

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.

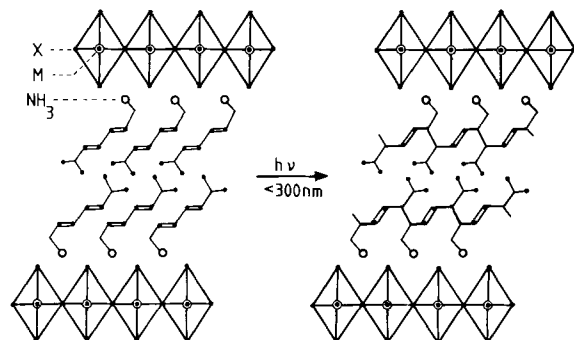


Abb. 1. Schematische Darstellung des Reaktionsablaufs.

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. 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^[**]

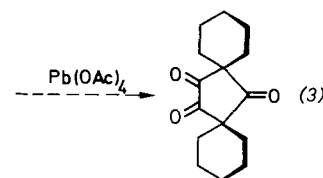
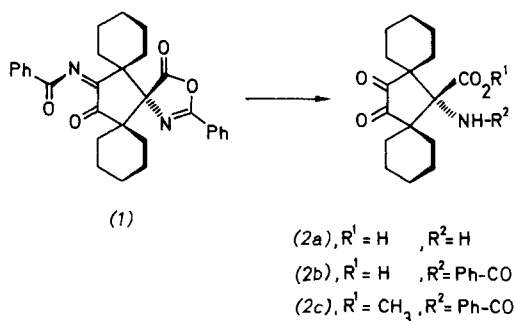
Von Siegfried Mohr^[*]

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

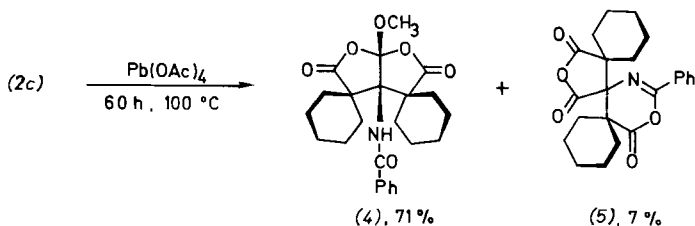
[*] Dr. S. Mohr
Institut für Organische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel

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

ten Dispirotriketons (3) eignen^[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

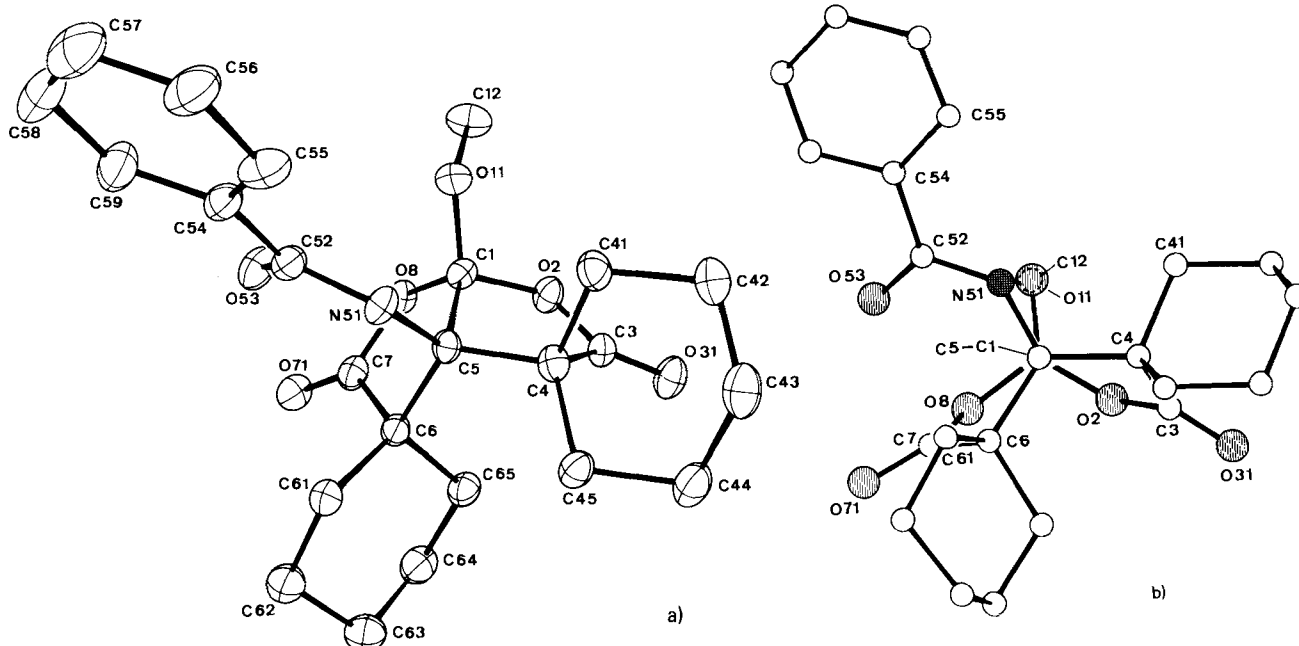
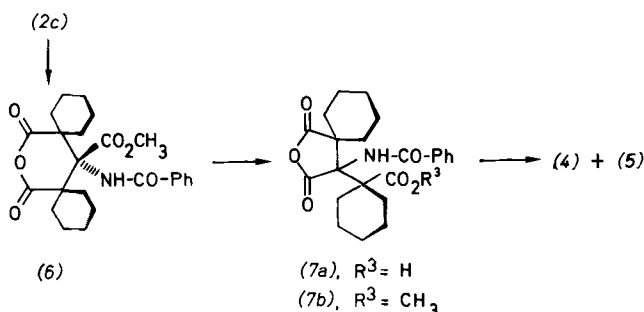


