

## Anwendung der hochaufgelösten Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der Ring-Ketten-Tautomerie

Horst Kessler\*<sup>a</sup>, Hartmut Oschkinat<sup>a</sup>, Gottfried Zimmermann<sup>a</sup>,  
Hans Möhrle<sup>b</sup>, Martin Biegholdt<sup>b</sup>, Wilfried Arz<sup>b</sup> und Hans Förster<sup>c</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.<sup>a</sup>,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50,

Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Düsseldorf<sup>b</sup>,  
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf, und

Bruker Analytische Meßtechnik GmbH<sup>c</sup>,  
Silberstreifen, D-7512 Rheinstetten-Fo

Eingegangen am 28. April 1983

Die Struktur der Benzaldehyd-Derivate **1** und **2**, die Ring-Ketten-Tautomerie zeigen, wird durch NMR-Spektroskopie im festen und gelösten Zustand untersucht. Schwierigkeiten beim Züchten von Einkristallen sowie die Schwerlöslichkeit bzw. die Anwesenheit von Kristalllösungsmittel verhindern die Anwendung der Röntgenstrukturanalyse und anderer spektroskopischer Methoden. Mit Hilfe von C-13-CP-MAS-NMR-Spektren wird das Strukturproblem lösbar. In 2-[2-(Methylamino)ethyl]-3-nitrobenzaldoxim (**1**) liegt im Kristall die offene Form vor, die in Lösung mit dem cyclischen Tautomeren **1b** im Gleichgewicht steht. Vom Aminoethenylbenzaldehyd-Derivat **2** lassen sich zwei verschiedene Kristalle gewinnen, in denen alternativ die offene und die cyclische Struktur vorliegt. Zur Signalzuordnung werden die Festkörper-NMR-Spektren mit den z. T. durch 2D-<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungskorrelation zugeordneten C-13-Spektren verglichen.

### Application of High-Resolution Solid State NMR Spectroscopy for the Determination of the Ring-Chain Tautomerism

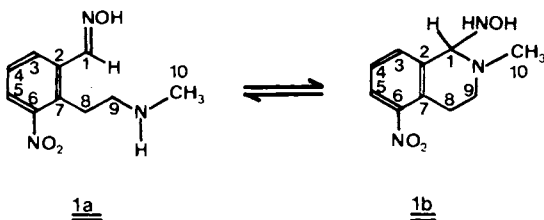
The structure of the benzaldehyde derivatives **1** and **2** showing ring-chain tautomerism was investigated by NMR spectroscopy in the solid state and in solution. Difficulties in preparing single crystals, low solubility, and the presence of solvent in the crystal prevent an X-ray analysis and other spectroscopic methods. The structural problem was solved by C-13 CP-MAS NMR spectroscopy. 2-[2-(Methylamino)ethyl]-3-nitrobenzaldoxime (**1**) exists in the chain form in the crystal but is in equilibrium with the cyclic isomer in solution. Two different types of crystals were obtained from the aminoethenylbenzaldehyde derivative **2**, one of them containing the chain the other the cyclic form of **2**. Signal assignments in the solid state result from comparison with the spectra in solution, which have been partially assigned by 2D <sup>1</sup>H <sup>13</sup>C NMR shift correlation.

Die Ring-Ketten-Tautomerie ist ein altes Problem, das mit chemischen und physikalischen Methoden analysierbar ist<sup>1–3</sup>. Wir berichten hier über zwei Fälle, in denen die Strukturen im festen Zustand durch konventionelle Meßtechniken schwer erfassbar sind, für die die seit kurzem routinemäßig mögliche <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektroskopie<sup>4–6</sup> jedoch eine einfache Problemlösung bietet. Diese Methode hat außerdem die Vorteile, daß die Substanz nicht durch Isomerisie-

rung in Lösung verloren geht und daß auch schwerlösliche Substanzen der Messung unterworfen werden können.



