

Arbeitsvorschrift

Die geschützte Dehydroaminosäure und 1.2 bis 2 Äquivalente des Glycosylbromids werden in wasserfreiem Toluol gelöst (ca. 0.1 M) und auf etwa 60 °C erwärmt. Unter Inertgas gibt man nun 1.2 bis 2 Äquivalente Bu_3SnH und katalytische Mengen AIBN zu.

Nach dem Abreagieren der Dehydroaminosäure (DC-Kontrolle) wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und zum Entfernen der Zinnverbindungen drei- bis fünfmal mit Hexan extrahiert. Das Acetonitril wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das verbleibende Öl an Kieselgel chromatographiert. Die so erhaltenen Produkte sind Diastereomerenmische aus L- und D-Aminosäuren.

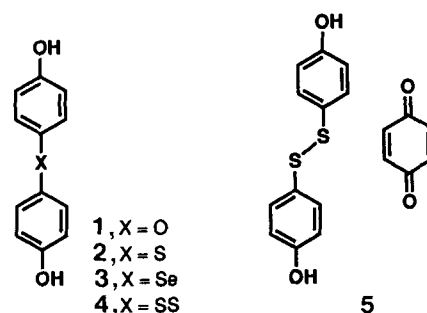
Eingegangen am 27. Januar 1992 [Z 5151]

