

- field, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *ibid.* **1990**, *9*, 2262–2275; f) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886; g) W. A. Herrmann, G. Weichselbaum, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* **1990**, *9*, 489–496.
- [6] a) J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1977–1979; b) U. Radius, J. Sundermeyer, *ibid.* **1992**, *125*, 2183–2186.
- [7] a) J. Sundermeyer, U. Radius, C. Burschka, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2379–2384; b) M. S. Rau, C. M. Kretz, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, *12*, 3447–3460.
- [8] a) J. Sundermeyer, K. Weber, O. Nürnberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1631–1633; b) J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 751–753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 731–733; c) L. K. Johnson, M. Frey, T. A. Ulibarri, S. C. Virgil, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8167–8177.
- [9] a) C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731–8733; b) C. C. Cummins, C. P. Schaller, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, A. W. E. Chan, R. Hoffmann, *ibid.* **1991**, *113*, 2985–2994; c) P. J. Walsch, F. J. Hollander, R. J. Bergman, *ibid.* **1988**, *110*, 8729–8731; d) P. J. Walsch, A. M. Baranger, R. J. Bergman, *ibid.* **1992**, *114*, 1708–1719; e) D. S. Glueck, J. Wu, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *ibid.* **1991**, *113*, 2041–2054; f) J. de With, A. D. Horton, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 958–960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 903–905.
- [10] D. S. Williams, J. T. Anhaus, M. H. Schofield, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5480–5481.
- [11] V. Saboonchian, A. Gutierrez, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1423–1425.
- [12] M. L. H. Green, P. Konidaris, P. Mountford, S. J. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 256–259.
- [13] A. M. Baranger, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7890–7891.
- [14] Isocarbonyl-Brücken $[M]-C\equiv O-[M]$ werden häufig für sehr harte Lewis-Säuren $[M]$ oder bei hohem sterischen Anspruch von $[M]$ oder $[M']$ gebildet. Sie sind Folge des ambidenten Charakters der Metall-Nucleophilie. Repräsentatives Beispiel: D. M. Hamilton, Jr., W. S. Willis, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4255–4256.
- [15] Interessanterweise wurden verbrückende Imido- und Carbonylliganden kürzlich in homodinuclearen Mo- und W-Komplexen mit stärker ausgeglichener Ladungsdichte an beiden Metallzentren nachgewiesen: M. D. Curtis, M. S. Hay, W. M. Butler, J. Kampf, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Organometallics* **1992**, *11*, 2884–2892.
- [16] a) A. K. Burrell, J. C. Bryan, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 85–86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 94–95; b) die Kombination zweier 17VE-Radikale $[(tBu_3N)_3Re]$ liefert dagegen ein d^1-d^1 -Dimer mit Imido-Brückenliganden (zwei kantenverknüpfte Tetraeder), siehe Lit. [5b].
- [17] W. A. Nugent, R. J. McKinney, R. V. Kasovski, F. A. Van-Catledge, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L91–L93.
- [18] E. J. Moore, J. M. Sullivan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2257–2263.
