

## Azole. 45.<sup>1</sup> Über 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Morpholinonitroimidazolderivaten

Andrzej Gzella,\* Urszula Wrzeciono und Wolfram Pöppel

Lehrstuhl für Organische Chemie, K. Marcinkowski Universität der Medizinischen Wissenschaften Poznań, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Polen  
Korrespondenz e-mail: akgzella@eucalyptus.usoms.poznan.pl

Eingegangen am 5. Oktober 2000

Angenommen am 3. Januar 2001

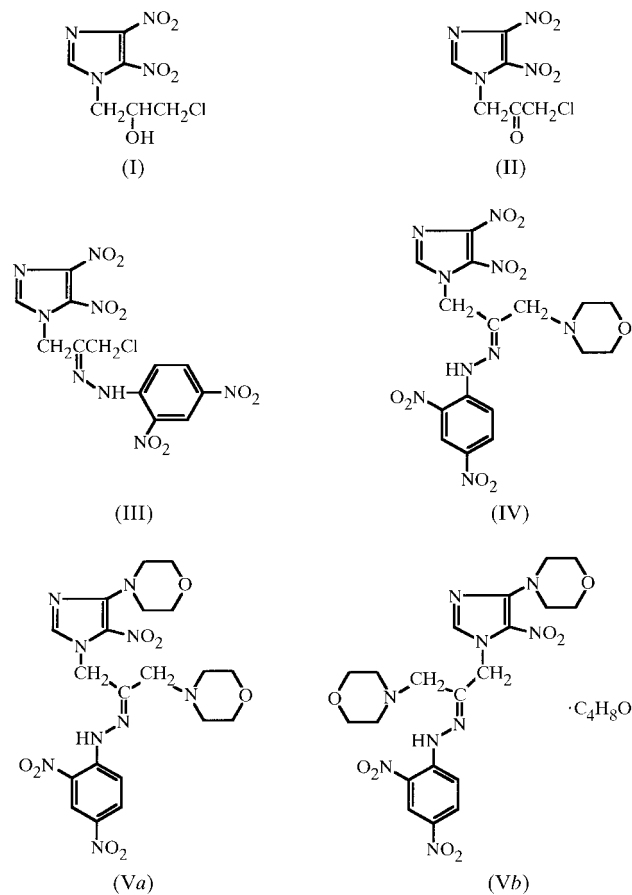
The three title compounds, namely (*Z*)-1-(4,5-dinitroimidazol-1-yl)-3-morpholinopropan-2-one 2,4-dinitrophenylhydrazone, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>9</sub>O<sub>9</sub>, (IV), (*Z*)-3-morpholino-1-(4-morpholino-5-nitroimidazol-1-yl)propan-2-one 2,4-dinitrophenylhydrazone, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>9</sub>O<sub>8</sub>, (Va), and (*E*)-3-morpholino-1-(4-morpholino-5-nitroimidazol-1-yl)propan-2-one 2,4-dinitrophenylhydrazone tetrahydrofuran solvate, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>9</sub>O<sub>8</sub>·C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, (Vb), have been prepared and their structures determined. In (IV), the C-4 nitro group is nearly perpendicular to the imidazole ring and the C-4—NO<sub>2</sub> bond length is comparable to the value for a normal single Csp<sup>2</sup>—NO<sub>2</sub> bond. In (IV), (Va) and (Vb), the C-5 nitro group deviates insignificantly from the imidazole plane and the C-5—NO<sub>2</sub> bond length is far shorter in all three compounds than C-4—NO<sub>2</sub> in (IV). In consequence, the C-4 nitro group in (IV) is easily replaced by morpholine, while the C-5 nitro group in (IV), (Va) and (Vb) shows an extraordinary stability on treatment with the amine. The *E* configuration in (Vb) is stabilized by a three-centre hydrogen bond.

### Kommentare

In zwei vorangehenden Mitteilungen (Gzella *et al.*, 1999, 2000) wurde berichtet, daß in 3-Chlor-1-(4,5-dinitroimidazol-1-yl)propan-2-ol, (I), sich das Chloratom in der Seitenkette, im Unterschied zu den Nitrogruppen im Imidazolring, nicht gegen Morpholin- bzw. Piperidinreste austauschen läßt, auch dann nicht, wenn ein sechsfacher Überschuß der erwähnten Amine zur Reaktion eingesetzt wird. Durch Oxidation von (I) wird das äußerst reaktive 3-Chlor-1-(4,5-dinitroimidazol-1-yl)propan-2-on, (II), erhalten, in dem eine selektive Chlorsubstitution nicht realisierbar war. Bei der Einwirkung von Morpholin bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1 wird ein nicht trennbares Gemisch von zumindest fünf Produkten erhalten. Nachfolgend wurde versucht, die Carbonylgruppe durch Schutzgruppen reversibel zu blockieren. Dabei zeigte sich das Hydroxylamin wahrscheinlich wegen Instabilität und Folgereaktionen des Oxims als untauglich. Es gelang dagegen,

