

Die Struktur eines Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidins, des Reaktionsprodukts von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Arylisocyanaten; eine Berichtigung

Karl Peters*^a und Gert Kollenz^b

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^a,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80, und

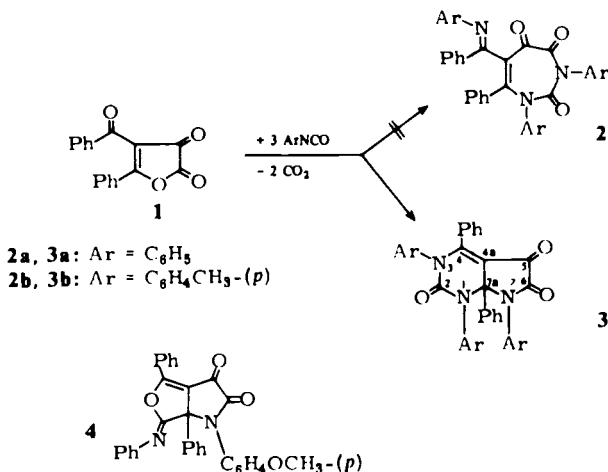
Institut für Organische Chemie der Universität Graz^b,
Heinrichstr. 28, A-8010 Graz

Eingegangen am 7. Oktober 1980

Structure of a Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine, a Product of the Reaction of 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandione with Aryl Isocyanates: A Correction

The structure of the title compound **3b** was determined by means of X-ray structure analysis. The original version of the structure of the compound obtained from the reaction of 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandione (**1**) with *p*-tolyl isocyanate was corrected in this way.

Im Rahmen der Untersuchungen der Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion (**1**) mit Arylisocyanaten ist vor einiger Zeit¹⁾ die Herstellung von Verbindungen beschrieben worden, deren Bildung durch Reaktion eines Mols **1** mit 3 Mol Arylisocyanat unter Abgabe von 2 Mol CO₂ erfolgt sein mußte. Aufgrund der damals zur Verfügung stehenden experimentellen und spektroskopischen Informationen ist ihnen die Konstitution von 1*H*-1,3-Diazepin-2,4,5-trionen (**2**) zugeordnet worden.



Neue Experimente zur Cycloadditionsfähigkeit des Heterodien-Systems in **1** und auch analoger 2,3-Pyrroldione^{2–4)} stellten diesen ursprünglichen Konstitutionsvorschlag infrage. Eine Röntgenstrukturanalyse des Reaktionsproduktes von **1** mit *p*-Tolylisocyanat zeigte, daß anstelle von **2b**

ein Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidin-Gerüst vorlag, im untersuchten Fall also 7,7a-Dihydro-1,3,7-tris-(4-methylphenyl)-4,7a-diphenyl-2*H*-pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidin-2,5,6(1*H*,3*H*)-trion (**3b**).

3 dürfte über mehrere Cycloaditionsschritte, begleitet von Decarboxylierungen, entstehen. Genauere Untersuchungen zum Bildungsmechanismus von **3** sind derzeit noch im Gange. Erwähnt sei noch, daß auch unter Zugrundelegung der nun neu bestimmten Struktur von **3** die Bildung der in der ursprünglichen Arbeit¹⁾ beschriebenen Hydrolyse- bzw. Thermolysefolgeprodukte von **3** zwanglos erklärbar ist. Das Entstehen dieser Folgeprodukte wird im Zusammenhang mit der Beschreibung des Reaktionsverlaufs **1** → **3** noch diskutiert werden.

Kristall- und Molekülstruktur des Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidins **3b**

3b, C₃₉H₃₁N₃O₃, kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 1266.6(4)$ pm, $b = 1421.8(4)$ pm, $c = 1016.6(4)$ pm, $\alpha = 107.22(3)^\circ$, $\beta = 104.65(3)^\circ$ und $\gamma = 106.63(3)^\circ$. Die Elementarzelle

Tab. 1. Ortsparameter, U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen).

Die U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$.

