

risiert wurden: a) Y. Hashimoto, K. Shudo, T. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7636; *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 96 (1980) 355; 92 (1980) 971; b) K. B. Delclos, W. G. Tarpley, E. C. Miller, J. A. Miller, *Cancer Res.* 44 (1984) 2540; c) A. M. Lobo, M. M. Marques, S. Prabhakar, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1113; *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2925. In Lösung hergestellt, charakterisiert, aber nicht isoliert: 4-(Acetoxyamino)chinolin-1-oxid; d) Y. Kawazoe, O. Ogawa, G.-F. Huang, *Tetrahedron* 36 (1980) 2933; e) M. Demeunynck, N. Thome, M.-F. Lhomme, J. M. Mellon, J. Lhomme, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3539, zit. Lit. In Substanz erhaltene und charakterisierte *O*-Acetyl-*N*-arylhdroxylamin: f) W. Borsche, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 56 (1923) 1494; g) A. C. Huggett, J. L. Cone, S. S. Thorgeirsson, P. P. Roller, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4933; h) G. Boche, F. Bosold, S. Schröder, *Angew. Chem. 100* (1988) 965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 973; i) *O*-Acetyl-*N*-(2-naphthyl)hydroxylamin; M. Famulok, F. Bosold, G. Boche, *Tetrahedron Lett.*, im Druck; in Analogie zu den in [5h, i] beschriebenen Ergebnissen haben wir **2** auch mit *N*-Methylanilin umgesetzt; M. Famulok, F. Bosold, G. Boche, unveröffentlicht.

[6] Analog zu **2** haben wir *N*-(4-Biphenyl)-*O*-pivaloylhydroxylamin hergestellt und charakterisiert und mit **3** umgesetzt, wobei **4** und **5** in gleichen Ausbeuten wie bei **2** erhalten wurden; M. Famulok, F. Bosold, G. Boche, unveröffentlicht.

[7] a) F. F. Kadlubar, F. A. Béland, D. T. Beranek, K. L. Dooley, R. H. Heflich, F. E. Evans in T. Sugimura, S. Kondo, H. Takebe (Hrsg.): *Environmental Mutagens and Carcinogens*, A. R. Liss, New York 1982, S. 385; b) F. A. Béland, D. T. Beranek, K. L. Dooley, R. H. Heflich, F. F. Kadlubar, *EHP Environ. Health Perspect.* 49 (1983) 125; als reaktiven Metaboliten nehmen die Autoren das Hydroxylamin **1** an, das im sauren Medium des Harns aus dem *N*-Glucuronid von **1** gebildet wird und nach Protonierung am Sauerstoff weiterreagiert; c) eine Zusammenfassung über „DNA-Addukte aromatischer Amine“ findet man bei H.-G. Neumann, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 111 (1986) 100.

[8] a) R. Shapiro, G. R. Underwood, H. Zawadzka, S. Broyde, B. E. Hingerly, *Biochemistry* 25 (1986) 2198. Diese Autoren setzten auch *O*-Acetyl-*N*-(4-biphenyl)-*N*-trifluoracetethylhydroxylamin mit dem Dinucleotid d(CpG) unter denselben Bedingungen bei 37°C um und erhielten das Addukt d(CpG^{8-ABP}); b) mit dem Tetranucleotid 5'-d(TpGpCpA)-3' wurde das Addukt 5'-d(TpG^{8-ABP}pCpA)-3' gefunden: D. D. Lasko, A. K. Basu, F. F. Kadlubar, F. E. Evans, J. O. Lay, Jr., J. M. Essigmann, *ibid.* 26 (1987) 3072.

[9] **4** und **5** wurden auch erhalten, als das Hydroxylamin **1** mit DNA bei pH 5 umgesetzt und die DNA anschließend enzymatisch gespalten wurde [7]; beim Füttern von Ratten mit *N*-Acetyl-*N*-(4-biphenyl)hydroxylamin fand man **4** mit einem ³²P-„postlabelling“-Assay: R. C. Gupta, N. R. Dighe, *Carcinogenesis* 5 (1984) 343.

[10] Zur *O*-Acylierung von *N*-Arylhdroxylaminen wurden Acylcyanide erstmal von S. Prabhakar, A. M. Lobo, M. M. Marques, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1391, erfolgreich eingesetzt.

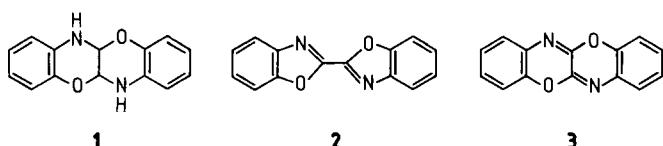
[11] LiChrosorb RP 18, 7 µm, präparative HPLC-Säule (20 × 230 mm), isokratische Eluierung mit Methanol/Wasser (1/1).

