


Abb. 1. Schematische Darstellung des Reaktionsablaufs.

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)<sup>[5]</sup> in ca. 20 mL 0.1 N HCl werden 2 mL einer 0.5 M wäßrigen  $\text{MX}_2$ -Lösung gegeben. Kristallisation erfolgt durch Abdunsten des Lösungsmittels im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Bei  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  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. Mischgofsky, 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. 93 ff.; b) K. Takemoto, M. Miyata, J. Macromol. Sci. C 18, 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<sup>[\*\*]</sup>

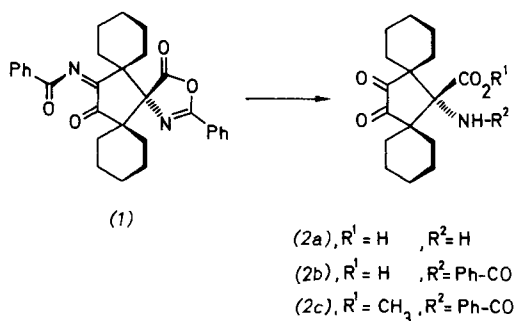
Von Siegfried Mohr<sup>[\*]</sup>

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

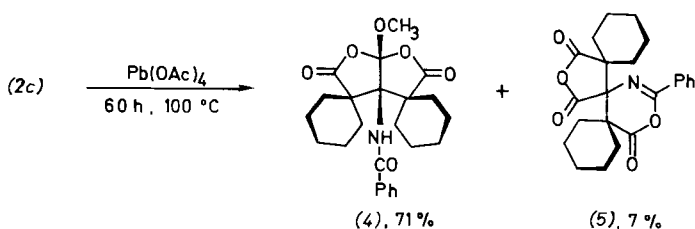
[\*] Dr. S. Mohr  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel

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

ten Dispirotriketons (3) eignen<sup>[1c]</sup>. 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<sup>[1a,c]</sup>. Für den oxidativen Abbau der Aminosäurefunktion zur Carbonylgruppe sollte Bleitetraacetat verwendet werden<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3]</sup>.



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)<sup>[4]</sup> und (5)<sup>[5]</sup>.



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

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