

35°). Die beiden Phenylen-Spacergruppen bilden einen Winkel von 62.8° miteinander.

Im Gegensatz zu anderen von uns untersuchten doppelt helicalen Komplexen<sup>[4]</sup> weist **2** keine Stapelwechselwirkungen zwischen nahezu coplanaren Ringen auf. Abbildung 1 b zeigt ein Kalottenmodell von **2**. Die engsten Kontakte zwischen aromatischen Ringen ergeben sich für die terminalen Pyridylringe des einen und den zentralen Phenylenring des anderen Liganden (3.79 und 3.67 Å), obwohl diese Ringe nicht coplanar sind (Winkel zwischen den Ebenen für die beiden kristallographisch unabhängigen Einheiten: 28.1 und 27.4°). Zwischen den beiden Ni<sup>II</sup>-Zentren des Kations besteht bei einem Abstand von 5.87(1) Å keine Metall-Metall-Wechselwirkung.

### Experimentelles

**1b**: Unter Stickstoff wurden 14.0 g (61.6 mmol) 2-(3,3-Bis(methylthio)-1-oxoprop-2-enyl)pyridin zu einer Suspension von 5.0 g (30 mmol) 1,3-Diacetylbenzol und 14.0 g (126 mmol) *t*BuOK in 200 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 50 mL Essigsäure und 10.0 g (NH<sub>4</sub>)OAc zugegeben und das Reaktionsgemisch – nach Aufsatz eines Luftkühlers – 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 mL H<sub>2</sub>O zugegeben und der gebildete Niederschlag aus EtOH/Dimethylformamid in Gegenwart von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhielt **1b** in relativ hoher Reinheit (8.6 g; 60%).

**1a** aus **1b**: 2.17 g (0.45 mmol) **1b** und 21.61 g [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> wurden in 100 mL EtOH gelöst. Unter Stickstoff wurde innerhalb von 4 h bei 0–5 °C eine Lösung von 10.30 g NaBH<sub>4</sub> in 100 mL 40proz. wäßriger NaOH zugetropft. Anschließend wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt, das heiße Reaktionsgemisch filtriert, das Filtrat bis zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mehrere Male mit Wasser gewaschen. Der gebrochene weiße Rückstand wurde aus EtOH in Gegenwart von Aktivkohle umkristallisiert und lieferte **1a** (1.03 g, 59%).

**2**: Eine Lösung von 0.05 g (0.1 mmol) **1b** und 0.026 g (0.1 mmol) Ni(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O in 10 mL Methanol wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhielt eine klare, smaragdgrüne Lösung, die filtriert wurde. Durch Zugabe von 0.1 g (NH<sub>4</sub>)PF<sub>6</sub> zum Filtrat und anschließendes Kühlen erhielt man smaragdgrüne Kristalle der Zusammensetzung [Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(**1b**)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> in 79% Ausbeute (0.061 g). Korrekte C, H, N-Analysenwerte; FAB-Massenspektrum (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* 535 [Ni(**1b**)], 593 [Ni(**1b**)(OAc)], 1191 [Ni<sub>2</sub>(**1b**)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>], 1337 [Ni<sub>2</sub>(**1b**)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)].

Eingegangen am 25. September 1991 [Z 4929]

- [1] Siehe beispielsweise E. C. Constable, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1451; E. C. Constable, *Nature (London)* **1990**, *346*, 319.
- [2] Eine vollständige Übersicht zu diesem Thema wird in Kürze publiziert (E. C. Constable, *Tetrahedron*, im Druck). Für einen ersten Einstieg in dieses Gebiet seien die neuesten und wichtigsten Publikationen mehrerer an diesen Forschungen beteiligter Arbeitsgruppen genannt: G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, E. A. Klop, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1367; J. F. Modder, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1698; D. Dolphin, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz, A. W. Johnson, I. T. Kay, J. Leng, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 98; W. S. Sheldrick, J. Engel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 5; *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 250; D. Wester, G. J. Palenik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 74; *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 755; M. G. B. Drew, A. Lavery, V. McKee, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1771; G. Struckmeier, U. Thewalt, J.-H. Fuhrhop, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 278; C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2920; J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319; C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1154; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 189; J. F. Modder, J.-M. Ernsting, K. Vrieze, M. de Wit, C. H. Stam, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1208.
- [3] T. M. Garrett, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 557; J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, C. Piccinni-Leopardi, J. M. Arrieta, G. Germain, M. van Meerssche, *Nouv. J. Chim.* **1984**, *8*, 661; M. M. Harding, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, C. Piquet, J. Siegel, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 594; U. Koert, M. M. Harding, J.-M. Lehn, *Nature (London)* **1990**, *346*, 339; J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Simon, R. Ziessel, C. Piccinni-Leopardi, G. Germain, J.-P. Declercq, M. van Meerssche, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 413; J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565; J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; J.-M. Lehn, A. Rigault, *ibid.* **1988**, *100*, 1121 bzw. **1988**,