- [1] J. Montreuil in *Comprehensive Biochemistry, Band 19 BII* (Hrsg.: A. Neuberg, L. L. van Deenen), Elsevier, Amsterdam, **1982**, S. 1–189.
- [2] N. Sharon, H. Lis, *Chem. Eng. News* **1981**, 59 (13), 21–44.
- [3] a) K. Olden, J. B. Parent, S. L. White, *Biochem. Biophys. Acta* **1982**, 650, 209–232; b) K. Olden, B. A. Bernard, M. J. Humphries, T.-K. Yeo, K.-T. Yeo, S. L. White, S. A. Newton, H. C. Bauer, J. B. Parent, *Trends Biochem. Sci.* **1985**, 10, 78–82.
- [4] a) B. Giese, J. Dupuis, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 633–634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 622–623; b) B. Giese, J. Dupuis, M. Leising, M. Nix, H. J. Lindner, *Carbohydr. Res.* **1987**, 171, 329–341; c) B. Giese, T. Linker, R. Muhn, *Tetrahedron* **1989**, 45, 935–940.
- [5] M. Kottenhahn, Dissertation, Universität Frankfurt, **1989**. Die Synthese ähnlicher Verbindungen wurde kürzlich beschrieben: G. Simchen, E. Pürkner, *Synthesis* **1990**, 525–527; L. Colombo, G. Casiraghi, A. Pittalis, G. Rasso, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3897–3900.
- [6] M. J. Miller, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3131–3132.
- [7] V. Wittmann, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, **1990**.
- [8] Beispielsweise (S)-15: $[\alpha]_D^{25} = 50.6$ ($c = 1$, CDCl_3); FAB-MS: m/z 610 ($M + \text{H}^+$); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): $\delta = 7.42$ – 7.32 (m, 5H, C_6H_5), 5.35 (d, 1H, NH), 5.20 (dd, 1H, H-6), 5.30–5.14 (m, 2H, CH_2 -Ph), 5.02 (dd, 1H, H-5), 4.96 (dd, 1H, H-7), 4.46 (m, 1H, H-2), 4.35 (ddd, 1H, H-4), 4.21 (dd, 1H, H-9b), 3.95 (dd, 1H, H-9a), 3.85 (ddd, 1H, H-8), 2.24 (ddd, 1H, H-3b), 2.08 (ddd, 1H, H-3a), 2.10–2.00 (4 s, 12H, OAc), 1.42 (s, 9H, Boc); $J(\text{NH}, 2) = 7.2$, $J(4, 5) = 5.3$, $J(5, 6) = 8.7$, $J(6, 7) = 7.4$, $J(7, 8) = 8.6$, $J(8, 9a) = 2.7$, $J(8, 9b) = 4.8$, $J(9a, 9b) = 12.2$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 171.4$, 170.6, 169.8, 169.4, 169.3, 154.9 (C=O), 135.0, 128.6, 128.5, 128.3 (C_6H_5), 80.1 (CMe_2), 69.9 (C-8), 69.8 (C-6), 69.5 (C-5), 68.7 (C-4), 67.9 (C-7), 67.3 (CH_2 -Ph), 61.5 (C-9), 50.5 (C-2), 28.2 (C-3, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 20.6 (4(CO)CH₃).
- [9] B. Giese, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 993–1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 969–980.
- [10] a) B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1986**, S. 7–10; b) *Angew. Chem.* **1983**, 95, 771–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 753–764.
- [11] 21: FAB-MS: m/z 1425.5 ($M + \text{H}^+$); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): $\delta = 8.12$ (d, 1H, Phe-NH), 7.70–7.10 (m, 36H, Arene), 7.05 (d, 1H, Phe-NH), 6.97 (s, 1H, NH), 5.73 (d, 1H, NH), 5.23–5.13 (m, 4H, 2 CH_2 -Ph), 5.09 (dd, 1H, H-7), 5.04 (dd, 1H, H-5), 4.93 (dd, 1H, H-6), 4.90, 4.64 (je ddd, 2H, je Phe-H- α), 4.33, 3.85 (je m, 2H, Fmoc- CH_2), 4.27, 3.92 (je m, 2H, Fmoc- CH_2), 4.25 (ddd, 1H, H-4), 4.12 (dd, 1H, H-9b), 4.06 (ddd, 1H, H-2), 4.05, 3.94 (je m, 2H, je Fmoc-H-9), 3.74 (dd, 1H, H-9a), 3.30 (ddd, 1H, H-8), 3.10, 2.91 (je dd, 2H, Phe-H- β), 3.08, 3.00 (je dd, 2H, Phe-H- β), 2.62 (dd, 1H, H-3'b), 2.42 (dd, 1H, H-3b), 2.30 (dd, 1H, H-3'a), 1.94 (dd, 1H, H-3a), 2.07–1.94 (4 s, 12H, OAc); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 172.5$, 172.3, 172.2, 170.7, 169.9, 169.7, 169.6, 169.5, 155.9, 155.4 (C=O), 143.8–119.8 (Arene), 68.5 (C-8), 67.8 (C-4, C-5, CH_2 -Ph), 67.3 (C-6, CH_2 -Ph), 67.2 (C-7), 67.1 (2 Fmoc- CH_2), 61.2 (C-9), 60.8 (C-2), 54.9, 53.9 (je Phe-C- α), 51.2 (C-2'), 47.0, 46.8 (je Fmoc-C-9), 40.8 (C-3'), 37.4, 36.7 (je Phe-C- β), 32.5 (C-3), 20.9–20.6 (4 (CO)CH₃).
- [12] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1–31; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1–30.
- [13] A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* **1986**, 67, 565–569.
- [14] H. Kessler, P. Schmieder, M. Köck, M. Kurz, *J. Magn. Reson.* **1990**, 88, 615–618.
- [15] a) A. A. Bothner-By, R. L. Stevens, J. Lee, C. D. Warren, R. W. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 811–813; b) H. Kessler, C. Griesinger, R. Kerssebaum, K. Wagner, R. R. Ernst, *ibid.* **1987**, 109, 607–609; c) C. Griesinger, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1987**, 75, 261–271.
- [16] A. T. Hagler in *The Peptides, Band 7* (Hrsg.: S. Udenfriend, J. Meienhofer, V. Hruby), Academic Press, Orlando, FL, USA, **1985**, S. 214–296.
- [17] Die restrained MD-Simulationen wurden im Vakuum über eine Dauer von 150 ps durchgeführt. Der Zeitschritt für die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen betrug hierbei 1.0 fs. Die Startstrukturen wurden interaktiv mit INSIGHT aufgebaut. Zur Berücksichtigung von Fehlern bei der Messung der ROESY-Kreuzsignalintensitäten und der Konvertierung in Abstände wurden von den experimentell erhaltenen Werten 5% subtrahiert bzw. addiert. Die Simulationen erfolgten zunächst für 5 ps bei einer Temperatur von 1000 K, danach für 10 ps bei 500 K und schließlich für weitere 135 ps bei 300 K. Zur Auswertung dienten nur die letzten 100 ps.