Für die H-Atome wurde einheitlich $U = 0.08$ gesetzt

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.4784(2)	0.3217(2)	0.6867(2)	0.031(1)	0.029(1)	0.032(1)	0.011(1)	0.008(1)	0.011(1)
C(2)	0.5749(2)	0.3911(2)	0.8379(2)	0.032(1)	0.032(1)	0.031(1)	0.009(1)	0.009(1)	0.008(1)
C(3)	0.6277(2)	0.3419(2)	0.9118(2)	0.032(1)	0.037(1)	0.031(1)	0.012(1)	0.011(1)	0.011(1)
N(4)	0.5702(2)	0.2320(1)	0.8612(2)	0.033(1)	0.036(1)	0.039(1)	0.017(1)	0.007(1)	0.011(1)
C(5)	0.4452(2)	0.1791(2)	0.7776(3)	0.034(1)	0.038(1)	0.038(1)	0.010(1)	0.008(1)	0.009(1)
C(50)	0.3898(1)	0.0926(1)	0.7729(2)	0.042(1)	0.047(1)	0.073(1)	0.036(1)	0.006(1)	0.007(1)
N(6)	0.3971(1)	0.2326(1)	0.7055(2)	0.030(1)	0.034(1)	0.038(1)	0.014(1)	0.007(1)	0.008(1)
C(7)	0.5766(2)	0.4974(2)	0.8875(3)	0.042(1)	0.034(1)	0.038(1)	0.009(1)	0.013(1)	0.011(1)
O(70)	0.6381(2)	0.5764(1)	1.0007(2)	0.066(1)	0.039(1)	0.049(1)	-0.002(1)	0.003(1)	0.015(1)
C(8)	0.4752(2)	0.4955(2)	0.7658(3)	0.039(1)	0.036(1)	0.043(1)	0.013(1)	0.017(1)	0.015(1)
O(80)	0.4476(2)	0.5703(1)	0.7663(2)	0.055(1)	0.040(1)	0.068(1)	0.018(1)	0.020(1)	0.026(1)
N(9)	0.4245(2)	0.3947(1)	0.6539(2)	0.036(1)	0.034(1)	0.036(1)	0.013(1)	0.010(1)	0.016(1)
C(10)	0.5343(2)	0.2808(2)	0.5759(2)	0.036(1)	0.039(1)	0.031(1)	0.012(1)	0.008(1)	0.018(1)
C(11)	0.5063(2)	0.1729(2)	0.4984(3)	0.055(1)	0.041(1)	0.042(1)	0.011(1)	0.012(1)	0.023(1)
C(12)	0.5638(3)	0.1424(3)	0.4065(3)	0.082(2)	0.063(2)	0.046(2)	0.011(1)	0.021(1)	0.046(2)
C(13)	0.6538(3)	0.2188(3)	0.3932(3)	0.071(2)	0.097(2)	0.050(2)	0.028(2)	0.032(1)	0.054(2)
C(14)	0.6817(3)	0.3259(3)	0.4692(3)	0.056(2)	0.082(2)	0.054(2)	0.033(1)	0.029(1)	0.032(2)
C(15)	0.6230(2)	0.3568(2)	0.5606(3)	0.044(1)	0.051(2)	0.045(1)	0.020(1)	0.018(1)	0.020(1)
C(30)	0.7429(2)	0.4008(2)	1.0387(3)	0.033(1)	0.040(1)	0.032(1)	0.010(1)	0.009(1)	0.014(1)
C(31)	0.8302(2)	0.4797(2)	1.0272(3)	0.039(1)	0.054(1)	0.044(1)	0.019(1)	0.008(1)	0.009(1)
C(32)	0.9395(2)	0.5386(2)	1.1423(3)	0.037(1)	0.061(2)	0.061(2)	0.019(1)	0.010(1)	0.005(1)
C(33)	0.9615(2)	0.5186(3)	1.2689(3)	0.036(1)	0.076(2)	0.047(2)	0.010(1)	0.001(1)	0.015(1)
C(34)	0.8754(2)	0.4411(3)	1.2811(3)	0.045(1)	0.080(2)	0.037(1)	0.021(1)	0.008(1)	0.025(1)
C(35)	0.7655(2)	0.3818(2)	1.1671(2)	0.038(1)	0.056(1)	0.037(1)	0.017(1)	0.013(1)	0.020(1)
C(40)	0.6320(2)	0.1648(2)	0.8994(2)	0.035(1)	0.035(1)	0.039(1)	0.014(1)	0.006(1)	0.011(1)