- [19] Erwartungsgemäß liefert die schwächste Metallbase $[Co(CO)_4]^-$ den größten, die stärkste Metallbase $[CpFe(CO)_2]^-$ den kleinsten $\Delta\delta$ -Wert. Bei nur geringen Unterschieden in den pK_a -Werten hängt das σ -Donorvermögen in erster Linie vom sterischen Anspruch der Carbonylnitallate ab.
- [20] a) Kristallstrukturanalyse von **1a**: $C_{20}H_{32}MoN_4O_6Re$, $M = 644.64 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe: $Pbca$, $a = 8.866(2)$, $b = 17.262(3)$, $c = 33.519(6) \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V = 5130(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.669 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallgröße $0.75 \times 0.15 \times 0.19 \text{ mm}$, $\mu = 54.94 \text{ cm}^{-1}$. Intensitätsmessung: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, 22°C , $2\theta_{\text{max.}} = 46^\circ$, 2864 Reflexe gemessen, davon 1953 beobachtet ($I > 2\sigma$), semiempirische Absorptionskorrektur (χ -scan). Strukturverfeinerung: H-Atome wurden nicht gefunden. C-Atome der tBu -Gruppen wurden als Teil einer starren Gruppe eingegeben. Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. $R = 0.0409$, $R_w = 0.0423$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.007F^2$, max. shift/e.s.d. = 0.518, 235 Parameter, Restelektronendichte 0.86 e \AA^{-3} . b) Kristallstrukturanalyse von **2a**: $C_{24}H_{32}Mo_2N_4O_6$, $M = 742.33 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe: $C2/c$, $a = 17.725(3)$, $b = 16.107(3)$, $c = 9.588(3) \text{ \AA}$, $\beta = 91.95(3)^\circ$, $Z = 4$, $V = 2735(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.803 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallgröße $0.42 \times 0.31 \times 0.25 \text{ mm}$, $\mu = 13.72 \text{ cm}^{-1}$. Intensitätsmessung: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, 22°C , $2\theta_{\text{max.}} = 46^\circ$, 2488 Reflexe gemessen, davon 1425 beobachtet ($I > 3\sigma$), semiempirische Absorptionskorrektur (χ -scan). Strukturverfeinerung: H-Atome wurden auf berechneten Lagen, Methyl-C- und H-Atome als Teil einer starren Gruppe eingegeben. Nicht-H-Atome wurden anisotrop, H-Atome isotrop verfeinert. $R = 0.0492$, $R_w = 0.0481$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.0010F^2$, max. shift/e.s.d. = 0.128, 187 Parameter, Restelektronendichte 1.0 e \AA^{-3} . Für die Lösung und Verfeinerung beider Strukturen wurden die Programme SHELX-86 und SHELX-76 eingesetzt [20c]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57867 angefordert werden. c) G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Universität Göttingen, **1986**; *SHELX-76*, Universität Cambridge, **1976**; d) E. Keller, *SCHAKAL*, Universität Freiburg, **1990**.
- [21] Y. T. Struchkov, K. N. Anisimov, O. P. Osipova, N. E. Kolobova, A. N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1967**, *172*, 107; G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford, **1982**, S. 802f.
- [22] R. I. Mink, J. J. Welter, P. R. Young, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6928–6933.
- [23] R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1086–1090.
- [24] a) R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5034–5039; b) M. D. Curtis, K. R. Han, W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2096–2101.
- [25] M. D. Curtis, L. Messerle, *Organometallics* **1987**, *6*, 1713–1717.