das rohe 2,4-Dinitrophenylhydrazone von (II) problemlos und in hoher Ausbeute darzustellen [(III), Schema]. Versuche, das chromatographisch inhomogene und im breiten Temperaturintervall schmelzende (III) durch Säulenchromatographie zu reinigen, führten zu weitgehender Zersetzung. Umkristallisationen blieben ebenfalls erfolglos. Da die gefundenen und berechneten Ergebnisse der Elementaranalyse befriedigend übereinstimmten, wurde zu weiteren Reaktionen rohes (III) verwendet.

Bei einem molaren Verhältnis zwischen Substrat (III) und Morpholin erfolgt bereits unter Eiskühlung Substitution des Chloratoms in der Seitenkette. Es wird nach Isolierung und Reinigung 3-Morpholino-1-(4,5-dinitroimidazol-1-yl)propan-2-on in Form des 2,4-Dinitrophenylhydrazons, (IV), in einer Ausbeute von 37% erhalten. Durch Umsetzung von rohem (III) mit Morpholin im Verhältnis von 1:4 bei Raumtemperatur entstehen bereits nach einer Stunde zwei isomere Disubstitutionsprodukte, (Va) und (Vb), bei denen neben dem Chloratom auch eine Nitrogruppe im Imidazolring gegen den Morpholinrest ausgetauscht wurde. Die Ausbeuten für (Va) und (Vb) betragen entsprechend 42 und etwa 3%. Wird weiter bei Raumtemperatur aber mit einem Substrat (III)–Morpholin-Verhältnis 1:6 gearbeitet, dann steigt die Ausbeute von (Vb) nach drei Stunden auf 48%. Ein Trisubstitutionsprodukt, bei dem neben dem Chloratom beide Nitrogruppen



im Imidazolring durch einen Morpholinrest ersetzt sind, konnte nicht isoliert werden. Bei einem Molverhältnis von 1:8 wird nach einstündigem Sieden unter Rückfluß (Vb) erhalten.

<sup>1</sup> Teil 44: Gzella *et al.* (2000).

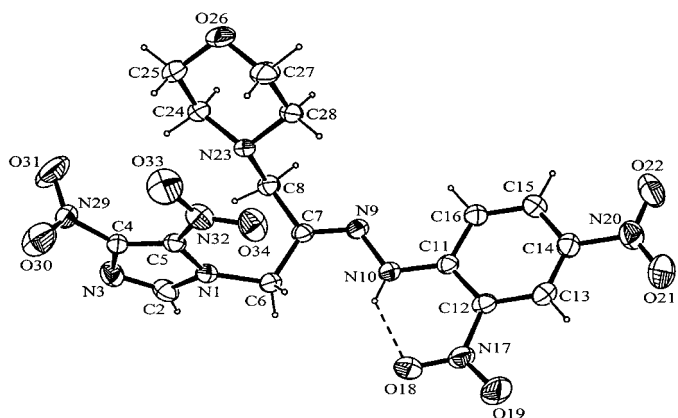
In dieser Mitteilung wird über die röntgenographische Analyse der Verbindungen (IV), (Va) und (Vb) berichtet.

In (IV) liegt die Doppelbindung C7=N9 mit den benachbarten C6, C8 und N10 Atomen erwartungsgemäß in einer Ebene (Streuung 0,0095 Å). Die Torsionswinkel C6–C7–N9–N10 und C8–C7–N9–N10 betragen entsprechend  $-2,0$  (2) und  $178,28$  (14)°. Somit befinden sich beide Substituenten höherer Priorität (C6, N10) an derselben Seite der Doppelbindung C7=N9, und der Verbindung (IV) kommt die (Z)-Konfiguration zu.