- 27**, 1095; M. T. Youinou, R. Ziessel, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2144.
- [4] M. Barley, E. C. Constable, S. A. Corr, R. C. S. McQueen, M. D. Ward, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2655; E. C. Constable, J. M. Holmes, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *126*, 187; E. C. Constable, M. G. B. Drew, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1600; E. C. Constable, M. G. B. Drew, G. A. Forsyth, M. D. Ward, *ibid.* **1988**, 1450; E. C. Constable, M. D. Ward, M. G. B. Drew, G. A. Forsyth, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2551; E. C. Constable, S. M. Elder, J. Healy, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4590; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *ibid.* **1990**, *112*, 1256; E. C. Constable, S. M. Elder, P. R. Raithby, M. D. Ward, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1395; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1675; E. C. Constable, J. M. Holmes, P. R. Raithby, *Polyhedron* **1991**, *10*, 127.
  - [5] **1a**: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>): δ = 8.74 (br. d; H<sub>6</sub>'), 7.51 (ddd; H<sub>5</sub>'), 8.02 (td; H<sub>4</sub>'), 8.66 (dd; H<sub>3</sub>'), 8.22 (dd; H<sub>3</sub>/5), 8.10 (t; H<sub>4</sub>), 8.41 (dd; H<sub>5</sub>/3), 9.07 (t; o-H), 8.35 (dd; o-H'), 7.72 (t; m-H'); FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* 387, 307, 289; EI-MS: *m/z* 386, 308, 231, 159. – **1b**: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>): δ = 8.74 (br. d; H<sub>6</sub>'), 7.51 (ddd; H<sub>5</sub>'), 8.01 (td; H<sub>4</sub>'), 8.65 (dd; H<sub>3</sub>'), 8.01 (d; H<sub>3</sub>/5), 3.23 (s; SME), 8.23 (d; H<sub>5</sub>/3), 9.04 (t; o-H), 8.35 (dd, o-H'), 7.70 (t, m-H); FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* 479; EI-MS: *m/z* 478, 464, 433, 418. – Kopplungskonstanten [Hz]: <sup>4</sup>J (o-H, o-H') 1.6, <sup>3</sup>J (o-H', m-H) 7.8, <sup>3</sup>J (H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>) 7.7, <sup>4</sup>J (H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>) 1.5, <sup>3</sup>J (H<sub>3</sub>/H<sub>4</sub>) 7.9, <sup>4</sup>J (H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>) 1.5, <sup>3</sup>J (H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>) 7.7, <sup>3</sup>J (H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>) 4.8.
  - [6] F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, 1.
  - [7] K. T. Potts, *Org. Synth.* **1985**, *64*, 189.
  - [8] K. T. Potts, M. J. Cipullo, P. Ralli, G. Theodoridis, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3027; K. T. Potts, D. Konwar, *ibid.* **1991**, *56*, 4815; K. T. Potts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, *99*, 741; K. T. Potts, D. A. Usifer, A. Guadalupe, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3961.
  - [9] [Cu<sub>2</sub>(**1a**)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 7.65 (br. d; H<sub>6</sub>'), 6.98 (dd; H<sub>5</sub>'), 7.80 (t; H<sub>4</sub>'), 7.98 (br. d; H<sub>3</sub>'), 7.55 (d; H<sub>3</sub>/5), 7.95 (H<sub>4</sub>), 7.95 (H<sub>5</sub>/3), 9.6 (s; o-H), 7.4 (d; o-H'), 7.10 (t; m-H). FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* 449 [Cu(**1a**)], 835 [Cu(**1a**)<sub>2</sub>], 900 [Cu<sub>2</sub>(**1a**)<sub>2</sub>], 1046 [Cu<sub>2</sub>(**1a**)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>].
  - [10] [Ag<sub>2</sub>(**1a**)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 7.65 (sehr br. d; H<sub>6</sub>'), 7.05 (ddd; H<sub>5</sub>'), 7.81 (t; H<sub>4</sub>'), 7.87 (br. d; H<sub>3</sub>'), 7.48 (d, H<sub>3</sub>/5), 7.95 (t, H<sub>4</sub>), 7.88 (d; H<sub>5</sub>/3), 9.7 (s; o-H), 7.52 (d; o-H'), 7.28 (t; m-H). FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* 495 [Ag(**1a**)], 880 [Ag(**1a**)<sub>2</sub>], 989 [Ag<sub>2</sub>(**1a**)<sub>2</sub>], 1133 [Ag<sub>2</sub>(**1a**)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>].
  - [11] Kristallstrukturdaten für **2**: C<sub>60</sub>H<sub>50</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, monoklin, C2/c, *a* = 16.157(5), *b* = 23.640(7), *c* = 18.806(3) Å, β = 97.66(2)°, *V* = 7119(3) Å<sup>3</sup>, *M<sub>r</sub>* = 1482.7, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.38 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 3024, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 0.71073 Å, μ(MoK<sub>α</sub>) = 0.763 mm<sup>-1</sup>. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und durch alternierende Cyclen der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und der Differenz-Fourier-Synthese verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem Reitermodell mit festem isotropem Auslenkungsparameter *U*. 6611 gemessene Reflexe (5 < 2θ < 50°), Absorptionskorrektur, 3616 unabhängige beobachtete Reflexe mit *I* > 6σ(*I*), *R* = 0.0773, *R<sub>w</sub>* = 0.0793. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
  - [12] E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 1.