2-[2-(Methylamino)ethyl]-3-nitrobenzaloxim (**1**), das durch Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrahydro-2-methyl-5-nitro-1-isochinolinol<sup>7)</sup> mit Hydroxylammoniumchlorid und anschließende Freisetzung der Base aus dem Salz leicht zugänglich ist, kristallisiert aus Ethylacetat in farblosen Kristallen, deren Qualität zur Röntgenstrukturanalyse nicht ausreichte. Die Verbindung ist in DMSO nur schwer löslich und zeigt im NMR-Spektrum einen doppelten Signalsatz, der beweist, daß nach mehreren Stunden in Lösung



Tab. 1. 75-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Gemisches **1a/1b** in DMSO<sup>a)</sup>

$\delta$ /ppm	m <sup>b)</sup>	<b>1a</b> ber. <sup>c)</sup>	Position	$\delta$ /ppm	m <sup>b)</sup>	<b>1b</b> Position
153.0	s	148.8	6	150.0	s	6
147.0	d	147.5	1	139.8	s	
135.4	s	135.6	2	135.1	d	3 <sup>d)</sup>
132.6	s	133.1	7	127.7	d	4 <sup>d)</sup>
131.5	d	133.5	3	124.4	d	5 <sup>d)</sup>
128.9	d	129.4	4	79.9	d	1
125.7	d	124.3	5	47.6	t	9
53.3	t		9	43.1	q	10
36.9	q		10			
28.9	t		8	26.2	t	8

<sup>a)</sup> Die Intensitäten der vergleichbaren Signale von **1a** und **1b** stehen mehrere Stunden nach dem Lösen im Verhältnis 2:1. – <sup>b)</sup> Multiplizität im Off-Resonance-Spektrum. – <sup>c)</sup> Unter Zuhilfenahme von Lit.<sup>9)</sup> berechnete chemische Verschiebungswerte. – <sup>d)</sup> Zuordnung in Analogie zu **1a**.

im Gleichgewicht neben ca. 65 % **1a** das Tautomere **1b** zu ca. 35 % vorliegt. **1b** gibt sich besonders klar im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tab. 1) durch ein Signal bei  $\delta = 79.9$  ppm für den Aminalkohlenstoff zu erkennen. Im  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Festkörperspektrum (Abb. 1) fehlt ein Signal in diesem Bereich. Die drei Signale bei 50.1, 36.0 und 26.5 ppm können durch Vergleich der chemischen Verschiebungen mit den Lösungsspektren den Signalen für die C-Atome  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $\text{CH}_3\text{N}$  und  $\text{CH}_2$ -Aromat zugeordnet werden. Im Aromatenbereich erkennt man anstelle der erwarteten sieben Signale von **1a** (Aromat + Oxim) nur sechs, jedoch erscheint das Signal bei 126 ppm deutlich aufgespalten. Eine ebenfalls zu erkennende unsymmetrische Aufspaltung des Signals bei 144 ppm interpretieren wir als quadropolare Kopplung mit dem benachbarten  $^{14}\text{N}$ -Kern<sup>8)</sup>. Das Festkörper-NMR-Spektrum belegt eindeutig, daß im Kristall das offenkettige Isomere vorliegt. Dem entspricht die Beobachtung, daß kurz nach Lösen der Substanz in DMSO die dem offenen Isomeren zugeordneten Signale größere Intensität besitzen (Tab. 1). Die Zuordnung der C-13-Signale in Lösung konnte durch Vergleich mit 3-Nitrobenzaldoxim<sup>9)</sup> und 2-Phenylethylamin<sup>9)</sup> getroffen werden.