Photochemische Bildung eines stabilen Oxalsäureorthoamids mit Propellanstruktur

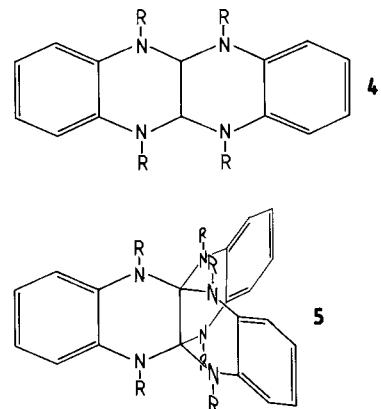
Von *Erich Tauer**, *Karl-Heinz Grellmann*,
Mathias Noltemeyer und *George M. Sheldrick*

Wir haben vor einiger Zeit darüber berichtet^[1], daß bei der Kondensation von 2-Aminophenol und Glyoxal nicht, wie bisher angenommen, 2,2',3,3'-Tetrahydro-2,2'-bibenzoxazol entsteht, sondern 5a,6,11a,12-Tetrahydro[1,4]benzoxazino[3,2-*b*][1,4]benzoxazin **1**. Belichtet man luftgesättigte Lösungen von **1** in einem inerten Lösungsmittel (z. B. Cyclohexan), entsteht mit langwelligem Licht ($\lambda \geq 260$ nm) 2,2'-Benzoxazol **2**; bei kurzwelliger Bestrahlung ($\lambda < 260$ nm) bildet sich außerdem noch [1,4]Benzoxazino[3,2-*b*][1,4]benzoxazin **3**.

Um den Mechanismus dieser Photooxidationsreaktion näher zu untersuchen, haben wir Derivate und Analoga



von **1** synthetisiert. Ein Beispiel ist 5,5a,6,11,11a,12-Hexahydro-5,6,11,12-tetramethyl-chinoxalino[2,3-*b*]chinoxalin **4**, das noch nicht beschrieben ist.



Verbindung **4** hat sehr überraschende photochemische Eigenschaften. Beim Belichten einer mit Stickstoff gespülten Lösung von **4** in Cyclohexan mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm entsteht mit einer chemischen Ausbeute von 11% neben anderen, noch nicht identifizierten Photoprodukten das Oxalsäure-Orthoamid **5**. Die Verbindung ist stabil, lässt sich aus Ethanol umkristallisieren, absorbiert im UV ähnlich wie **4** und hat ein unstrukturiertes Fluoreszenzspektrum. **5** ist ein [4.4.4]Propellan und liegt mit C-1 und C-10 auf einer kristallographisch exakten dreizähligen Symmetriearchse (Punktlage x,x,x); die Molekülsymmetrie entspricht $D_3^{[2]}$. Im Differenzelektronendich-

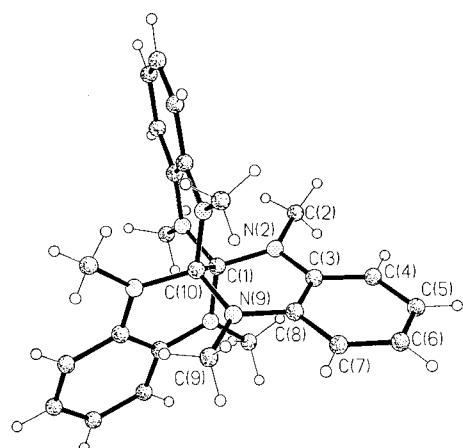


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: C1-C10 157.9(7), C1-N2 144.5(3), C10-N9 145.1(3), C2-N2 145.0(5), C3-C4 138.9(5), C4-C5 138.5(7), C5-C6 134.8(8), C6-C7 137.8(6), C3-C8 141.7(5); N2-C1-C10 107.2(2), C1-N2-C2 121.6(3), N2-C3-C8 120.0(3), C1-C10-N9 107.4(2).

tediagramm zeigten sich weitere Maxima, die in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse einem fehlgeordneten Lösungsmittelmolekül (Ethanol) zugeordnet wurden.

[*] Dr. E. Tauer, Dr. K. H. Grellmann
Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie,
Abt. Spektroskopie
Am Faßberg, D-3400 Göttingen
Dr. M. Noltemeyer, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Über den Mechanismus der Photoreaktion **4**→**5** ist nichts bekannt. Soweit wir wissen, ist **5** das erste Orthoamid-Derivat der Oxalsäure mit dem Substitutionsmuster eines Hexaaminoethans.