## Stabile N,N'-Di-tert-butyl-meta-phenylen-bisnitroxide – unerwartetes Auftreten von Singulett-Grundzuständen\*\*

Von Maya Dvolaitzky, Robert Chiarelli und André Rassat\*

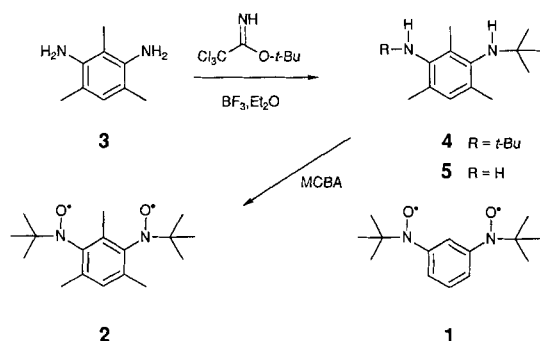
Der für *m*-Xylylen und verwandte Verbindungen vorhergesagte Triplett-Grundzustand konnte bestätigt werden<sup>[1,2]</sup>. Das verwandte Bisnitroxid **1** verhält sich ähnlich, zersetzt sich aber leider spontan<sup>[3]</sup>. Um ein stabiles Diradikal zu erhalten, synthetisierten wir das Trimethylderivat **2** von **1**: Die sterische Hinderung könnte eine Reaktion zwischen zwei Diradikalen **2** erschweren und die *t*BuNO<sub>2</sub>-Gruppen verdre-

\* Prof. Dr. A. Rassat, Dr. M. Dvolaitzky, Dr. R. Chiarelli  
Laboratoire de Chimie, Ecole normale Supérieure  
24, Rue Lhomond, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert (Projekt CNRS URA 1110).

hen, was zu Atropisomerie führen sollte<sup>[4]</sup>. Wie im folgenden beschrieben, wurden zwei Isomere von **2** isoliert. Beide liegen im Gegensatz zum unsubstituierten Bisnitroxid **1**<sup>[3]</sup> und anderen mit *m*-Xylylen verwandten Verbindungen<sup>[1,2]</sup> im Singulett-Grundzustand vor.