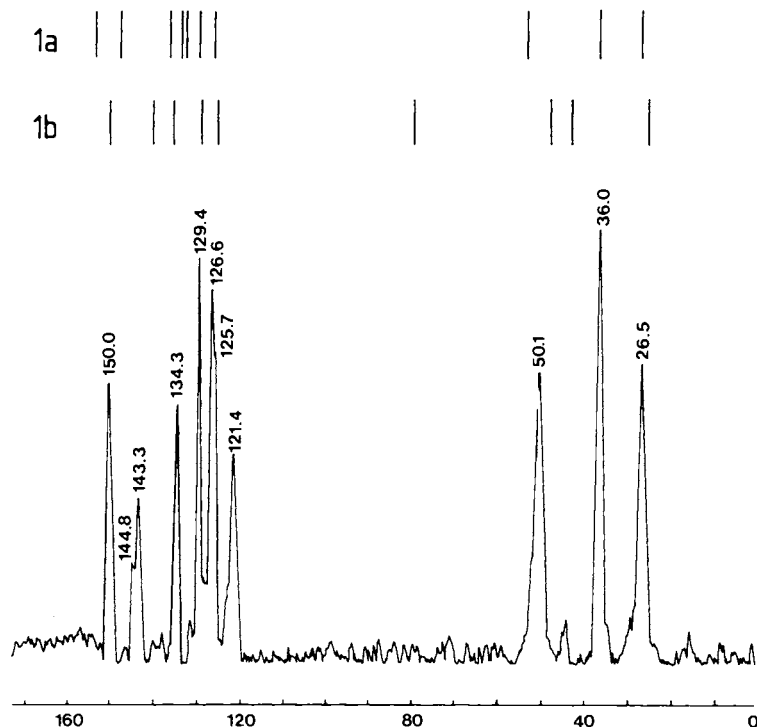
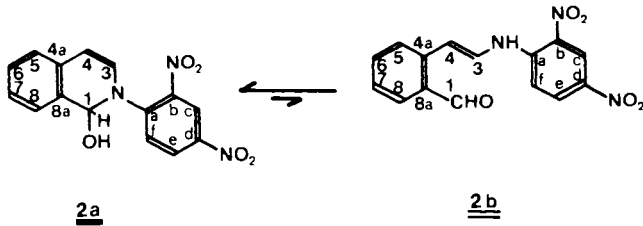


Abb. 1. 75-MHz- $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von **1**. Die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Isomeren in DMSO sind in Strichform oben skizziert

Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung stellt die Substanz **2** dar, die in zwei verschiedenen Formen kristallisiert. Beim Umfällen der mit Alkali freigesetzten Base aus Aceton/Wasser erhält man

Tab. 2. NMR-Spektren von **2** in HMPT (300 MHz)

$^{13}\text{C}$	$\delta/\text{ppm}$	<b>2a</b>		$\delta/\text{ppm}$	<b>2b</b>	
		$m^a)$	Position		$m^a)$	Position <sup>b)</sup>
	144.0	s	a <sup>c)</sup>	192.6		1
	141.0	s		143.4		a <sup>c)</sup>
	140.6	s		139.3		
	132.2	s		137.3		
	130.1	s		134.1		
	128.4	d	Ar. <sup>d)</sup>	132.8		
	128.0	d	e <sup>d)</sup>	132.2		
	127.4	d	5 oder 8 <sup>e)</sup>	131.0		
	127.1	d	3 <sup>e)</sup>	129.5		
	126.4	d	Ar.	129.1		
	124.9	d	Ar.	127.0		
	124.7	d	f <sup>e)</sup>	126.7		
	122.6	d	c <sup>e)</sup>	122.9		
	109.0	d	4 <sup>e)</sup>	118.4		
	80.6	d	1	111.8		4
$^1\text{H}$	$\delta/\text{ppm}$	$m^a)$	Position	$\delta/\text{ppm}$	$m^a)$	Position
	8.9	d	c	10.83	br.	NH
	8.7	dd	e	10.53	s	1
	8.45	d	f	8.83	d	c <sup>f)</sup>
	8.05	d	OH	8.58	d	f <sup>g)</sup>
	7.4	d	5 oder 8	8.37	br. d	3 <sup>h)</sup>
	7.3			8.30	d	8
	~7.25	m	Ar.	8.22	dd	e
	6.42	d	1 <sup>e)</sup>	7.95	d	4
	6.35	d	4 <sup>i)</sup>	7.91	d	5
	6.25	d	3	7.60	m	7
				7.46	m	6

a) Multiplizität im Off-Resonance-Spektrum. – b) Wegen der schnellen Umlagerung konnte kein  $^1\text{H}$ -off-resonance-entkoppeltes Spektrum aufgenommen werden. – c) Zuordnung nach Ref. 16166 bzw. 20244 in Lit.<sup>9)</sup>. – d) Ar. = die Aromaten-Signale, die nicht Position 5 bzw. 8 entsprechen. – e) Zuordnung erfolgte durch 2D- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation. – f)  $^4J_{c,e} = 2.7$  Hz. – g)  $^3J_{e,f} = 9.6$  Hz. – h)  $^3J_{3,4} = 13.6$  Hz. – i)  $^3J_{3,4} = 7.4$  Hz.