C(41)	0.6348(2)	0.1139(2)	0.9825(3)	0.046(1)	0.048(1)	0.049(1)	0.025(1)	0.012(1)	0.016(1)
C(42)	0.6741(3)	0.0495(2)	1.0060(3)	0.057(2)	0.046(2)	0.057(2)	0.027(1)	0.007(1)	0.018(1)
C(43)	0.7526(3)	0.0360(2)	0.9362(3)	0.058(2)	0.045(1)	0.061(2)	0.014(1)	0.002(1)	0.028(1)
C(44)	0.7700(3)	0.0867(2)	0.8437(3)	0.053(2)	0.058(2)	0.055(2)	0.013(1)	0.016(1)	0.028(1)
C(45)	0.7101(2)	0.1515(2)	0.8185(3)	0.045(1)	0.050(1)	0.045(1)	0.017(1)	0.013(1)	0.016(1)
C(60)	0.2694(2)	0.1918(2)	0.6345(2)	0.032(1)	0.031(1)	0.042(1)	0.012(1)	0.005(1)	0.007(1)
C(61)	0.2039(2)	0.2133(2)	0.7203(3)	0.039(1)	0.042(1)	0.050(1)	0.007(1)	0.012(1)	0.009(1)
C(62)	0.0825(2)	0.1817(2)	0.6526(4)	0.039(1)	0.054(2)	0.076(2)	0.014(2)	0.020(1)	0.015(1)
C(63)	0.0268(2)	0.1297(2)	0.5013(4)	0.030(1)	0.046(2)	0.080(2)	0.022(2)	0.001(1)	0.008(1)
C(64)	0.0928(2)	0.1055(2)	0.4173(3)	0.044(1)	0.052(2)	0.051(2)	0.014(1)	-0.002(1)	0.011(1)
C(65)	0.2141(2)	0.1363(2)	0.4827(3)	0.042(1)	0.046(1)	0.041(1)	0.012(1)	0.005(1)	0.013(1)
C(90)	0.1344(2)	0.3715(2)	0.5159(3)	0.039(1)	0.034(1)	0.043(1)	0.018(1)	0.008(1)	0.015(1)
C(91)	0.3549(2)	0.3481(2)	0.3847(3)	0.050(2)	0.045(1)	0.043(1)	0.020(1)	0.010(1)	0.019(1)
C(92)	0.2643(3)	0.3242(2)	0.2542(3)	0.065(2)	0.048(1)	0.043(1)	0.019(1)	0.004(1)	0.019(1)
C(93)	0.1553(3)	0.3245(2)	0.2540(3)	0.055(2)	0.044(1)	0.060(2)	0.021(1)	-0.013(1)	0.013(1)
C(94)	0.1384(2)	0.3523(2)	0.3862(3)	0.044(2)	0.057(2)	0.077(2)	0.030(1)	0.006(1)	0.024(1)
C(95)	0.2269(2)	0.3761(2)	0.5179(3)	0.048(1)	0.051(1)	0.063(2)	0.027(1)	0.016(1)	0.025(1)
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z		
H(61)	0.243	0.250	0.828	H(11)	0.445	0.119	0.509		
H(62)	0.026	0.197	0.713	H(12)	0.547	0.067	0.352		
H(64)	0.053	0.067	0.310	H(13)	0.696	0.197	0.330		
H(65)	0.261	0.119	0.423	H(14)	0.743	0.379	0.458		
H(91)	0.432	0.349	0.385	H(15)	0.643	0.433	0.615		
H(92)	0.278	0.307	0.161	H(31)	0.814	0.494	0.938		
H(94)	0.062	0.355	0.387	H(32)	1.000	0.594	1.133		
H(95)	0.214	0.396	0.612	H(33)	1.038	0.560	1.350		
H(431)	0.797	-0.065	1.031	H(34)	0.892	0.427	1.371		
H(432)	0.904	0.006	1.006	H(35)	0.704	0.327	1.177		
H(433)	0.802	-0.093	0.871	H(41)	0.558	0.124	1.032		
H(631)	-0.139	0.123	0.500	H(42)	0.661	0.014	1.073		
H(632)	-0.148	0.025	0.369	H(44)	0.826	0.078	0.794		
H(633)	-0.119	0.137	0.360	H(45)	0.723	0.187	0.752		
H(931)	-0.015	0.296	0.125						
H(932)	0.036	0.219	0.042						
H(933)	0.078	0.339	0.058						