*N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,4,6-trimethyl-*m*-phenyldiamin **3** wurde aus dem Diamin **3** nach einem modifizierten Verfahren zur Synthese von *tert*-Butylethern und *tert*-Butylestern<sup>[5]</sup> dargestellt (Schema 1). Bei verschiedenen Reaktionsbedin-



Schema 1. MCBA = *m*-Chlorperbenzoesäure.

gungen ergab die *tert*-Butylierung von **3** eine Mischung aus dem Edukt **3**, dem mono-*tert*-butylierten Amin **5** und dem di-*tert*-butylierten Amin **4** im Verhältnis von etwa 2:7:1. Obwohl die Ausbeute stets sehr gering (2%) war, konnte **4** leicht durch Dünnschichtchromatographie (TLC) an Silicagel isoliert werden. **4** wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Die Oxidation von **4** lieferte **2** in 55% Ausbeute.

TLC einer etherischen Lösung von **2** an Silicagel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 3:1, zwei Elutionen) ergab zwei Produkte **2A** und **2B** (*R<sub>f</sub>* = 0.29 und 0.34), die in einem Verhältnis von etwa 2:1 isoliert wurden. Das zuerst eluierte **2B** ist ein amorpher Feststoff, das nachfolgend eluierte **2A** ist kristallin und kann in Form feiner Nadeln aus *n*-Hexan umkristallisiert werden. In Lösung erfolgt eine rasche Umwandlung (TLC-Nachweis). Ohne Lösungsmittel wandelt sich reines amorphes **2B** selbst bei -20 °C innerhalb weniger Tage in kristallines **2A** um. Kristallines **2A** bleibt unverändert<sup>[6]</sup>.

Beide Diradikale zeigen die charakteristischen  $\Delta m = 1$ - und  $\Delta m = 2$ -Spektren mit Hyperfeinstruktur<sup>[7]</sup> (Abb. 1) in glasartig erstarrtem Lösungsmittel. Ein schwaches invarian-

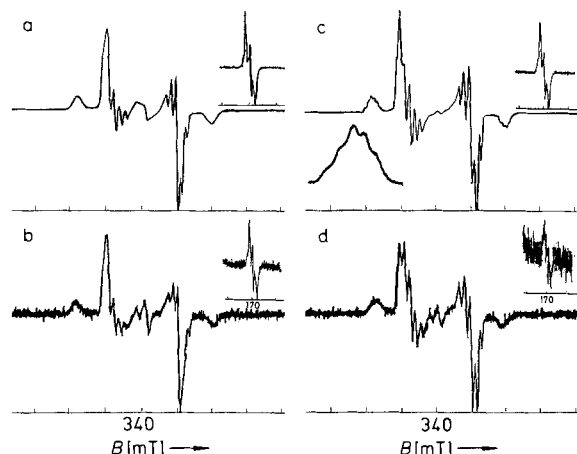


Abb. 1. ESR- $\Delta m = 1$ -Spektren des Isomers **2A** bei a) 100 K und b) 10 K sowie des Isomers **2B** bei c) 100 K und d) 10 K. Die Einschübe rechts oben zeigen die entsprechenden  $\Delta m = 2$ -Signale; links unten in c): Vergrößerung der ersten Linie mit Hyperfeinstruktur. Lösungsmittel: Ethanol.

tes Signal eines Monoradikals ist im mittleren Teil des  $\Delta m = 1$ -Spektrums, besonders bei 10 K, sichtbar, d.h. beide Diradikale liegen schätzungsweise in einer Reinheit > 99% vor. Im Bereich von 100 K bis 10 K nimmt das Signal-Rausch-Verhältnis sehr stark mit der Temperatur ab. Unter 5 K wird kein Triplett-Signal für die beiden Isomere mehr detektiert, was ein Beweis für den Singulett-Grundzustand ist. Abbildung 2 zeigt für **2A** und **2B** die Temperaturabhängigkeit von  $2D$ , der größeren Komponente des Dipol-Tensors (in Millitesla), und die des dazugehörenden interelekttronischen Durchschnittsabstands  $d$  (in Ångström) [ $D = 27810 d^{-3}$ ]<sup>[8]</sup>. Diese Werte differieren leicht von denen von **1** ( $2D = 36.6$  mT;  $d = 5.34$  Å)<sup>[3]</sup> und von denen eines ähnlichen Bisnitroxides ( $2D = 24.0$  mT;  $d = 5.83$  Å)<sup>[9]</sup>.