Arbeitsvorschriften

4: 88 g (0.2 mol) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-ditosyl-*o*-phenylenediamin [3] werden in 80 mL konz. H_2SO_4 + 8 mL H_2O 5 h im Wasserbad erhitzt und dann in 300 mL Eiswasser gegossen [4]. Diese Lösung läßt man unter N_2 in 1 L NaOH (6 M) fließen und destilliert mit lichtgeschützter Vorlage unter N_2 das freie Amin mit Wasserdampf über. Wenn ca. 3 L Flüssigkeit übergegangen sind, gibt man unter kräftigem Röhren 19.2 g einer 30proz. wäßrigen Lösung von Glyoxal (0.1 mol) in die Amin-Wasser-Emulsion, die 48 h weiter gerührt wird. Man erhält nach Absaugen, Waschen mit H_2O und Trocknen 19 g (65%) Rohprodukt (F_p = 160–164°C) und nach dreimaligem Umkristallisieren aus 2-Propanol (1 g/50 mL) unter N_2 14.3 g farblose Kristalle von **4**, F_p = 167–169°C. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.98 (s, 12 H, CH_3), 4.28 (s, 2 H, CH), 6.5–6.85 (m, 8 H, arom.). UV (C_6H_{12}): $\lambda_{max}/\text{nm} (\log \epsilon)$ = 312 (4.11), 257 (4.14), 227 (4.81). Korrekte Elementaranalyse.

5: Im Rayonet-Reaktor wird eine Lösung von 1 g **4** in 1.3 L Cyclohexan p.a. unter N_2 48 h lang mit 16 Lampen (λ = 254 nm) belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand chromatographisch aufgetrennt (Al_2O_3 , Cyclohexan/Diisopropylether 3/1). Neben 520 mg nicht umgesetztem **4** erhält man nach Umkristallisieren aus Ethanol 53 mg (11%) farblose Kristalle von **5**, F_p = 272–273°C. MS: m/z 426 (M^{+}). 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.7 (s, 18 H, CH_3), 6.5–6.85 (m, 12 H, arom.). UV (C_6H_{12}): $\lambda_{max}/\text{nm} (\log \epsilon)$ = 316 (4.38), 310 (4.34), 250 (4.33, sh), 227 (4.99). Fluoreszenz: λ_{max} = 347 nm (Halbwertsbreite 50 nm). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 17. Oktober 1988 [Z 3012]

CAS-Registry-Nummern:

4: 13784-23-1 / **5:** 118894-97-6 / *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-ditosyl-*o*-phenylenediamin: 29627-62-1 / Glyoxal: 107-22-2.

- [1] E. Tauer, K. H. Grellmann, E. Kaufmann, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3316.
- [2] **5**·0.5*C*₆*H*₅*OH*: kubisch, Raumgruppe *P*₂*3*, *a* = 1677.6(5) pm, *V* = 4.7213 nm³, *Z* = 8, ρ_{ber} = 1.299 g cm⁻³, μ = 0.08 mm⁻¹ ($Mo_K\alpha$); 6934 gemessene Intensitäten bis 2θ = 45°; 968 symmetrieeinabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ zur Strukturlösung (SHELXS-86) und Verfeinerung (SHELX-76) eingesetzt; Nichtwasserstoffatome anisotrop und Wasserstoffatome als Reitermodell; R = 0.090, wR = 0.092, $w^{-1} = \sigma^2 + 0.0008F^2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53369, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] Synthese nach H. Stetter, *Chem. Ber.* 86 (1953) 161.
- [4] Hydrolyse nach G. W. H. Cheeseman, *J. Chem. Soc. 1955*, 3308.

Ein neuartiges, trimeres, chirales Kupfer(I)-thiophenolat mit intramolekulärer Koordination**

Von D. Martin Knotter, Gerard van Koten*, Hendrik L. van Maanen, David M. Grove und Anthony L. Spek

Bis heute sind erst wenige Strukturen von Kupfer(I)-thiophenolaten aufgeklärt worden; keine dieser Verbindungen enthielt potentiell chelatbildende Gruppen am Thiophenolatring^[1]. Wir berichten hier über Synthese und

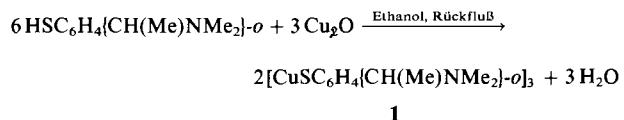
[*] Prof. Dr. G. van Koten, Drs. D. M. Knotter, H. L. van Maanen, Dr. D. M. Grove
Laboratory of Organic Chemistry,
Department of Metal-Mediated Synthesis, University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

Dr. A. L. Spek
Laboratory for Crystal and Structural Chemistry, University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise (A. L. S.) von der Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) und der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) gefördert.