Tab. 2. Bindungsabstände in pm und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen)

Abstände											
C(1)	- N(6)	148.3(3)	C(7)	- O(70)	121.3(2)	C(31)	- C(32)	138.8(3)	C(61)	- C(62)	138.7(4)
C(1)	- N(9)	146.6(3)	C(7)	- C(8)	152.9(4)	C(32)	- C(33)	137.7(5)	C(62)	- C(63)	137.4(4)
C(1)	- C(2)	151.4(2)	C(8)	- O(80)	121.0(4)	C(33)	- C(34)	137.1(5)	C(63)	- C(64)	137.7(5)
C(1)	- C(10)	153.5(4)	C(8)	- N(9)	137.8(3)	C(34)	- C(35)	138.8(3)	C(63)	- C(630)	155.3(4)
C(1)	- C(3)	135.2(4)	N(9)	- C(90)	144.2(3)	C(40)	- C(41)	137.7(4)	C(64)	- C(65)	138.6(4)
C(2)	- C(7)	143.6(4)	C(10)	- C(11)	139.0(3)	C(40)	- C(45)	138.6(4)	C(90)	- C(91)	138.5(4)
C(3)	- N(4)	138.5(3)	C(10)	- C(15)	139.5(4)	C(41)	- C(42)	138.9(5)	C(90)	- C(95)	138.7(4)
C(3)	- C(30)	148.4(3)	C(11)	- C(12)	139.6(5)	C(42)	- C(43)	138.3(5)	C(91)	- C(92)	139.0(4)
N(4)	- C(40)	144.4(3)	C(12)	- C(13)	137.8(5)	C(43)	- C(44)	136.7(5)	C(92)	- C(93)	138.1(5)
N(4)	- C(5)	143.4(3)	C(13)	- C(14)	137.7(5)	C(43)	- C(430)	155.6(6)	C(93)	- C(94)	137.4(5)
C(5)	- O(50)	121.0(3)	C(15)	- C(15)	138.0(5)	C(44)	- C(45)	138.9(5)	C(93)	- C(930)	155.2(5)
C(5)	- N(6)	136.1(4)	C(30)	- C(31)	138.8(4)	C(60)	- C(61)	137.7(4)	C(94)	- C(95)	138.5(4)
N(6)	- C(60)	144.9(3)	C(30)	- C(35)	138.6(4)	C(60)	- C(65)	138.2(3)			
Winkel											
N(6)	- C(1)	- N(9)	113.2(2)	C(7)	- C(8)	- N(9)	107.5(2)	C(430)	- C(43)	- C(42)	119.9(3)
N(6)	- C(1)	- C(2)	106.0(2)	C(11)	- N(9)	- C(90)	113.4(2)	C(44)	- C(43)	- C(430)	120.6(4)
N(6)	- C(1)	- C(10)	117.7(2)	C(11)	- N(9)	- C(90)	125.8(2)	C(43)	- C(44)	- C(45)	121.1(3)
N(9)	- C(1)	- C(2)	102.9(2)	C(8)	- N(9)	- C(90)	120.6(2)	C(44)	- C(45)	- C(40)	119.0(3)
N(9)	- C(1)	- C(10)	113.1(2)	C(11)	- C(10)	- C(1)	123.3(2)	N(6)	- C(60)	- C(61)	118.8(2)
C(2)	- C(1)	- C(10)	109.3(2)	C(11)	- C(10)	- C(15)	119.0(3)	N(6)	- C(60)	- C(65)	120.2(2)
C(1)	- C(2)	- C(3)	117.5(2)	C(1)	- C(10)	- C(15)	117.6(2)	C(61)	- C(60)	- C(65)	120.2(2)
C(1)	- C(2)	- C(7)	110.5(2)	C(10)	- C(11)	- C(12)	119.8(3)	C(60)	- C(61)	- C(62)	119.4(2)
C(3)	- C(2)	- C(7)	130.9(2)	C(11)	- C(12)	- C(13)	120.3(3)	C(61)	- C(62)	- C(63)	121.1(3)
N(4)	- C(3)	- C(2)	116.6(2)	C(12)	- C(13)	- C(14)	120.2(3)	C(630)	- C(63)	- C(62)	120.9(3)
N(4)	- C(3)	- C(30)	120.9(2)	C(13)	- C(14)	- C(15)	119.9(3)	C(630)	- C(63)	- C(64)	120.2(3)
C(2)	- C(3)	- C(30)	122.4(2)	C(14)	- C(15)	- C(10)	120.8(3)	C(62)	- C(63)	- C(64)	118.9(3)
C(40)	- N(4)	- C(3)	122.3(2)	C(3)	- C(30)	- C(31)	117.5(2)	C(63)	- C(64)	- C(65)	121.0(2)
C(40)	- N(4)	- C(5)	116.5(2)	C(3)	- C(30)	- C(35)	123.1(2)	C(64)	- C(65)	- C(60)	119.4(3)
C(3)	- N(4)	- C(5)	121.3(2)	C(31)	- C(30)	- C(35)	119.4(2)	N(9)	- C(90)	- C(91)	121.4(2)
C(3)	- C(5)	- O(50)	124.3(2)	C(30)	- C(31)	- C(32)	120.6(3)	N(9)	- C(90)	- C(95)	118.3(2)
N(6)	- C(5)	- N(4)	115.2(2)	C(31)	- C(32)	- C(33)	119.6(3)	C(91)	- C(90)	- C(95)	120.3(2)
N(4)	- C(5)	- O(50)	120.4(3)	C(32)	- C(33)	- C(34)	120.1(2)	C(90)	- C(91)	- C(92)	119.1(3)
C(60)	- N(6)	- C(1)	122.6(2)	C(33)	- C(34)	- C(35)	120.9(3)	C(91)	- C(92)	- C(93)	121.1(3)
C(60)	- N(6)	- C(5)	118.8(2)	C(34)	- C(35)	- C(30)	119.4(3)	C(930)	- C(93)	- C(94)	121.6(3)
C(1)	- N(6)	- C(5)	118.2(2)	N(4)	- C(40)	- C(41)	121.4(2)	C(930)	- C(93)	- C(92)	119.4(3)
O(70)	- C(7)	- C(2)	131.8(3)	N(4)	- C(40)	- C(45)	118.2(2)	C(94)	- C(93)	- C(92)	120.3(3)
O(70)	- C(7)	- C(8)	122.5(2)	C(41)	- C(40)	- C(45)	120.5(3)	C(93)	- C(94)	- C(95)	121.2(3)
C(2)	- C(7)	- C(8)	105.6(2)	C(40)	- C(41)	- C(42)	119.6(3)	C(94)	- C(95)	- C(90)	119.3(3)
O(80)	- C(8)	- N(9)	126.6(2)	C(41)	- C(42)	- C(43)	120.4(3)				
O(80)	- C(8)	- C(7)	125.9(2)	C(42)	- C(43)	- C(44)	119.5(3)				