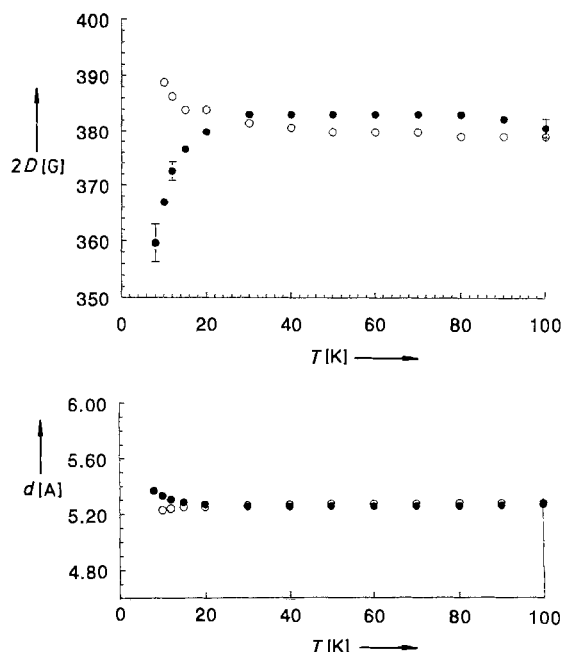


Abb. 2. Abhängigkeit von  $2D$  (oben) und  $d$  (unten) von  $T$  für die Isomere **A** (o) und **B** (●).

Zur Ermittlung der Multiplizität im Grundzustand und der Singulett-Triplett-Separation  $2J$  wurde die klassische Methode der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Intensität der  $\Delta m = 2$ -Übergänge<sup>[3]</sup> angewandt. Da in

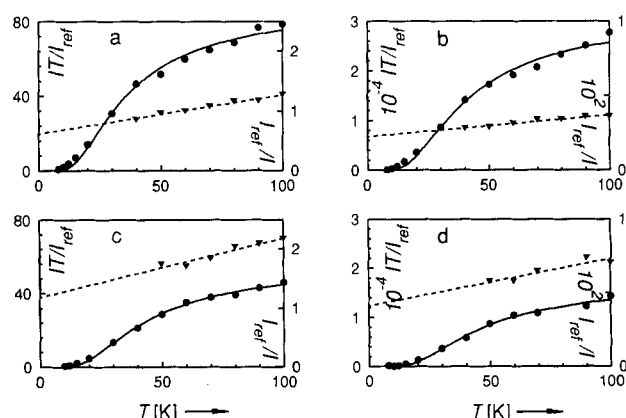


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit von  $IT/I_{ref}$  (linke Achse, ●) und  $I_{ref}/I$  (rechte Achse, ▼) in willkürlichen Einheiten für Isomer **2A** a)  $\Delta m = 2$ , b)  $\Delta m = 1$ , und Isomer **2B** c)  $\Delta m = 2$  und d)  $\Delta m = 1$ . Die durchgezogenen und gestrichelten Linien sind die jeweiligen theoretischen Kurven der Bleaney-Bowers-Gleichung und des Curie-Weiss-Gesetzes.

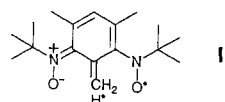
unserem Fall beide Diradikale rein vorliegen, wurden die  $\Delta m = 1$ -Übergänge ebenfalls berücksichtigt. Bei Verwendung eines Doppelröhrchens mit einer Referenzsubstanz wurden die Intensitäten  $I$  (ermittelt durch doppelte Integration des ESR-Signals) der Probe in Ethanol (bei der Temperatur  $T$ ) und  $I_{\text{ref}}$  der Referenzsubstanz (bei Raumtemperatur) gemessen. Abbildung 3 zeigt  $IT/I_{\text{ref}}$  und  $I_{\text{ref}}/I$  in Abhängigkeit von  $T$  für **2A** und **2B** bei  $\Delta m = 2$  und  $\Delta m = 1$ . Die experimentellen Kurven wurden dem Curie-Weiss-Gesetz  $I^{-1} = C_1^{-1} (T - \theta)$  ( $40 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$  für **2A** und  $50 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$  für **2B**) oder dem Bleaney-Bowers-Ausdruck  $I^{-1} = T(3 + e^{-2J/kT})C_2^{-1}$  [ $13, 10$ ] ( $10 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$ , beide Isomere) angepaßt (Tabelle 1). Da das Curie-Weiss-Gesetz nur für  $T \gg |\theta|$  oder  $T \gg |2J|/k$  gilt, eine Bedingung, die hier nicht erfüllt ist, liefert es nur qualitative Anhaltspunkte für das Vorzeichen von  $\theta$ .