Strukturaufklärung sowie die ungewöhnlichen Eigenschaften des Kupfer(I)-Komplexes **1**, dessen Thiophenolatliganden in *o*-Stellung jeweils mit einer 1-(Dimethylamino)ethylgruppe substituiert sind. Es war zu erwarten, daß durch intramolekulare Chelatbildung der chiralen $CH(Me)NMe_2$ -Gruppe ein sechsgliedriger Metallacyclus entsteht; somit könnten der Komplex neue und interessante Eigenschaften aufweisen.

Enantiomerenreines 2-[*(R*)-1-(Dimethylamino)ethyl]thiophenol reagiert mit Cu_2O im Molverhältnis 2:1 in Ethanol in hoher Ausbeute zum Kupfer(I)-thiophenolat **1**.



Verbindung **1** ist ein gelber, luftröhrlicher Feststoff, der sich in den gängigen organischen Solventien löst. Nach kryoskopischen Befunden ist **1** trimer. Beim Umkristallisieren aus THF erhält man das kristalline Solvat **1**·THF, das bei 148°C unzersetzt schmilzt.

Der Komplex **1** wurde IR-, UV/VIS- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Im IR-Spektrum fehlt die SH-Bande des freien Thiols bei 2600 cm⁻¹. Im UV/VIS-Spektrum zeigt festes **1** ein Absorptionsmaximum bei 400 nm; **1**·THF weist ein Emissionsmaximum bei 556 nm auf. Die Kristalle zeigen Tribolumineszenz: Bei mechanischer Beanspruchung sind sogar bei hellem Tageslicht grüne Blitze sichtbar.

Das 200.13-MHz-¹H- und das 50.32-MHz-¹³C-NMR-Spektrum von solvensfreiem **1** in [D₈]Toluol sind temperaturabhängig. Bei 358 K zeigt das ¹H-NMR-Spektrum die Signale eines einzigen Thiophenolatliganden; aus den chemischen Verschiebungen geht hervor, daß die Aminogruppe nicht koordiniert ist^[2]. Bei tieferer Temperatur dagegen (233 K) sieht man vier Ligandenmuster im Intensitätsverhältnis 9:2:2:2, die von zwei trimeren Spezies im Verhältnis 3:2 herrühren. Die Hauptkomponente (Intensität 9) ist symmetrisch, die andere Komponente ist unsymmetrisch mit drei getrennten Ligandenmustern im Verhältnis 2:2:2. Die Anzahl der Methysignale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum bei 233 K zeigt, daß in beiden Spezies die Stickstoffatome an Kupfer koordiniert sind.

Zum besseren Verständnis der Verhältnisse in Lösung bestimmten wir die Struktur von **1** an einem Kristall^[3], der aus einer THF-Lösung erhalten wurde (Abb. 1a).

Die Einheitszelle von **1** enthält zwei unabhängige trimere Moleküle und zwei fehlgeordnete THF-Moleküle. Jedes trimere Molekül hat einen zentralen sechsgliedrigen Cu_3S_3 -Ring aus alternierenden Kupfer- und Schwefelatomen in Sessel-Konformation mit C_3 -Symmetrie. Bei allen Thiophenolatliganden ist die Aminogruppe über das Stickstoffatom an ein benachbartes Kupferatom koordiniert; somit erreichen die Kupferatome trigonale (2S,1N) und die Schwefelatome tetraedrische Koordination (2Cu,1C_{aryl}, ein einsames Elektronenpaar). Die S-Arylgruppen sind äquatorial an den Cu_3S_3 -Ring gebunden. Alle Chelatringe sind gleich. Die Kupfer-Schwefel- und die Kupfer-Kupfer-Abstände sind typisch für verbrückte Kupferverbindungen^[4]. Der Cu-N-Abstand ist kurz, aber noch im erwarteten Bereich.

Aus der C_3 -Symmetrie und der äquatorialen Anordnung der Arylgruppen ergibt sich eine interessante Konsequenz: Der Cu_3S_3 -Ring hat eine „offene“ S_3 -Seite und eine Cu_3 -Seite mit Cu···Cu-Abständen von 2.828(1) Å, die durch die organischen Gruppen abgeschirmt ist (Abb. 1b). Das