Die C4 und C5 Nitrogruppen in (IV) unterscheiden sich durch ihre Stellung zum Imidazolring. Die C4 Nitrogruppe steht annähernd senkrecht [ $83,90$  (10)°] zur Imidazolringebene, die C5 Nitrogruppe weicht von dieser nur um  $6,64$  (17)° ab. Für die C–NO<sub>2</sub> Bindungslängen wurden ebenfalls unterschiedliche Werte ermittelt. Die C4–NO<sub>2</sub> Bindungslänge [ $1,455$  (2) Å] ist mit dem normalen Wert der Csp<sup>2</sup>–NO<sub>2</sub> Einfachbindungslänge [ $1,468$  (1) Å; Allen *et al.*, 1987] vergleichbar, die C5–NO<sub>2</sub> Bindungslänge [ $1,413$  (2) Å] ist dagegen um etwa  $25\sigma$  kürzer im Vergleich zur Csp<sup>2</sup>–NO<sub>2</sub> Standardbindungslänge. Daraus ist zu schließen, daß sich die C5 Nitrogruppe in (IV), unterschiedlich zur C4 Nitrogruppe, an der Konjugation des Imidazolrings stark beteiligt und somit reaktionsträge ist, was nachfolgend [s. Verbindung (Va) und (Vb)] bestätigt wird.

Wie schon erwähnt, liegen in (IV) die Atome C6, C7, C8, N9 und N10 in einer Ebene. Letztere steht ungefähr senkrecht [ $85,13$  (6)°] auf der Imidazolringebene und weicht von der Phenylringebene um  $11,02$  (12)°, von der Morpholinringebene um  $68,15$  (8)° ab.

In (Va) und (Vb) befindet sich der zweite Morpholinrest im Imidazolring an C4, die Nitrogruppe an C5. Somit zeigt es sich, daß die C5-Nitrogruppe unter den beschriebenen Bedingungen nicht ausgetauscht wird. Dazu soll hinzugefügt sein, daß die C5–NO<sub>2</sub> Bindungslängen in (Va) [ $1,393$  (2) Å] und (Vb) [ $1,399$  (3) Å] noch kürzer als in (IV) sind, obwohl die Interplanarwinkelwerte zwischen der Nitrogruppe und der Imidazolringebene in (Va) [ $23,29$  (6)°] und (Vb) [ $11,76$  (9)°] im Vergleich zu (IV) gestiegen sind. Daraus wäre zu schließen, daß die Stellung der Nitrogruppe keinen entscheidenden

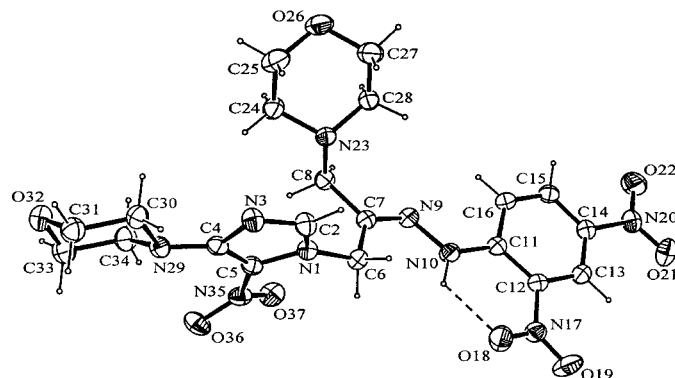


**Abbildung 1**

Die Molekülstruktur von (IV) (Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 30%).

Einfluß auf die C–NO<sub>2</sub> Bindungslängenverkürzung und die durch sie bedingte Stabilität der Nitrogruppe hat. Eine ähnliche Beobachtung haben wir bereits bei anderen Nitroimidazolderivaten gemacht (Gzella *et al.*, 1999, 2000).

Die Verbindungen (Va) und (Vb) unterscheiden sich in der Konfiguration an dem C Atom der C7=N9 Doppelbindung. In (Va) betragen die Torsionswinkel C6–C7–N9–N10 und C8–C7–N9–N10  $-0,2$  (2) und  $177,17$  (14)°. Bei (Vb) wurden für dieselben Torsionswinkel Werte von  $-179,97$  (17) und  $3,9$  (3)° ermittelt. Somit stellt (Va) das (Z)- und (Vb) das (E)-Isomer dar.



**Abbildung 2**

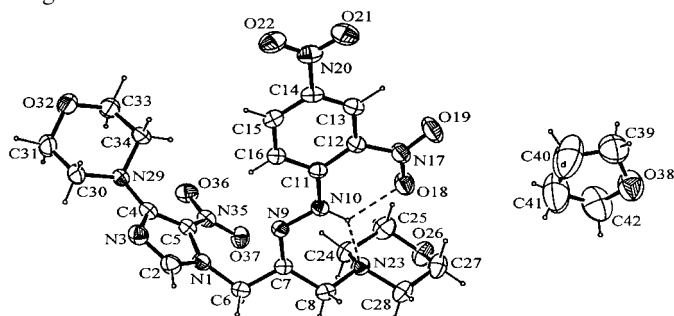
Die Molekülstruktur von (Va) (Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 30%).