Der dreidimensionale Aufbau von unsymmetrischen Protonen-Elektronen-Transfersystemen mit Disulfidbrücke – der Bis(4-hydroxyphenyl)disulfid-Benzochinon-Komplex**

Von Kenichi Sugiura, Jiro Toyoda, Hiroshi Okamoto, Kaoru Okaniwa, Tadaoki Mitani, Atsushi Kawamoto, Jiro Tanaka und Kazuhiro Nakasuji*

Bei dem über Wasserstoffbrücken verbundenen Charge-Transfer(CT)-Komplex 1,4-Benzochinhydrone wurde vor kurzem ein neuer Phasenübergang beobachtet, der unter hohem Druck auftritt. Hierbei handelt es sich um ein Phänomen gekoppelten Protonen-Elektronen-Transfers (PET)^[1], der zu einem Molekülverband von durch Wasserstoffbrücken verbundenen neutralen Radikalen führt^[2]. Ein solcher Übergang kann durch Messen der Druckabhängigkeit der O–H- und C=O-Streckschwingungen untersucht werden. Um unter mildereren physikalischen Bedingungen ein neues PET-System zu erhalten, synthetisierten wir Chinhydrone mit größeren konjugierten Systemen, und zwar 1,5-Dihalo-2,6-naphthochinhydrone, die tatsächlich auf die angewendeten Drücke reagierten^[2]. Wir berichten nun über weitere Molekülkomponenten, nämlich Bis(hydroxyphenyl)-systeme, die über Disulfidbrücken verbunden sind. Hierbei handelt es sich um Bis(4-hydroxyphenyl)disulfid **4**, das ein unsymmetrisches PET-System mit einer dreidimensionalen Molekülanordnung erzeugt.



Eine der Strategien für das Moleküldesign neuer PET-Systeme ist die Substitution der Chinon- und Hydrochinongrundgerüste sowohl mit Donor- als auch mit Acceptorgruppen, so daß die letztendlich entstehenden neutralen Radikale durch den captodativen Effekt stabilisiert werden können^[3]. Die Versuche, auf diese Weise modifizierte Chinhydrone herzustellen, waren bisher jedoch nicht erfolgreich^[4]. Um auch unsymmetrische PET-Systeme zu entwickeln, synthetisierten wir die Protonen-Elektronen-Donoren 1–4^[5], die aus zwei über Sauerstoff-, Schwefel-, Selenatome oder Disulfidbrücken verknüpften Phenolresten bestehen. Diese Verbindungen zeigten folgende Charakteristika: 1) Die Austauschreaktionen können durch die verbrückenden Chalcogenatome

*] Prof. Dr. K. Nakasuji, Dr. J. Toyoda, Dr. H. Okamoto, Prof. Dr. T. Mitani Institute for Molecular Science Myodaiji, Okazaki 444 (Japan)

K. Sugiura, K. Okaniwa Department of Structural Molecular Science Graduate University of Advanced Studies Myodaiji, Okazaki 444 (Japan)

Dr. A. Kawamoto, Prof. Dr. J. Tanaka Department of Chemistry, Faculty of Science Nagoya University Chikusa-ku, Nagoya 464 (Japan)

**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas (Nr. 03214103) vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Japan) gefördert.

unterdrückt werden, und 2) die Verdrehung der Chalcogenophenyleinheiten gegeneinander bewirkt die Packung der Kristallstruktur.