orangefarbene Kristalle **2a**, die ca. 1/2 mol Aceton enthalten, das sich durch scharfes Trocknen entfernen läßt. Dabei gewinnt aber die Substanz ein amorphes Aussehen. Aus **2a** erhält man durch Erhitzen in Aceton/Wasser (80:20) violette Kristalle **2b**. Die Festkörper- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beider Kristalle sind in Abb. 2 dargestellt. Sie unterscheiden sich sehr deutlich durch das Auftreten eines Carbonylsignals bei 197.1 ppm in

**2b**, wohingegen in **2a** ein Signal bei 81.4 ppm für den Halbaminalkohlenstoff zu erkennen ist. Damit ist das Problem der Zuordnung der Kristalle zu den beiden Tautomeren bereits gelöst. Der Einsatz der IR-Spektroskopie führte wegen des Kristallacetons nicht zu derartig eindeutigen Ergebnissen.

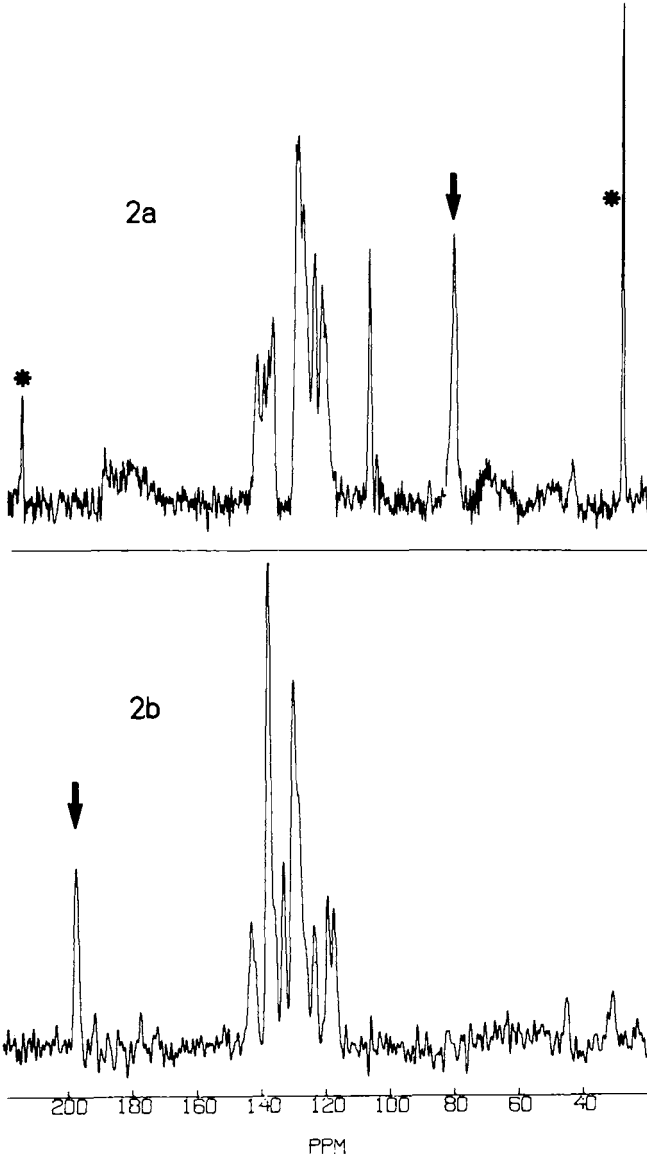


Abb. 2. 75-MHz- $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von **2a** und **2b**. Die für die Strukturzuordnung wichtigen Signale sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die mit einem \* markierten Signale im Spektrum von **2a** entsprechen dem Kristallaceton