Die Interplanarwinkel zwischen der C4-Morpholin- und Imidazolringebene betragen in (Va)  $19,41$  (4) und in (Vb)  $33,44$  (7)°. Die Atome C6, C7, C8, N9 und N10 liegen, ähnlich wie in (IV), ungefähr in einer Ebene. In (Va) bzw. (Vb) ist diese um  $80,94$  (7) bzw.  $75,09$  (8)° gegen den Imidazolring,  $15,63$  (9) bzw.  $15,80$  (7)° gegen den Phenylring, und  $65,98$  (6) bzw.  $79,37$  (8)° gegen den C8-Morpholinring geneigt.

In (IV), (Va) und (Vb) weichen die C12- und C14-Nitrogruppen aus der Ebene des Phenylrings nur geringfügig ab. Die Interplanarwinkelwerte variieren im Bereich von  $1,54$  (9) bis  $4,50$  (12)° mit Ausnahme der C12-Nitrogruppe in (Va), für die ein Wert von  $12,35$  (9)° ermittelt wurde. Die C12- und C14–NO<sub>2</sub> Bindungslängen (Tabellen 1, 3 und 5) sind mit dem entsprechenden Csp<sup>2</sup>–NO<sub>2</sub> Standardwert vergleichbar.

Die Verbindung (Vb) kristallisiert aus Tetrahydrofuran (THF) unter Einschluß von Lösungsmittelmolekülen im Molverhältnis 1:1. In der unabhängigen Einheit der Elementarzelle ist das THF-Molekül mit (Vb) über die Wasserstoffbrücke C15...O38<sup>vi</sup> verbunden [Symmetriepoperator: (vi)  $x, y, 1 + z$ ; Tabelle 6]. Die großen äquivalenten Verschiebungsfaktoren der Nicht-H-Atome [ $U_{\text{äq}}$   $0,1338$  (10)– $0,232$  (4) Å<sup>2</sup>] im fünfgliedrigen Ring des THF-Moleküls weisen auf Fehlordnung und/bzw. thermische Schwingungen der C- und O-Atome hin. Demzufolge werden wesentliche Verkürzungen der C–O und C–C Bindungslängen (Tabelle 5) im Vergleich zu den Literaturdaten für die normalen einfach Bindungslängen Csp<sup>3</sup>–O [ $1,442$  (1) Å] und Csp<sup>3</sup>–Csp<sup>3</sup> [ $1,543$  (1) Å] (Allen *et al.*, 1987) beobachtet. Leider konnte kein Unordnungsmodell für das THF-Molekül verfeinert werden.

In den (*Z*)-Isomeren (IV) und (*Va*) beteiligt sich das N10-Atom des Hydrazonfragmentes und O18 Atom der *ortho*-ständigen Nitrogruppe im Phenylring an der Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung N10—H10A···O18 (Tabellen 2 und 4). Das N10 Atom in (*Va*) nimmt zusätzlich an der intermolekularen Wasserstoffbrücke N10···O36<sup>ii</sup> teil [Symmetrieeoperator: (ii)  $2 - x, 2 - y, 1 - z$ ; Tabelle 4]. In (*Vb*) ist die (*E*)-Konfiguration durch eine intramolekulare dreizentrische Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert (Tabelle 6). An ihrer Bildung beteiligt sich außer den schon erwähnten Atomen zusätzlich das N23-Atom des C8-Morpholinringes. Im Kristallnetz von (IV), (*Va*) und (*Vb*) wurden nicht-konventionelle C—H···O intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken gefunden. Letztere binden in (*Va*) die Moleküle zu einem dreidimensionalen Kristallgitter (Tabelle 4). Im Kristallnetz von (IV) und (*Vb*) sind die Moleküle über intermolekulare C—H···O Wasserstoffbrücken in Ketten verbunden, die in Richtung der *x*-Achse ausgebildet sind.