Die Eigenschaften der Verbindungen 1–4, die mit den H-Brücken und der CT-Wechselwirkung zusammenhängen, wurden untersucht. Die Dissoziationskonstanten K_a der Phenolreste stiegen in der Reihenfolge $1 < 2 \approx 3 < 4$ an, wie Tabelle 1 zeigt. Diese Abstufung stimmt mit dem elektroni-

Tabelle 1. Logarithmierte Dissoziationskonstanten pK_a [a] und CT-Übergangsenergien E [b] für 1–4 und Hydrochinon (HQ).

	pK_{a1}	pK_{a2}	ΔpK_a	E [eV]
1	11.1	11.2	0.1	2.27
2	10.5	10.9	0.4	2.06
3	10.5	11.0	0.5	2.05
4	10.0	10.5	0.5	2.49
HQ	11.1	11.6	0.5	2.11

[a] Die Dissoziationskonstanten der Säuren wurden potentiometrisch mit 0.1 N standardisierter Natriumhydroxidlösung bestimmt. Die Temperatur wurde konstant bei 25.0 ± 0.1 °C gehalten, und die Ionenstärke wurde mit NaClO_4 auf 0.10 M eingestellt. [b] Die Charge-Transfer-Übergangsenergien wurden mit Tetracyanethylen in Acetonitril bestimmt.

schen Gesamteinfluß der Substituenten überein, der aus den induktiven und mesomeren Effekten der Chalcogenatome auf den Phenolrest resultiert^[6]. 1 ist damit fast genauso acid wie das Hydrochinon. Interessanterweise ist die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Dissoziationskonstante von 2–4 größer als die von 1. Die größeren ΔpK_a -Werte zeigen, daß das zweite Proton bei den S- und Se-verbrückten Verbindungen schlechter abdissoziiert als bei der O-verbrückten, da die negative Ladung bei den höheren Homologen stärker delokalisiert wird. Die Elektronendonorstärke wurde aus den CT-Übergangsenergien mit Tetracyanethylen (TCNE) abgeschätzt (Messung in Acetonitril, Tabelle 1). Diese Energiebeträge deuten an, daß die Verbindungen 1 und 4 schlechtere, 2 und 3 dagegen bessere Elektronendonoren als Hydrochinon sind.

CT-Komplexe dieser Donorverbindungen und verschiedenen Acceptoren vom Chinontyp wurden synthetisiert, wobei nur der 1:1-CT-Komplex 5 aus 4 und 1,4-Benzochinon Einkristalle bildete. Dieser Komplex ergab problemlos große, kubische schwarze Einkristalle mit den Ausmaßen $5 \times 5 \times 5$ mm³^[7]. Die Kristallstrukturanalyse und die spektroskopischen Daten zeigten, daß es sich hierbei um einen wasserstoffverbrückten CT-Komplex (Abb. 1 a) handelt^[8]. Wie aus Abbildung 1 b ersichtlich ist, sind der Hydroxyphenylrest von 4, Benzochinon und der nächste Hydroxyphenylrest von 4 über H-Brücken miteinander verbunden. Die wasserstoffverbrückten Einheiten sind wiederum über Disulfidbrücken verknüpft, so daß sich Zickzackketten bilden. Darüber hinaus werden die über H-Brücken verbundenen Einheiten durch eine CT-Wechselwirkung vom Donor-Acceptor-Donor-Typ gestapelt, so daß sich lineare Bänder entlang der Richtung $[1, 1, 0]$ oder $[1, -1, 0]$ bilden (Abb. 1 c). Im Kristall sind diese Bänder entlang der c -Achse, aber auch alternierend bezüglich der c -Achse angeordnet, so daß sich eine dreidimensionale Molekülanordnung ergibt (Abb. 1 a, c).

Die Bindungslängen der Benzochinon-Komponente in 5 und unkomplexiertem Benzochinon unterscheiden sich um ± 0.07 Å^[9]. Die Lage der Absorption der Streckschwingungen $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu(\text{O}-\text{H})$ von 5 ähneln mit 1637 bzw. 3213 cm⁻¹ sehr denen von Benzochinhydrone (1633 bzw. 3227 cm⁻¹), entsprechend den Durchschnittswerten für die monoklinen und triklinen Formen von Benzochinhydrone,