Tabelle 1. Angepaßte Parameter der Curie-Weiss- und Bleaney-Bowers-Gleichung.

	<b>2A</b>		<b>2B</b>	
	$\Delta m = 2$	$\Delta m = 1$	$\Delta m = 2$	$\Delta m = 1$
$\theta$ [K]	-96	-156	-118	-129
$C_1$ [a]	154	69186	100	31358
$2J/k$ [K]	-66	-75.5	-81	-86
$C_2$ [a]	371	131809	235	72217

[a]  $C_1$  und  $C_2$  sind die Konstanten des Curie-Weiss-Gesetzes und der Bleaney-Bowers-Gleichung (willkürliche Einheiten).

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, daß beide Isomere Singulett im Grundzustand sind. Dies ist für mit *m*-Xylylen verwandte Verbindungen überraschend. In unserem Fall ist vermutlich in beiden Isomeren durch sterische Hinderung die Konjugation aufgehoben, d.h. die Elektronen sind am Sauerstoff lokalisiert. In den von Veciana et al.<sup>[2]</sup> untersuchten zwei perchlorierten Xylylen-Derivaten ist ebenfalls infolge sterischer Hinderung die Konjugation aufgehoben, und es liegen Triplett-Grundzustände vor. Es bleibt die Frage, ob ein antiferromagnetischer Superaustausch<sup>[11]</sup> durch Hyperkonjugation der Methylgruppen stattfinden kann oder, in der Sprache der VB-Methode ausgedrückt, ob der Beitrag der nichtplanaren Struktur **I** einen Singulett- gegenüber einem Triplett-Zustand stabilisieren könnte.



### Experimentelles

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Instrument bei 200 MHz gemessen (Standard TMS). ESR-Spektren wurden mit einem Bruker-E300-Spektrometer mit Temperaturregeleinrichtung (Oxford Instruments) und Datenakquisitionssystem gemessen. Die Messungen erfolgten in einem Doppelprobenröhrchen mit 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl als Referenzsubstanz. Es wurden Mikrowellenleistungen von 20 mW ( $\Delta m = 2$ ) und 10 mW ( $\Delta m = 1$ ) verwendet. Eine Sättigung, besonders bei niedrigen Temperaturen, wurde vermieden. Die Probenlösungen wurden im Vakuum entgast und verschlossen.

**4:** Zu einer Lösung von **3** (0.15 g, 1 mmol) und *tert*-Butyl-2,2,2-trichloracetimidat (0.4 mL, 2.2 mmol) in einem trockenen  $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch (2:1, 6 mL) wurde unter Rühren 40  $\mu\text{L}$   $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  getropft und 18 h nachgerührt. TLC an Silicagel (*n*-Hexan: Ethylacetat = 3:1) zeigte drei Substanzen ( $R_f = 0.64, 0.30, 0.06$ ); nach Zugabe von festem Natriumhydrogencarbonat wurde filtriert. Nach dem Waschen des Feststoffs mit  $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) erhält man beim Einengen des Filtrats 0.3 g eines gelben, wachsartigen Feststoffs. Zur Entfernung des Trichloracetimids wurde er in *n*-Hexan suspendiert. Nach der Filtration wurde erneut in  $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) aufgenommen und

filtriert. Aus beiden Filtraten wurden beim Einengen 0.194 g Rohprodukt gewonnen, die nach der präparativen TLC an Silicagel (*n*-Hexan: Ethylacetat = 3:1) 5 mg nichtkristallines Diamin **4** (2%) lieferten.  $R_f = 0.61$ ; CI-MS  $m/z$  263 ( $M^+ + \text{H}$ );  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17$  (s, 18H; *t*Bu), 2.21 (s, 6H; 4,6- $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 3H; 2- $\text{CH}_3$ ), 6.83 (s, 1H; 5-H).