**Abbildung 3**  
Die Molekülstruktur von (*Vb*) (Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 30%).

Im Kristallgitter von (*Va*) bilden die Phenyl-Ringe Paare. In den einzelnen Paaren liegen die Phenyl-Ringe parallel übereinander und überlagern sich teilweise. Der Abstand zwischen den genannten Ebenen beträgt 3,476 (7) Å [Ph···Ph<sup>viii</sup>; Symmetrieeoperator (viii)  $1 - x, 1 - y, -z$ ]. Parallel zueinander sind ebenfalls die Phenyl-Ring-Ebenen im Kristallgitter von (*Vb*). Letztere bilden Säulen, die sich in Richtung der *x*-Achse entwickeln. Die mit Hilfe der oben genannten Methode gefundenen Abstände zwischen den Phenyl-Ring-Ebenen betragen abwechselnd 3,41 (2) Å [Ph···Ph<sup>ix</sup>; Symmetrieeoperator (ix)  $-x, 1 - y, 2 - z$ ] und 3,49 (2) Å [Ph···Ph<sup>vii</sup>; Symmetrieeoperator (vii)  $1 - x, 1 - y, 2 - z$ ]. Die oben zitierten Werte weisen auf  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkungen zwischen den Phenyl-Ringen sowohl in (*Va*) wie auch in (*Vb*) hin.

Das Entstehen von (*Z*)- und (*E*)-Isomeren bei der Umsetzung vom rohen (III) mit Morpholin unter den oben beschriebenen Bedingungen läßt die Vermutung zu, daß (III) ebenfalls ein Gemisch von (*Z*)- und (*E*)-Isomeren (IIIa)/(IIIb) ist. Weitere Versuche betreffs des rohen (III) und des fehlenden Stereoisomers von (IV) werden fortgesetzt.

### Experimentelles

3-Chlor-1-(4,5-dinitroimidazol-1-yl)propan-2-ol, (I), wurde nach der Methode von Zaprutko *et al.* (1989) hergestellt. 3-Chlor-1-(4-

morpholino-5-nitroimidazol-1-yl)propan-2-on, (II), wurde analog zur Methode von Pöppel (1990) erhalten. Herstellung der Verbindung (III), (*Z*)-2,4-Dinitrophenylhydrazon von 3-Chlor-1-(4,5-dinitroimidazol-1-yl)propan-2-on: 2,4-Dinitrophenylhydrazin (0,8 g, 4 mmol) wird in konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 ml) gelöst, vorsichtig mit Wasser (6 ml) versetzt und nachfolgend ohne Abkühlung mit Ethanol (20 ml) verdünnt. Zu diesem Reagenz wird eine Lösung von (II) (1,0 g, 4 mmol) in Ethanol (30 ml) unter Rühren hinzugefügt. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (III) beginnt nach etwa 15 min in Form gelboranger kleiner Prismen bzw. Plättchen auszufallen. Es wird nach 10 h abgesaugt und mit Ethanol gewaschen; Ausbeute 1,63 g (94%), Schmp. 437–445 K. Wegen Labilität wurde auf Reinigungsversuche verzichtet. Elementaranalyse berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (428,7): C 33,62, H 2,12, Cl 8,27, N 26,14%; gefunden für (III): C 33,37, H 2,32, Cl 8,31, N 26,30%. Herstellung der Verbindung (IV), (*Z*)-2,4-Dinitrophenylhydrazon des 3-Morpholino-1-(4,5-dinitroimidazol-1-yl)propan-2-on: Verbindung (III) (1,20 g, 2,8 mmol) wird in wasserfreiem Tetrahydrofuran (10 ml) suspendiert und unter Rühren und äußerer Kühlung (Eiswasser) tropfenweise mit Morpholin (0,49 ml, 0,49 g, 5,6 mmol) versetzt. Nach 30 min wird unter weiterer Eiskühlung langsam kaltes Wasser (etwa 50 ml) eingerührt. Das gefällte hellbraune Rohprodukt (1,3 g) wird nach 1 h abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Danach wird in Ethylacetat (10 ml) suspendiert, kurz bis auf etwa 343 K erhitzt und der unlösliche Anteil (0,82 g) aus der noch heißen Suspension abgesaugt. Durch Kristallisation aus wasserfreiem Tetrahydrofuran erhält man (IV) in Form gelber Prismen vom Schmp. 444–446 K (Zersetzung); Ausbeute: 0,5 g (37%). Elementaranalyse berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>9</sub>O<sub>9</sub> (479,4): C 40,09, H 3,57, N 26,30%; gefunden für (IV): C 40,04, H 3,65, N 26,13%. Herstellung der Verbindungen (*Va*) und (*Vb*), (*Z*)- und (*E*)-2,4-Dinitrophenylhydrazon des 3-Morpholino-1-(4-morpholino-5-nitroimidazol-1-yl)propan-2-on: Es wird analog zur Herstellung von (IV) gearbeitet. Im Unterschied zu (IV) beträgt das Molverhältnis zwischen (III) und Morpholin 1:4 und der Reaktionsansatz wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus dem hellbraunen Rohprodukt (1,54 g) wird durch zweimalige Kristallisation aus Tetrahydrofuran/Methanol (1:1) das (*Z*)-Isomer (*Va*) in orangen-braunen Prismen vom Schmp. 434–436 K in einer Ausbeute von 0,63 g (42%) erhalten. Aus dem Filtrat der ersten Kristallisation von (*Va*) werden nach Einengen auf das halbe Volumen 50 mg des (*E*)-Isomers (*Vb*) in Form gelber Prismen (Tetrahydrofuran bzw. Ethylacetat) vom Schmp. 491–492 K isoliert. Das (*E*)-Isomer (*Vb*) wird in einer Ausbeute von 48% (0,70 g) erhalten, wenn das Molverhältnis zwischen Substrat (III) und Morpholin 1:6 beträgt und wenn man das Reaktionsgemisch 3 h bei Raumtemperatur rührt. Elementaranalyse berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>9</sub>O<sub>8</sub> (519,5): C 46,24, H 4,85, N 24,27%; gefunden für (*Va*): C 46,30, H 4,86, N 24,14%; berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>9</sub>O<sub>8</sub>· $\frac{1}{2}$ C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (555,5): C 47,57, H 5,26, N 22,69%; gefunden für (*Vb*): C 47,47, H 5,24, N 22,42%.