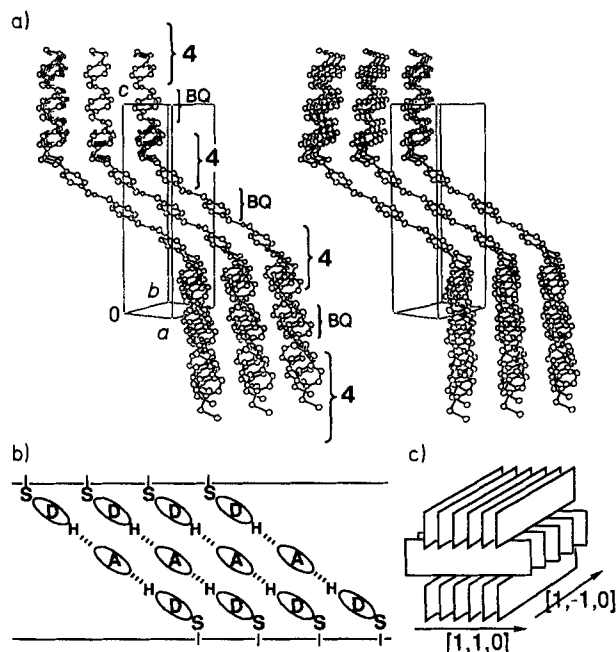


Abb. 1. Die Struktur von 5 im Kristall. a) Stereobild eines Ausschnitts der Molekülpackung; BQ = Benzochinon. b) Schematische Darstellung eines linearen Bandes. c) Schematische Darstellung der dreidimensionalen Molekülanordnung.

die wir gemessen haben)^[11]. Der Diederwinkel und die S-S-Bindungslänge liegen für die Donor-Komponente 4 in 5 bei 88° bzw. 2.032 Å^[12]. Diese Daten deuten an, daß 5 eine nicht-ionische Verbindung ist. Die Bande niedrigster Energie im Festkörper-Elektronenabsorptionsspektrum von 5 liegt bei 2.28 eV. Diese kann dem CT-Übergang zwischen dem Hydroxyphenylrest und Benzochinon zugeordnet werden. Die Intensität des polarisierten Reflexionsspektrums war entlang der c -Achse, also in Richtung der Stapelung des Donor-Acceptor-Donor-Arrangements in den linearen Bändern, am größten. Die Übergangsenergie von 5 ist höher als die von Benzochinhydrone (2.06 eV). Dies stimmt mit unseren Ergebnissen über eine geringere Elektronenabgabefähigkeit von 4 im Vergleich zu Hydrochinone überein, wobei die Donoreigenschaften wie bereits beschrieben abgeschätzt wurden. Unter hohem Druck von 40 kbar verschob sich die Bande der O–H-Streckschwingung im IR-Spektrum von 3213 zu 3080 cm⁻¹ und eine neue Bande bei 2640 cm⁻¹ wurde beobachtet. Ebenso verschob sich die Bande der C=O-Streckschwingung bei 1637 zu 1617 cm⁻¹, und bei 1578 cm⁻¹ erschien eine zusätzliche Bande.

Wir konnten zeigen, daß sich für die charakteristischen Banden des IR-Spektrums von 5 eine Druckabhängigkeit ergibt. Detaillierte Untersuchungen auf molekularer Ebene müssen noch durchgeführt werden. Unser nächster Schritt hin zu neuen PET-Systemen wird eine chemische Abwandlung in Hinblick auf eine Verbesserung der Elektronen- und/oder Protonenabgabefähigkeit in unsymmetrischen PET-Systemen sein.

Eingegangen am 16. Januar 1992 [Z 5126]

- [1] a) T. Mitani, G. Saito, H. Urayama, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 2299–2302; b) T. Mitani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *171*, 343–355.
 [2] K. Nakasuji, K. Sugiura, T. Kitagawa, J. Toyoda, H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, H. Yamamoto, I. Murata, A. Kawamoto, J. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1862–1864.
 [3] a) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merenyi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148–154.