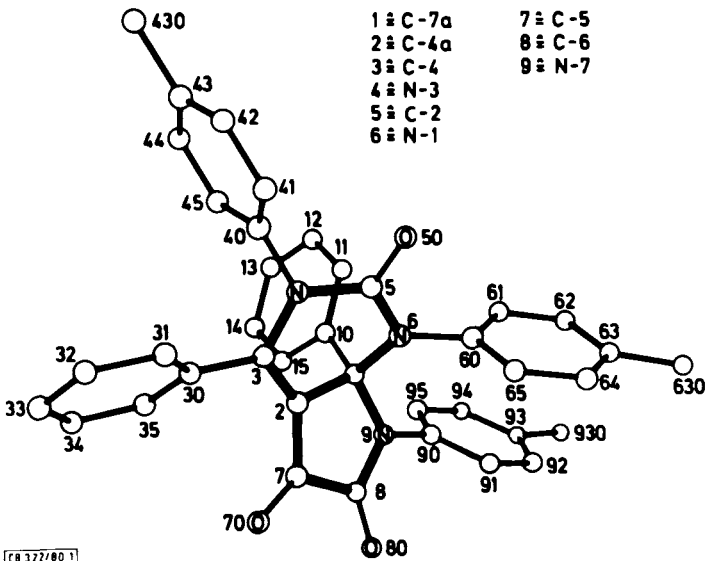


Abb. 1. Molekül 3b mit der Benennung der Atome. Die Heteroatome sind gekennzeichnet, die H-Atome sind weggelassen. Die Korrespondenz zwischen der Atombenennung und der chemischen Nomenklatur ist eingezeichnet

enthält $Z = 2$ Formeleinheiten, die berechnete Dichte beträgt $1.257 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage 2(i) mit den in Tab. 1 angegebenen Parametern. Die Bezeichnung der Atome kann Abb. 1 entnommen werden. Die Strukturfaktoren werden auf Wunsch zugesandt.