Abb. 1. a) ORTEP-Darstellung (30%) des Diacylorthoesters (4); b) Parallelprojektion von (4) entlang der Bindung C5—C1. Torsionswinkel: C4—C5—C1—O2 = 29.8, C6—C5—C1—O8 = 20.9, N51—C5—C1—O11 = 25.5°. — (4) bildet farblose Prismen; $a = 12.751(2)$, $b = 13.685(2)$, $c = 13.401(2)$ Å, $\beta = 108.46(1)^\circ$, $P2_1/c$, $Z = 4$; 4541 unabhängige Reflexe (4936 gemessen), davon 2419 mit $I > 2\sigma(I)$, Enraf-Nonius CAD-4; direktes Verfahren, SHELX; $R = 0.054$. — Die Röntgen-Strukturanalyse wurde zusammen mit Priv.-Doz. Dr. C. Krüger am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, durchgeführt.

ungewöhnliche Stabilität von (4) beruht möglicherweise auf der stark raumfüllenden tetracyclischen Spirostruktur.



Das farblose Nebenprodukt (5) entsteht aus (2c) durch formale O-Einschiebung und folgende Methanolabspaltung. Die angegebene Struktur ist durch unabhängige Synthese (Wasserabspaltung mit Ac₂O)^[9a] aus der Fünfring-anhydrid-carbonsäure (7a) gesichert^[9b]. Die letztgenannte Reaktion deutet an, daß sich (4) und (5) über die bisher nicht isolierten Anhydridester (6) und (7b) bilden könnten.

Eingegangen am 7. Oktober 1980 [Z 799]

- [5] (5), Fp = 180–181 °C (Chloroform/Methanol), Ausb. 7%; IR (KBr): 1850, 1780 (Anhydrid- und Oxazinon-C=O), 1665 cm⁻¹ (C=N); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 45.4$, 54.9 (s, Spirocyclohexan-C), 77.3 (s, Spiro-C—N), 154.3 (s, O—C=N), 167.0, 168.6 (s, Anhydrid-C=O), 171.3 (s, Oxazinon-C=O).
- [6] (4) und (5) wurden durch fraktionierende Kristallisation aus Chloroform/Ether und Chromatographie der Mutterlaugen mit Benzol/3% Methanol an Silicagel 60 (Merck) getrennt.
- [7] Y. Kojima, N. Kato, Y. Terada, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4667.
- [8] H. W. Post, E. R. Erickson, *J. Org. Chem.* 2, 260 (1937); R. P. Narain, R. C. Mehrotra, *Indian J. Chem.* 4, 538 (1966); R. C. Blume, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1047; J. F. W. McOmie, J. M. Blatchly, *Org. React.* 19, 199, 210 (1972); R. H. DeWolfe, *Synthesis* 1974, 153; G. Wulff, U. Schröder, W. Schmidt, *Angew. Chem.* 91, 337 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 309 (1979).
- [9] a) C. C. Barker, *J. Chem. Soc.* 1954, 317; b) W. Dasch, Diplomarbeit, Universität Kiel 1977.

Pterodactyladien (Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{7,10}]deca-3,8-dien)^[**]

Von Hans-Dieter Martin, Bernhard Mayer,
Marianne Pütter und Hans Höchstetter^[*]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Pterodactyladien-Derivate (1), hochgespannte (Spannungsenergie etwa 110 kcal/mol) (CH)₁₀-Verbindungen, sind bisher auf zwei Wegen zugänglich gewesen: Durch Diels-Alder-Reaktion elektrophiler Alkine mit zwei Äquivalenten Cyclobutadien^[1] oder durch Reaktion von 3,6-disubstituierten 1,2,4,5-Tetrazinen mit Cyclobutadien und anschließende Photoeliminierung von Stickstoff^[2] konnten die 1,6-disubstituierten Tetracyclen (1b)–(1d) hergestellt

- [1] a) S. Mohr, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2461; b) 1980, 593; c) Habilitationsschrift, Universität Kiel 1980.
- [2] R. Lohmar, W. Steglich, *Angew. Chem.* 90, 493 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 450 (1978).
- [3] L. Canonica, B. Danieli, P. Manitto, G. Russo, *Gazz. Chim. Ital.* 100, 1026 (1970).
- [4] (4), Fp = 199–201 °C (Chloroform/Ether), Ausb. 71%; IR (KBr): 3380 (NH), 1790, 1770 (Furanon-C=O), 1672 (Amid I), 1515 cm⁻¹ (Amid II); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 52.5$ (q, CH₃O), 52.5 (s, Spiro-C), 73.0 (s, C—NH), 117.8 (s, C(O)₃), 168.0 (s, Amid-C=O), 172.9 (s, Furanon-C=O). — Aus Chloroform/Ether ist eine weitere Modifikation erhältlich: farblose Prismen der Zusammensetzung C₂₄H₂₀NO₆ · 1/2 (C₂H₅)₂O, Fp = 145–148 °C, IR (KBr): 3450, 1795–1775, 1672, 1520 cm⁻¹.

[*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. B. Mayer, M. Pütter, Dipl.-Chem. H. Höchstetter
Institut für Organische Chemie I der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Kleine und Mittlere Ringe, 39. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 38. Mitteilung: B. Albert, W. Berning, C. Burschka, S. Hünig, H.-D. Martin, F. Proksch, *Chem. Ber.* 114, 423 (1981).