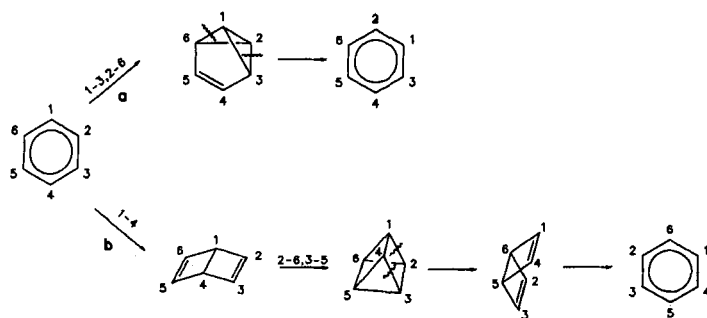
- [4] Zur Herstellung von Chinonen und Hydrochinonen mit captodativen Substituenten siehe: T. Kitagawa, J. Toyoda, K. Nakasuji, H. Yamamoto, I. Murata, *Chem. Lett.* **1990**, 897–900. Bisher konnten aus diesen modifizierten Komponenten noch keine CT-Komplexe vom Chinhydron-Typ erhalten werden.
- [5] a) J. H. Burckhalter, F. H. Tendick, E. M. Jones, W. F. Holcomd, A. L. Rawline, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1894–1901; b) S. Oae, M. Yoshihara, W. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, 40, 951–958; c) H. M. Leichster, *Org. Synth. Coll. Vol. 2*, 238–240; d) S. Oae, M. Yoshihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41, 2082–2086.
- [6] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165–195.
- [7] Äquimolare Mengen von **4** und Benzochinon wurden in wasserfreiem Benzol gelöst. Die Lösung ließ man langsam abdampfen.
- [8] Die Kristalldaten wurden auf einem Rigaku-AFC-5R-Diffraktometer mit $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) gesammelt. Die Struktur wurde mit den Monte-Carlo-Direkten-Methoden mit Hilfe des MULTAN-78-Programmsystems gelöst und verfeinert nach F^2 mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit analytischer Absorptionskorrektur. Es wurden die folgenden Kristalldaten ermittelt: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$, monoklin, $C2/c$, $a = 6.636$, $b = 9.758$, $c = 24.510$ Å, $\beta = 90.29^\circ$; $V = 1587.1$ Å³, $Z = 4$, $R = 0.035$. Der Hauptabstand zwischen den Ebenen von Hydroxyphenylrest und Benzochinonerüst betrug 3.13 Å und der O...O-Abstand innerhalb der H-Brücken lag bei 2.743(2) Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] Die Bindungslängen [Å] in Benzochinon selbst [10] bzw. für die Benzochinon-Komponente in **5** betragen: a) C=C-Bindungen 1.334, 1.327; b) C–C-Bindungen 1.474, 1.479; c) C=O-Bindungen 1.222, 1.228.
- [10] F. van Bolhuis, C. T. Kiers, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 1015–1016.
- [11] K. Kubinyi, G. Keresztury, *Spectrochim. Acta Part A* **1989**, 45, 421–429.
- [12] a) A. Hordvik, *Acta Chem. Scand.* **1966**, 20, 1885–1891; b) J. D. Lee, M. W. R. Bryant, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 2094–2101; c) M. Aida, C. Nagata, *Theor. Chim. Acta* **1986**, 70, 73–80.

Doppelt überbrückte Prisman- und Dewar-Benzol-Intermediate im Verlauf einer ungewöhnlichen photochemischen Umlagerung von tricyclischen Phthalsäureestern**

Von Rolf Gleiter* und Björn Treptow

Professor Günther Maier zum 60. Geburtstag gewidmet

Beim Bestrahlen von alkylsubstituierten Benzolderivaten in Lösung ($\lambda > 250$ nm) entstehen in der Regel Isomere, in denen die Alkylgruppen an andere Positionen des Rings gebunden sind^[1]. Dieser Prozeß wird durch die Bildung von Valenzisomeren des Benzols, wie Benzvalen, Dewar-Benzol und Prisman, als kurzlebige Intermediate erklärt. Daß diese Zwischenstufen entstehen, deuten Isotopenmarkierungsex-



Schema 1. Mögliche Umlagerungen, die über Valenzisomere des Benzols als Intermediate verlaufen.