1(9)-Homocuben und 9-Homocubyliden: theoretische Untersuchung zu Strukturen, Energien und Umlagerungsreaktionen**

Max C. Holthausen und Wolfram Koch*

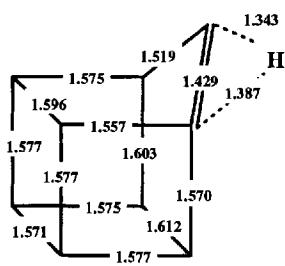
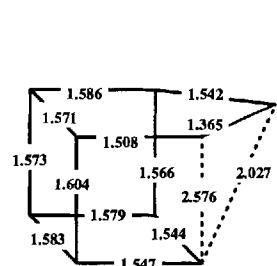
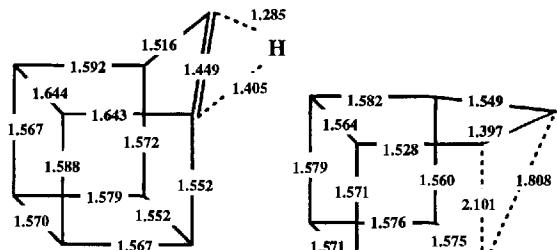
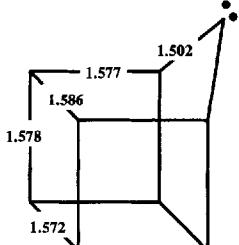
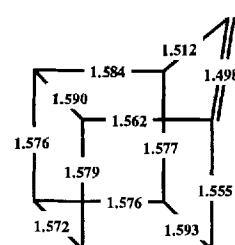
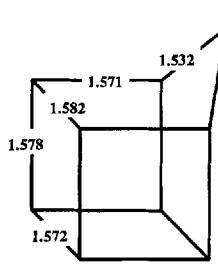
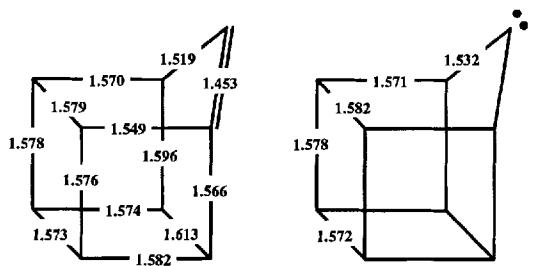
Die Synthese von 1(9)-Homocuben **1** wurde von Eaton und Hoffmann sowie Jones und Chen beschrieben^[11]. **1** ist ein außergewöhnliches Olefin: So ist die Doppelbindung an einem Brückenkopfatom entgegen der Bredt-Regel lokalisiert und zudem extrem verdrillt. Rein formal sind die beiden 2p-Atomorbitale dieser π -Bindung um fast 90° gegeneinander verdreht, so daß gar keine bindende Überlappung möglich sein sollte. Damit stellt sich die Frage, inwieweit **1** im Singulettzustand noch als Olefin bezeichnet werden darf oder eher einem Singulett-Diradikal entspricht. Eng verknüpft mit der Elektronenstruktur der „Doppelbindung“ in **1** ist deren Gleichgewichtsgeometrie und insbesondere die Länge der C1-C9-Bindung. Leider liegen hierzu keinerlei experimentelle Informationen vor. Die ungewöhnliche Bindungssituation in **1** zeigt sich auch darin, daß 1(9)-Homocuben sich reversibel^[21] in das isomere Carben, 9-Homocubyliden **2**, umlagert^[11]. Eine solche Umlagerung eines Olefins in ein Carben ist extrem selten. Für die analoge Umlagerung von 9-Phenyl-1(9)-homocuben haben Eaton und White eingehend den Mechanismus experimentell mit isotopenmarkierten Verbindungen untersucht^[13]. Danach verläuft diese Reaktion über eine C-C-Bindungsverschiebung im Homocubangerüst und nicht über eine Phenylwanderung. Wir berichten hier über quantenchemische ab-initio-Rechnungen zur Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrien der Singulett- und Tripletzgrundzustände von 1(9)-Homocuben (**1S** bzw. **1T**) und 9-Homocubyliden (**2S** bzw. **2T**) sowie die Übergangszustände für die H-Wanderung und die C-C-Verschiebung, die **1** und **2** reversibel ineinander überführen können^[14].

Die in Abbildung 1 gezeigte berechnete Gleichgewichtsgeometrie des Singulett-¹A-Grundzustands von **1S** bestätigt, daß sich die C1-C9-Bindung deutlich von einer normalen Doppelbindung unterscheidet. So wird anstelle der typischen Doppelbindungsgröße von etwa 1.34 ein Wert von 1.453 Å berechnet. Dies ist die Konsequenz der starken Verdrillung der beiden an der Bindung beteiligten R_2C -Einheiten.

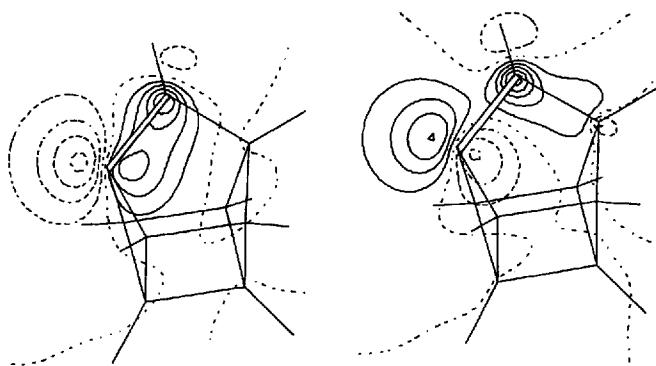
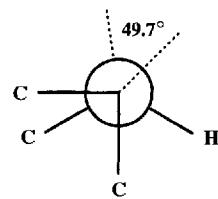
Wie aus der Newman-Projektion in Abbildung 2 hervorgeht, sind beide Kohlenstoffatome der C=C-Bindung deutlich pyramidalisiert. Die die Doppelbindung bildenden Orbitale sind nicht coplanar, wie für eine optimale Überlappung notwendig,

[*] Prof. Dr. W. Koch, Dipl.-Chem. M. C. Holthausen
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21102

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Gesellschaft der Freunde der Technischen Universität Berlin gefördert. Wir danken R. Hertwig für Unterstützung bei der Erstellung der Graphiken.

