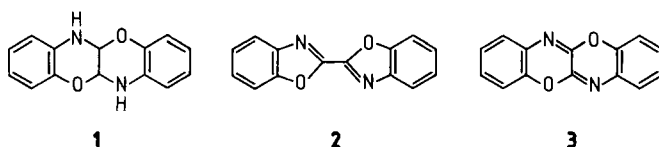
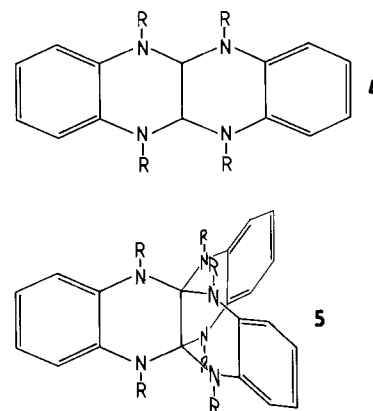


- risiert wurden: a) Y. Hashimoto, K. Shudo, T. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7636; *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 96 (1980) 355; 92 (1980) 971; b) K. B. Deiclos, W. G. Tarpley, E. C. Miller, J. A. Miller, *Cancer Res.* 44 (1984) 2540; c) A. M. Lobo, M. M. Marques, S. Prabhakar, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1113; *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2925. In Lösung hergestellt, charakterisiert, aber nicht isoliert: 4-(Acetoxamino)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*-arylhydroxylamine: 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. Beland, 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. Beland, 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. Hingerty, *Biochemistry* 25 (1986) 2198. Diese Autoren setzten auch *O*-Acetyl-*N*-(4-biphenyl)-*N*-trifluoracetylhydroxylamin 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*-Arylhydroxylaminen wurden Acylcyanide erstmals 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).



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 Symmetrieachse (Punktlage x,x,x); die Molekülsymmetrie entspricht D_3^{12} . Im Differenzelektronendich-

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'-Bibenzoxazol **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

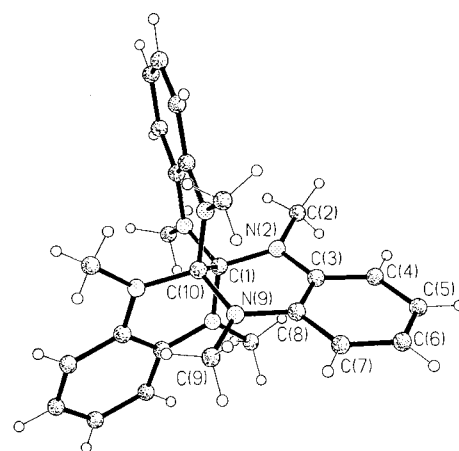


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C1-C10 157.9(7), C1-N2 144.5(3), C10-N9 145.1(3), C2-N2 145.0(5), C3-C4 138.9(5), C4-C5 138.5(7), C5-C6 134.8(8), C6-C7 137.8(6), C3-C8 141.7(5); N2-C1-C10 107.2(2), C1-N2-C2 121.6(3), N2-C3-C8 120.0(3), C1-C10-N9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

[*] 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

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

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*-phenyldiamin [3] werden in 80 mL konz. H₂SO₄ + 8 mL H₂O 5 h im Wasserbad erhitzt und dann in 300 mL Eiswasser gegossen [4]. Diese Lösung läßt man unter N₂ in 1 L NaOH (6 M) fließen und destilliert mit lichtgeschützter Vorlage unter N₂ das freie Amin mit Wasserdampf über. Wenn ca. 3 L Flüssigkeit übergegangen sind, gibt man unter kräftigem Rühren 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 H₂O und Trocknen 19 g (65%) Rohprodukt (Fp = 160–164°C) und nach dreimaligem Umkristallisieren aus 2-Propanol (1 g/50 mL) unter N₂ 14.3 g farblose Kristalle von 4, Fp = 167–169°C. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.98 (s, 12 H, CH₃), 4.28 (s, 2 H, CH), 6.5–6.85 (m, 8 H, arom.). UV (C₆H₁₂): λ_{max}/nm (log ε) = 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 N₂ 48 h lang mit 16 Lampen (λ = 254 nm) belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand chromatographisch aufgetrennt (Al₂O₃, Cyclohexan/Diisopropylether 3/1). Neben 520 mg nicht umgesetztem 4 erhält man nach Umkristallisieren aus Ethanol 53 mg (11%) farblose Kristalle von 5, Fp = 272–273°C. MS: *m/z* 426 (*M*⁺). ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2.7 (s, 18 H, CH₃), 6.5–6.85 (m, 12 H, arom.). UV (C₆H₁₂): λ_{max}/nm (log ε) = 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*-phenyldiamin: 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 C₂H₅OH: kubisch, Raumgruppe *Pa*₃, *a* = 1677.6(5) pm, *V* = 4. 7213 nm³, *Z* = 8, ρ_{ber} = 1.299 g cm⁻³, μ = 0.08 mm⁻¹ (MoKα); 6934 gemessene Intensitäten bis 2θ = 45°; 968 symmetrieunabhängige Reflexe mit *F* > 3σ(*F*) zur Strukturlösung (SHELXS-86) und Verfeinerung (SHELX-76) eingesetzt; Nichtwasserstoffatome anisotrop und Wasserstoffatome als Reitermodell; *R* = 0.090, *wR* = 0.092, *w*⁻¹ = σ² + 0.0008 *F*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.

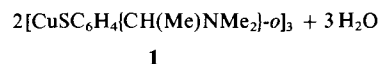
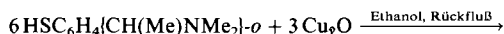
Ein neuartiges, trimeres, chirales Kupfer(I)-thiophenolat mit intramolekularer Koordination**

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

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)NMe₂-Gruppe ein sechsgliedriger Metallacyclus entsteht; somit könnte der Komplex neue und interessante Eigenschaften aufweisen.

Enantiomerenreines 2-[(*R*)-1-(Dimethylamino)ethyl]thiophenol reagiert mit Cu₂O im Molverhältnis 2 : 1 in Ethanol in hoher Ausbeute zum Kupfer(I)-thiophenolat 1.



Verbindung 1 ist ein gelber, luftempfindlicher 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 unersetzt 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 Methylsignale 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 Cu₃S₃-Ring aus alternierenden Kupfer- und Schwefelatomen in Sessel-Konformation mit C₃-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 Cu₃S₃-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 C₃-Symmetrie und der äquatorialen Anordnung der Arylgruppen ergibt sich eine interessante Konsequenz: Der Cu₃S₃-Ring hat eine „offene“ S₃-Seite und eine Cu₃-Seite mit Cu···Cu-Abständen von 2.828(1) Å, die durch die organischen Gruppen abgeschirmt ist (Abb. 1b). Das

[*] 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.