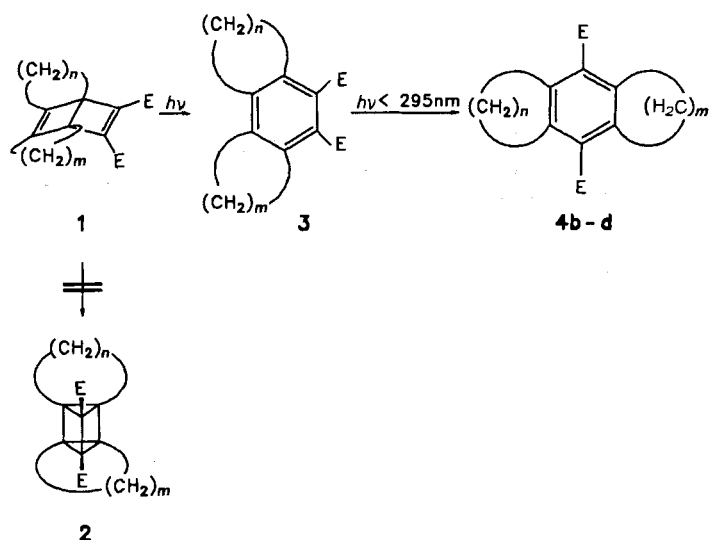
[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. B. Treptow
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG (Ludwigshafen) gefördert.

perimente an^[1]. Mögliche Umlagerungen, die den Austausch der Positionen $1 \leftrightarrow 2$ und/oder $1 \leftrightarrow 3$ bewirken, sind in Schema 1 dargestellt.

Aus zwei Gründen interessierten wir uns für den Mechanismus dieser lichtinduzierten Ringumlagerung in Benzolderivaten: 1) Wir nahmen an, daß ein Verketteten von benachbarten Zentren eines Benzolderivats eines der Intermediate stabilisieren könnte, und 2) hofften wir, mit diesem „Seiltrick“ einige der bislang nicht zugänglichen doppelt überbrückten Dewar-Benzol- und Prismanderivate zu erzeugen^[2].

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen waren die zweifach überbrückten Dewar-Benzolderivate **1**, die aus Cycloalkinen und Acetylendicarbonsäuredimethylester leicht erhalten werden konnten^[2, 3]. Werden diese mit Licht der Wellenlänge größer 295 nm bestrahlt, entstanden ausschließlich die valenzisomeren Phthalsäureesterderivate **3** (Schema 2). Es



Schema 2. Verbindungen 1–4: a: $n, m = 4$; b: $n, m = 5$; c: $n, m = 6$; d: $n = 4$, $m = 5$; E = COOMe.

konnten weder die Prismane **2** erhalten werden, noch gab es Hinweise auf das Vorhandensein eines photochemischen Gleichgewichts zwischen **1** und **3**. Das Belichten mit ungefiltertem Licht einer Hg-Hochdrucklampe führte zu den isomeren Terephthalsäureestern **4**; im Fall von **3a** wurde kein Umlagerungsprodukt beobachtet.

Anfangs beschränkten wir unsere weiterführenden Experimente auf **3b**, da es am einfachsten herzustellen ist und die größten Ausbeuten an **4b** liefert^[3]. Durch Variation der Wellenlänge (282 nm) konnten zwei weitere Verbindungen, das Prisman **5b** und das Dewar-Benzol **6b**, erhalten werden. Sie wurden anhand der ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und UV-Spektren eindeutig identifiziert (Tabelle 1). Durch Bestrahlen wurden beide Verbindungen schnell und quantitativ zu **4b** isomerisiert; folglich sind sie dessen unmittelbare Vorstufen (Schema 3).

Zur Erklärung der gesamten photochemischen Umlagerungssequenz haben wir das Benzvalen **7b**, das [5]Metacyclophan **8b** und das Dewar-Benzol **9b** als zusätzliche Intermediate angenommen. Die nahezu quantitative Umsetzung von **3b** zu **4b** über diese sehr komplexe Serie von Umlagerungen begründen wir wie folgt: Durch die kurze 1,3-Brücke wird **8b** so stark verbogen, daß eine beträchtliche Spannung entsteht^[4]. Diese kann unter den gegebenen Bedingungen entweder durch die Rückreaktion oder in mehreren Schritten entweder durch die Rückreaktion oder in mehreren Schritten über das Prisman **5b** zu **4b** abgebaut werden. Die Rückreaktion wird normalerweise zur Erklärung der Umlagerung von