Die Bindungslängen der endocyclischen C=C- und der exocyclischen C=O-Bindungen des Bicyclus **3b** liegen im gleichen Bereich wie im vergleichbaren bicyclischen System des Furo[3,4-*b*]-pyrrols **4**. Dort ist $\text{sp}^2\text{-C}=\text{O}$ 122.1 bzw. 123 pm; $\text{sp}^2\text{-C}-\text{C-sp}^2$ 134.6 pm³⁾. Auch die von C-7a ausgehenden Einfachbindungen weisen normale Abstände auf ($\text{sp}^3\text{-C}-\text{N}$ 147.9 bzw. $\text{sp}^3\text{-C}-\text{sp}^2\text{-C}$ 151.3 pm³⁾). Die Bindungen N-1-C-2 sowie N-7-C-6 zeigen eine durch Amid-Konjugation bedingte erhebliche Verkürzung (Vergleich: $\text{sp}^2\text{-C}-\text{N}$ 143 pm⁵⁾). Im Gegensatz dazu liegt die Amidbindung N-3-C-2 bei 143.4 pm, was im Zusammenhang mit den deutlichen Verkürzungen der N-3-C-4-Einfachbindung (138.5 pm gegenüber 143 pm⁵⁾) sowie C-4a-C-5 (143.6 pm gegenüber 151.0 pm⁵⁾) auf eine Beteiligung von N-3 an der Gesamtkonjugation des Molekülteils N-3-C-4-C-4a-C-5-O hinweist. Der Pyrroldionring ist eben, die maximale Auslenkung der Atome aus der Ringebene ist kleiner als 1 pm. Die Atome C-4 und N-3 des Pyrimidinrings liegen innerhalb einer maximalen Auslenkung von 7 pm in der Pyrroldion-Ringebene. Aus dieser Ebene sind die Atome C-2 (155 pm) und N-1 (125 pm) ausgelenkt. Der Diederwinkel zwischen der Ebene C-7a, C-4a, C-4, N-3 und der Ebene C-7a, N-1, C-2, N-3 beträgt 33.3°.

Wir danken Frau *E.-M. Peters* für die Ausführung der Strukturrechnungen. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturbestimmung von **3b**

Ein transparenter, gelber Kristall mit den Abmessungen $0.3 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$ wurde auf einem Syntax-P $\bar{1}$ -Vierkreisdiffraktometer optisch zentriert. Auf der Basis von 15 Reflexen wurden Orientierungsmatrix und Zellparameter bestimmt. Die Intensitäten von 7161 Reflexen *hkl* wurden nach dem ω -Verfahren ($\text{Mo-K}\alpha$, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und $24.0 \text{ grad} \cdot \text{min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Reflexintensität gemessen. Im Bereich von $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ wurden 5673 Reflexe *hkl* mit $F > 3\sigma(F)$ erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL auf einer Eclipse S250 am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Mit Hilfe Direkter Methoden ließen sich die Phasenbeziehungen von 278 Strukturparametern und damit der größte Teil des C,N,O-Gerüsts des Moleküls festlegen. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab schließlich $R = 0.056$ bei anisotroper Beschreibung und unter Einschluß der H-Atome. Deren Positionen waren geometrisch berechnet und mit konstanten Parametern bei den Verfeinerungen berücksichtigt worden.

¹⁾ G. Kollenz, E. Ziegler, H. Igel und Ch. Labes, Chem. Ber. **109**, 2503 (1976).

²⁾ G. Kollenz, W. Ott, E. Ziegler, V. Formáček, K. Peters, H. G. v. Schnering und H. Quast, Liebigs Ann. Chem., in Vorbereitung.

³⁾ G. Kollenz, W. Ott, E. Ziegler, K. Peters, H. G. v. Schnering und H. Quast, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1801.

⁴⁾ Y. Tsuda, Y. Horiguchi und T. Sano, Heterocycles **4**, 1355 (1976), dort weitere Literaturhinweise.

⁵⁾ J. Hine, Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry, 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1975.