TS2T, C_1 Abb. 1. Optimierte Bindungslängen [\AA] für Verbindungen **1**, **2** sowie für die Übergangszustände **TS1**, **TS2**.

sondern bilden einen Winkel von 49.7° . In Abbildung 3 sind das (formal) höchste besetzte (HOMO) und das niedrigste unbesetzte (LUMO) Molekülorbital gezeigt, die die eingeschränkte Überlappung dokumentieren. Eine CASSCF-Rechnung zeigt, daß **1** nicht als ein normaler Singulettzustand mit abgeschlossenen Schalen betrachtet werden kann, sondern vielmehr deutlichen Diradikalcharakter aufweist. Die Hartree-Fock(HF)-Konfiguration, die der einer normalen Doppelbindung entspräche, hat ein Gewicht von nur 71 %, während die Konfiguration, in der zwei Elektronen aus dem HOMO in das LUMO angeregt worden sind, mit 28 % zur Wellenfunktion beiträgt. Das HOMO ist statt mit zwei lediglich mit 1.43 Elektronen

Abb. 2. Newman-Projektion entlang der C1-C9-Bindung in Struktur **1S**.Abb. 3. Höhenlinienplots des HOMOs (links) und LUMOs (rechts) von **1**.

besetzt, und das im HF-Bild unbesetzte LUMO weist eine deutlich erhöhte Besetzungszahl von 0.57 auf.

Der Diradikalcharakter von **1S** zeigt sich auch im sehr kleinen Energieunterschied zum entsprechenden Tripletztzustand **1T**, der nur $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil als **1S** berechnet wird (Tabelle 1). In **1T** sind HOMO und LUMO jeweils einfach besetzt und die C1-C9-Bindung hat keinerlei Doppelbindungscharakter. Die Geometrien von **1T** und **1S** unterscheiden sich nur unwesentlich, nur die C1-C9-Bindung in **1T** ist mit ca. 1.50 \AA etwas länger. Diese Resultate führen zu dem Schluß, daß 1(9)-Homocuben **1** zwar formal ein Olefin ist, jedoch keine Doppelbindung aufweist und somit besser als ein Singulett-Diradikal beschrieben wird. Die Mulliken-Partialladungen an den Zentren C1 und C9 für **1S** (**2T**) betragen +0.02 (+0.03) bzw. -0.04 (-0.06).

Tabelle 1. Berechnete Relativenergien [kcal mol^{-1}] von **1** und **2**.

Zustand	Singulett CASSCF/ 3-21G	CASSCF/ DZP	Zustand	Triplet ROHF/ 3-21G	ROHF/ DZP
1S	0.0 [a]	0.0 [b]	1T	1.3	1.5
2S	2.2	-3.1	2T	-4.1	-2.0
TS1S	97.3	88.5	TS1T	98.2	93.5
TS2S	25.8	23.5	TS2T	34.5	34.8

[a] $E_{\text{tot}} = -343.31570$ Hartree. [b] $E_{\text{tot}} = -345.18936$ Hartree.

Das zu **1** isomere C_{2v} -symmetrische 9-Homocubyliden **2S** weicht strukturell von Carbenen weit weniger ab als **1S** von Olefinen (Abb. 1); der Bindungswinkel am Carbzentrum ist aufgrund der Ringspannung gegenüber einem offenkettigen Carben etwas verringert (96.6° gegenüber 103.2° in Methylen)^[51]. Der Carbencharakter von **2S** zeigt sich auch in der CASSCF-Wellenfunktion des 1A_1 -Zustands: Ganz analog zum Methylen wird das formale b_1 -LUMO auf Kosten des a_1 -HOMO etwas besetzt (berechnete Besetzungszahlen: 1.93 (HOMO), 0.07 (LUMO) für **2S**; 1.92 (HOMO) und 0.08 (LUMO) für CH_2). **2S** wird mit dem DZP-Basisatz um $1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als das entsprechende **2T** berechnet, d. h. im Gegensatz zu Methylen ist

nun der Singulettzustand die stabilere Spezies (mit dem kleinen 3-21G-Basisatz liegen die relativen Stabilitäten ebenfalls nahe beieinander, jedoch werden **2T** stabiler als **2S** und dieses weniger stabil als **1T** berechnet).