**2:** Zu einer Lösung des Diamins **4** (4.4 mg, 0.017 mmol) in 1 mL Ether wurde eine Lösung von *m*-Chlorperbenzoesäure (0.572 g, 3.3 mmol) in 3 mL Ether getropft, 28 h bei Raumtemperatur gerührt und danach mit wäßriger Natriumcarbonatlösung verdünnt. Die orangefarbene Etherfraktion wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. TLC an Silicagel (auf Aluminiumfolie, 0.25 mm Schichtdicke) mit *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1; zwei Elutionen) ergab kristallines **2A** (1.8 mg) und amorphes **2B** (0.9 mg).  $R_f = 0.29$  und 0.34 (**2A** bzw. **2B**); CI-MS:  $m/z$  293 ( $M^+ + \text{H}$ ); Gesamtausbeute 55%; **2A** wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Wegen der geringen Substanzmengen wurden keine Mikroanalysen durchgeführt und auf die Bestimmung des Schmelzpunktes verzichtet.

Eingegangen am 9. September 1991 [Z 4906]

- [1] Übersichtsartikel: H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 179–253 (S. 189).
- [2] J. Veciana, C. Rovira, M. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2552–2561.
- [3] A. Calder, A. R. Forrester, P. G. James, G. R. Luckhurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3724–3727.
- [4] M. Oki, *Top. Stereochem.* **1983**, 14, 1–81.
- [5] A. Armstrong, I. Brackenridge, R. F. W. Jackson, J. M. Kirk, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2483–2486.
- [6] Eine Röntgenstrukturanalyse des Isomers **2A** ist in Arbeit.
- [7] E. Wassermann, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 1763–1772.
- [8] N. Hirota, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2538–2545.
- [9] A. Rassat, H. U. Sieveking, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 353–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 303–304.
- [10] B. Bleaney, D. K. Bowers, *Proc. R. Soc. London A* **1952**, 214, 451–465.
- [11] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1950**, 79, 350–356.

## Enzymatische Gewinnung enantiomerenreiner *N*-Alkyl-aminosäuren\*\*

Von Ulrich Groeger\*, Karlheinz Drauz und Herbert Klenk

*N*-Alkyl-L-aminosäuren **L-3**, insbesondere *N*-Methyl-L-aminosäuren, sind wichtige Bausteine von Peptid- und Dipeptid-Antibiotika<sup>[1]</sup>, können aber auch frei in biologischem Material vorliegen, wie *N*-Methyl-L-tryptophan im Samen von *Abrus precatorius*<sup>[2]</sup>. Während die Herstellung der optisch inaktiven oder racemischen Verbindungen **3** keine Schwierigkeiten bereitet, ist die Synthese der enantiomerenreinen Verbindungen **L-3** aufwendig und teilweise nur mit ungenügenden Ausbeuten durchführbar<sup>[3]</sup>.

Eine Möglichkeit zur Gewinnung enantiomerenreiner Aminosäuren ist die durch eine Aminoacylase aus *Aspergillus oryzae* oder Schweinenieren (Acylase I, EC 3.5.1.14) katalysierte enantioselektive Hydrolyse entsprechender racemischer *N*-Acetyl-aminosäuren, wie sie z.B. zur Herstellung von L-Methionin oder L-Valin im industriellen Maßstab angewendet wird<sup>[4]</sup>. Die Acylase I weist ein breites Substratspektrum und hohe Enantioselektivität auf, hat aber auch einige Beschränkungen. Ist das Wasserstoffatom am Acyl-

[\*] Dr. U. Groeger, Dr. K. Drauz, Dr. H. Klenk  
Degussa AG Fachbereich Forschung Organische und Biologische Chemie  
Postfach 13 45, W-6450 Hanau 1

[\*\*] Aminosäuretransformation, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unter dem Kennzeichen 0319007 A3 gefördert. – 7. Mitteilung: K. Drauz, M. Kottenhahn, K. Makryaleas, H. Klenk, M. Bernd, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 704–706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 712–714.