### Verbindung (IV)

#### Kristalldaten

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>9</sub>O<sub>9</sub>  
*M<sub>r</sub>* = 479,39  
 Monoklin, *P*2<sub>1</sub>/*n*  
*a* = 9,0382 (7) Å  
*b* = 19,2008 (13) Å  
*c* = 11,9087 (8) Å  
 $\beta$  = 96,579 (6)°  
*V* = 2053,0 (3) Å<sup>3</sup>  
*Z* = 4

*D<sub>x</sub>* = 1,551 Mg m<sup>-3</sup>  
 Cu-K $\alpha$ -Strahlung  
 Gitterparameter aus 49  
 Reflexen  
 $\theta$  = 14,4–35,9°  
 $\mu$  = 1,119 mm<sup>-1</sup>  
*T* = 293 (2) K  
 Prisma, gelb  
 0,43 × 0,22 × 0,18 mm

## Datensammlung

Kuma KM-4 Diffraktometer  
 $\omega/2\theta$  Abtastung  
 4027 gemessene Reflexe  
 3851 unabhängige Reflexe  
 3135 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0,017$   
 $\theta_{\text{max}} = 70,13^\circ$

$h = -11 \rightarrow 10$   
 $k = 0 \rightarrow 23$   
 $l = 0 \rightarrow 14$   
 2 Kontrollreflexe  
 alle 100 Reflexe  
 Intensitätsschwankung: 3,7%

## Verfeinerung

Verfeinerung auf  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,042$   
 $wR(F^2) = 0,127$   
 $S = 1,077$   
 3851 Reflexe  
 375 Parameter  
 Alle H-Atom Parameter verfeinert

Berechnete Gewichtungen  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0674P)^2 + 0,5232P]$   
 wobei  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$   
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,34 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Tabelle 1

Geometrische Parameter ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) für (IV).

N1—C2	1,344 (2)	C7—N9	1,274 (2)
N1—C5	1,367 (2)	C8—N23	1,461 (2)
C2—N3	1,301 (3)	N9—N10	1,379 (2)
N3—C4	1,340 (2)	N10—C11	1,349 (2)
C4—C5	1,352 (2)	C12—N17	1,447 (2)
C4—N29	1,455 (2)	C14—N20	1,457 (3)
C5—N32	1,413 (2)		
C2—N1—C5	105,17 (15)	N3—C4—C5	111,70 (16)
N3—C2—N1	113,67 (18)	C4—C5—N1	105,53 (15)
C2—N3—C4	103,92 (16)		

Tabelle 2

Geometrie der Wasserstoffbrücken ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) für (IV).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N10—H10A $\cdots$ O18	0,83 (2)	1,98 (2)	2,611 (2)	133 (2)
C6—H6A $\cdots$ O34	0,98 (2)	2,33 (2)	2,842 (2)	112,0 (18)
C6—H6B $\cdots$ O26 <sup>i</sup>	0,99 (3)	2,46 (3)	3,320 (2)	145,4 (19)

Symmetrieeoperator: (i)  $x - 1, y, z$ .