Zwar ist das verwendete Niveau nicht ausreichend, um quantitative Aussagen über die Singulett/Triplett-Energiedifferenz zu machen (auf gleichem Niveau ist der 3B_1 -Zustand in Methylen um $13.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als der 1A_1 -Zustand, während die experimentelle Energiedifferenz 9 kcal mol^{-1} beträgt^[6]), doch die Tendenz, daß Singulett- und Triplettzustand von **2** energetisch nahe beieinander liegen, ist sicherlich korrekt. Für Ethylen beispielsweise ist der Triplettzustand nur noch um $3 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als der Singulettzustand^[7]. Zudem wird der Ringspannungseffekt auf den Carbenwinkel den Triplett stärker als den Singulettzustand destabilisieren, da Triplettcarbene üblicherweise Bindungswinkel um 130° aufweisen^[8], in **2T** dieser Winkel jedoch nur 101.7° beträgt. Unsere Rechnungen weisen **2S** auch als geringfügig stabiler als **1S** aus, was mit dem experimentellen Befund der reversiblen Umlagerung von **1** \rightleftharpoons **2** in Einklang ist.

Nach welchem Mechanismus läuft diese Umlagerung ab? Zwei Möglichkeiten sind denkbar: entweder eine [1,2]-H-Verschiebung oder eine C-C-Gerüstumlagerung (Abb. 4). Für bei-

Mechanismus dieser Umlagerung verläuft über eine C-C-Gerüstverschiebung mit relativ niedriger Aktivierungsbarriere.

Eingegangen am 13. Oktober 1993 [Z 6413]

- [1] P. E. Eaton, K.-L. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5285; M. Jones, Jr., N. Chen, *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, *1*, 305; *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6969. Allgemeine Übersicht über die Cubanchemie siehe: P. E. Eaton, *Angew. Chem. 1992*, *104*, 1447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421.
- [2] P. E. Eaton, R. B. Appell, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4055.
- [3] P. E. Eaton, A. J. White, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1321.
- [4] Die Geometrieoptimierungen wurden unter Verwendung analytischer Gradienten und des 3-21G-Basisatzes [8] durchgeführt. Um dem potentiellen Diradikalcharakter der Singulettwellenfunktionen Rechnung zu tragen, wurden diese durch eine Multikonfigurations-SCF-Rechnung vom CASSCF-Typ [9] bestimmt. Dabei wurden die zwei für das Diradikal relevanten Molekülorbitale als aktiv gewählt. Die Besetzung dieser zwei Orbitale mit zwei Elektronen führt zu maximal drei Konfigurationen in der CASSCF-Rechnung. Die Berechnung der Triplettzustände erfolgte in der ROHF-Näherung. Auf den so optimierten Geometrien wurden anschließend Energieberechnungen mit einem DZP-Basisatz (Polarisationsfunktionen nur an Kohlenstoffatomen) [10] in den gleichen Näherungen durchgeführt. Weitergehende, genauere Rechnungen waren wegen der Größe und geringen Symmetrie der Moleküle nicht möglich, doch sollten qualitative Trends richtig wiedergegeben werden. Es wurden die Programmpakete GAMESS [11], GAUSSIAN-92 [12] und MOLCAS-2 [13] eingesetzt.
- [5] Für eine allgemeine Diskussion von Carbenen und deren theoretischer Beschreibung siehe: J. F. Liebman, J. Simons in *Molecular Structure and Energies* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Deerfield Beach, **1986**.
- [6] D. G. Leopold, K. K. Murray, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1048; D. G. Leopold, K. K. Murray, A. E. S. Miller, *ibid.* **1985**, *83*, 4849.
- [7] S. Khodabandeh, E. A. Carter, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4360.
- [8] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.
- [9] Siehe beispielsweise B. O. Roos, *Lect. Notes Quantum Chem. Lect. Notes Chem.* **1992**, *58*.
- [10] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [11] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bull.* **1990**, *10*, 52.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Rev. A; Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, 1992.
- [13] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, V. Kellö, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, J. Noga, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, P. E. M. Siegbahn, M. Urban, P.-O. Widmark, MOLCAS, Version 2, University of Lund, Schweden, 1991.

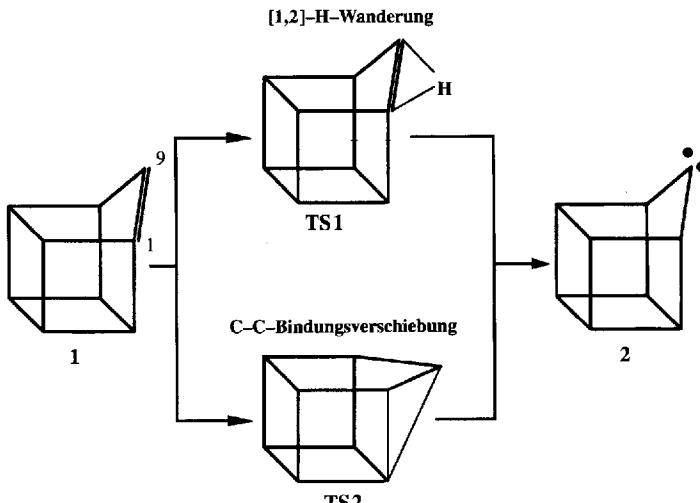


Abb. 4. Mögliche Umlagerungsmechanismen **1** \rightleftharpoons **2**.

de Alternativwege wurden die Sattelpunkte lokalisiert und über die Analyse der Kraftkonstantenmatrix als eindeutige Übergangsstrukturen (ein negativer Eigenwert) charakterisiert. Der mit der [1,2]-H-Wanderung verknüpfte Sattelpunkt **TS1** ist sehr energiereich ($88.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ über **1S**), der der Gerüstumlagerung (**TS2**) im Vergleich deutlich günstiger, ($23.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Wie aus Tabellc 1 ersichtlich, ist auch **TS1** viel energiereicher als **TS2**. Zwar ist nicht ausgeschlossen, daß die quantitativen Energieunterschiede sich auf einem höheren Rechenniveau noch etwas ändern, das qualitative Ergebnis einer deutlich günstigeren C-C-Gerüstverschiebung verglichen mit einer H-Wanderung sollte jedoch bestehen bleiben. Dieses Ergebnis bestätigt die experimentellen Resultate von Eaton und White^[3] für das 9-Phenyl-substituierte Derivat von **1** und **2**.

Aufgrund der extrem gespannten Struktur ist der Doppelbindungscharakter von **1** signifikant vermindert, d.h. **1S** ist nur ein formales Olefin. Durch diese Destabilisierung von **1S** wird das isomere **2S** energetisch ähnlich, was sich in der experimentell beobachteten, reversiblen Umlagerung **1** \rightleftharpoons **2** niederschlägt. Der

Eine Zuckeraminosäure als neuartiges Peptidmimetikum **

Erich Graf von Roedern und Horst Kessler*

Aminosäuren und Peptidbausteine mit nicht natürlichen Strukturen werden immer häufiger als Bestandteile peptidischer Wirkstoffe eingesetzt, da sich auf diese Weise Pharmakokinetik und metabolische Stabilität beeinflussen lassen^[1]. Wir berichten hier über die einfache Synthese der Zuckeraminosäure H-Gum-OH **1**^[2], ein von der Art her neues Dipeptidoster. Der Einfluß von H-Gum-OH **1** auf die strukturellen und biologischen Eigenschaften von Peptiden wird am Beispiel cyclischer Somatosta-

[*] Prof. Dr. H. Kessler, Dipl.-Ing. E. Graf von Roedern
Institut für Organische Chemie und Biochemie der
Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. +089/3209-3210

[**] Wir danken Dr. B. Kutscher und Dr. M. Bernd, Asta Medica AG, Frankfurt am Main, für die Bereitstellung der biologischen Somatostatin-Tests; Prof. Dr. P. W. Schiller, Clinical Research Institute of Montreal, danken wir für die Messung der biologischen Aktivität des Enkephalin-Analogs.