## Verbindung (Va)

## Kristalldaten

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_9\text{O}_8$   
 $M_r = 519,49$   
 Triklin,  $P\bar{1}$   
 $a = 8,0664 (6) \text{\AA}$   
 $b = 12,3698 (10) \text{\AA}$   
 $c = 13,2280 (13) \text{\AA}$   
 $\alpha = 111,282 (8)^\circ$   
 $\beta = 106,037 (7)^\circ$   
 $\gamma = 90,735 (6)^\circ$   
 $V = 1172,55 (13) \text{\AA}^3$

$Z = 2$   
 $D_x = 1,471 \text{ Mg m}^{-3}$   
 Cu-K $\alpha$ -Strahlung  
 Gitterparameter aus 38 Reflexen  
 $\theta = 11,4\text{--}32,2^\circ$   
 $\mu = 0,990 \text{ mm}^{-1}$   
 $T = 293 (2) \text{ K}$   
 Prisma, orange-braun  
 $0,52 \times 0,22 \times 0,16 \text{ mm}$

## Datensammlung

Kuma KM-4 Diffraktometer  
 $\omega/2\theta$  Abtastung  
 4407 gemessene Reflexe  
 4205 unabhängige Reflexe  
 3575 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0,006$   
 $\theta_{\text{max}} = 70,12^\circ$

$h = -9 \rightarrow 9$   
 $k = -14 \rightarrow 14$   
 $l = -15 \rightarrow 9$   
 2 Kontrollreflexe  
 alle 100 Reflexe  
 Intensitätsschwankung: 1,5%

## Verfeinerung

Verfeinerung auf  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,036$   
 $wR(F^2) = 0,106$   
 $S = 1,037$   
 4205 Reflexe  
 434 Parameter  
 Alle H-Atom Parameter verfeinert

Berechnete Gewichtungen  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0491P)^2 + 0,3977P]$   
 wobei  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$   
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,17 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,16 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Tabelle 3

Geometrische Parameter ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) für (Va).

N1—C2	1,326 (2)	C7—N9	1,277 (2)
N1—C5	1,398 (2)	C8—N23	1,460 (2)
C2—N3	1,318 (2)	N9—N10	1,3887 (19)
N3—C4	1,358 (2)	N10—C11	1,355 (2)
C4—N29	1,371 (2)	C12—N17	1,453 (2)
C4—C5	1,398 (2)	C14—N20	1,451 (2)
C5—N35	1,393 (2)		
C2—N1—C5	105,40 (13)	N3—C4—C5	108,80 (14)
N3—C2—N1	114,14 (15)	N1—C5—C4	105,85 (13)
C2—N3—C4	105,76 (14)		

Tabelle 4

Geometrie der Wasserstoffbrücken ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) für (Va).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N10—H10A $\cdots$ O18	0,90 (2)	2,00 (2)	2,635 (2)	127 (2)
N10—H10A $\cdots$ O36 <sup>ii</sup>	0,90 (2)	2,56 (2)	3,087 (2)	118,6 (18)
C15—H15A $\cdots$ O19 <sup>iii</sup>	0,98 (2)	2,54 (2)	3,305 (2)	134,9 (15)
C27—H27B $\cdots$ O22 <sup>iv</sup>	0,99 (3)	2,51 (3)	3,373 (3)	146 (2)
C34—H34A $\cdots$ O36	0,98 (2)	2,16 (2)	2,979 (3)	140,7 (19)

Symmetrieeoperatoren: (ii)  $2 - x, 2 - y, 1 - z$ ; (iii)  $x - 1, y, z$ ; (iv)  $-x, 1 - y, -z$ .

## Verbindung (Vb)

## Kristalldaten

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_9\text{O}_8 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$   
 $M_r = 591,59$   
 Monoklin,  $P2_1/c$   
 $a = 7,2885 (6) \text{\AA}$   
 $b = 27,686 (2) \text{\AA}$   
 $c = 14,3642 (11) \text{\AA}$   
 $\beta = 101,707 (8)^\circ$   
 $V = 2838,2 (4) \text{\AA}^3$   
 $Z = 4$

$D_x = 1,384 \text{ Mg m}^{-3}$   
 Cu-K $\alpha$ -Strahlung  
 Gitterparameter aus 48 Reflexen  
 $\theta = 10,2\text{--}28,2^\circ$   
 $\mu = 0,912 \text{ mm}^{-1}$   
 $T = 293 (2) \text{ K}$   
 Prisma, gelb  
 $0,48 \times 0,22 \times 0,16 \text{ mm}$

## Datensammlung

Kuma KM-4 Diffraktometer  
 $\omega/2\theta$  Abtastung  
 5307 gemessene Reflexe  
 5120 unabhängige Reflexe  
 3957 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0,041$   
 $\theta_{\text{max}} = 70,13^\circ$

$h = -8 \rightarrow 8$   
 $k = 0 \rightarrow 33$   
 $l = 0 \rightarrow 17$   
 2 Kontrollreflexe  
 alle 100 Reflexe  
 Intensitätsschwankung: 2,3%

## Verfeinerung

Verfeinerung auf  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,046$   
 $wR(F^2) = 0,154$   
 $S = 1,048$   
 5120 Reflexe  
 480 Parameter  
 H-Atome: s.u.

Berechnete Gewichtungen  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0886P)^2 + 0,7418P]$   
 wobei  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$   
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,29 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,26 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 Extinktionskorrektur: SHELXL97  
 Extinktionskoeffizient: 0,0018 (3)

**Tabelle 5**

Geometrische Parameter (Å, °) für (Vb).

N1—C2	1,331 (3)	N9—N10	1,381 (2)
N1—C5	1,384 (3)	N10—C11	1,349 (2)
C2—N3	1,314 (3)	C12—N17	1,449 (3)
N3—C4	1,357 (3)	C14—N20	1,453 (3)
C4—N29	1,367 (3)	O38—C42	1,369 (5)
C4—C5	1,390 (3)	O38—C39	1,395 (5)
C5—N35	1,399 (3)	C39—C40	1,400 (9)
C7—N9	1,271 (2)	C40—C41	1,484 (10)
C8—N23	1,450 (3)	C41—C42	1,423 (8)
C2—N1—C5	104,89 (18)	N3—C4—C5	109,00 (18)
N3—C2—N1	114,5 (2)	N1—C5—C4	106,46 (17)
C2—N3—C4	105,13 (18)		

**Tabelle 6**

Geometrie der Wasserstoffbrücken (Å, °) für (Vb).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
N10—H10A...O18	1,00 (3)	2,02 (3)	2,629 (2)	117,1 (19)
N10—H10A...N23	1,00 (3)	1,96 (3)	2,763 (2)	136 (2)
C2—H2A...O36 <sup>v</sup>	0,91 (3)	2,37 (3)	3,195 (3)	151 (2)
C15—H15A...O38 <sup>vi</sup>	0,93 (2)	2,35 (3)	3,230 (4)	159 (2)
C24—H24A...O37	0,97 (3)	2,51 (3)	3,284 (3)	136,8 (19)
C34—H34A...O36	0,97 (3)	2,31 (3)	2,973 (3)	125,1 (19)
C34—H34B...O19 <sup>vii</sup>	1,02 (3)	2,58 (3)	3,444 (3)	142 (2)

 Symmetrieeoperatoren: (v)  $x - 1, y, z$ ; (vi)  $x, y, 1 + z$ ; (vii)  $1 - x, 1 - y, 2 - z$ .

In drei Verbindungen (IV), (Va) und (Vb) wurden alle H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt, ausgenommen die

 H-Atome des Tetrahydrofuranmoleküls von (Vb). Letztere wurden geometrisch berechnet und mit Hilfe des Reitermodells verfeinert;  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{äq}}(\text{C})$ . Die übrigen H-Atome in (Vb) und alle H-Atome in (IV) und (Va) wurden frei verfeinert.

 Alle Verbindungen, Datensammlung: *KM-4 Software* (Kuma Diffraction, 1991); Zellverfeinerung: *KM-4 Software*; Datenreduktion: *KM-4 Software*; Lösung der Strukturen: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990); Verfeinerung der Strukturen: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); Molekülgrafik: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997); Programm für die Herstellung von Veröffentlichungsmaterialien: *SHELXL97*.

Ergänzende Daten für diese Veröffentlichung können vom elektronischen Archiv des IUCr (Referenz: JZ1436) bezogen werden. Zugangsmöglichkeiten für diese Daten werden auf der dritten Umschlagseite beschrieben.

## Literatur

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Gzella, A., Wrzeciono, U. & Pöppel, W. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 1562–1565.
- Gzella, A., Wrzeciono, U. & Pöppel, W. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, 1161–1163.
- Kuma (1991). *KM-4 Software*. Version 1991t. Kuma Diffraction, Wrocław, Polen.
- Pöppel, W. (1990). Diplomarbeit. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Deutschland.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. Universität Göttingen, Deutschland.
- Zaprutko, L., Gajdziński, M., Michalska, W., Pietkiewicz, K., Lutowski, K., Łukaszewski, Z. & Wrzeciono, U. (1989). *Pharmazie*, **44**, 817–820.