Zur Absicherung dieser Ergebnisse wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in Lösung vermessen. Die Schwierigkeit dabei bestand in der extremen Schwerlöslichkeit von **2b**, das sich zudem in Lösung relativ schnell in das Isomere **2a** umlagert. Lediglich in gut getrocknetem HMPT konnte ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2b** erhalten werden (Tab. 2). Eine äquilibrierte Lösung läßt nur noch ca. 10% **2b** im Gleichgewicht mit **2a** erkennen. Die Ähnlichkeit der C-13-Spektren in Lösung und im Festkörper ist evident. Eine weitgehende Zuordnung des C-13-NMR-Spektrums von **2a** wurde durch eine zweidimensionale  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation<sup>10-13)</sup> möglich, weil das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch die Kopplungen bis auf das ABCD-Spektrum des 1,2-disubstituierten Benzolringes leicht interpretierbar ist. Der *Z*-Konfiguration an der olefinischen Doppelbindung ( $^3J_{3,4} = 7.4$  Hz) in **2a** steht in **2b** eine *E*-Konfiguration (13.6 Hz) gegenüber. Also muß der Cyclisierung eine thermische *Z,E*-Isomerisierung vorgelagert sein, die durch die „push-pull“-Substitution in Lösung leicht erfolgt<sup>6a,14)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

## Experimenteller Teil

### NMR-Spektroskopie

Die *Spektren in Lösung* wurden am Gerät NT 300 WB mit Computer 1280 der Firma Nicolet gemessen. Für die Verschiebungskorrelation wurde folgende Pulssequenz verwendet:

RD-90° ( $^1\text{H}$ )- $t_1/2$ -180° ( $^{13}\text{C}$ )- $t_1/2$ -D3-90° ( $^1\text{H}$ ), 90° ( $^{13}\text{C}$ )-D4- $t_2$  ( $^1\text{H}$ -BB).

Dabei wurden 128 Inkremente auf je 2K Datenpunkten mit Quadratur-Detektion in beiden Dimensionen aufgenommen. Vor der Fourier-Transformation wurde in beiden Dimensionen zur Anzahl der Datenpunkte die gleiche Anzahl Nullen addiert. Die spektrale Breite betrug 1128 Hz in  $\nu_1$  und 5813 Hz in  $\nu_2$ . Der C-13-90°-Puls betrug 22  $\mu\text{s}$ , der 90°-Entkopplerpuls 69  $\mu\text{s}$ . RD = 2 s, D3 = 0.003125 s, D4 = 0.003125 s = (2J)<sup>-1</sup> (keine Dubletts im Molekül vorhanden; J  $\approx$  160 Hz).

Die *Festkörperspektren* wurden am Bruker-Gerät CXP 300 mit Kreuzpolarisation und Rotation um den magischen Winkel erhalten. Meßbedingungen: 15 Gauß Entkopplerfeldstärke, 30 ms Beobachtungszeit, 3 ms Kontaktzeit, 4 s Wiederholrate bei Anwendung der „Flip-Back“-Pulssequenz. Rotationsgeschwindigkeit: 4–4.5 kHz. Die Seitenbänder wurden mit Hilfe der „Dixon-Pulssequenz“<sup>15)</sup> unterdrückt. Die Kalibrierung der chemischen Verschiebung wurde gegen eine Probe von flüssigem Benzol vorgenommen.

Weitere Geräte: NMR: Varian CFT 20. – IR: Perkin-Elmer IR Spektrophotometer 177. – UV: Perkin-Elmer Spektralphotometer 550. – MS: Finnigan 3500. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

*[2-[2-(Hydroxyiminomethyl)-6-nitrophenyl]ethyl]methylammonium-chlorid (1·HCl)*: 1.0 g 1,2,3,4-Tetrahydro-2-methyl-5-nitro-1-isochinolinol<sup>7)</sup> wurde in absol. Ethanol mit etwas mehr als der äquivalenten Menge trockenem Hydroxylamin-hydrochlorid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Ethanol abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 150–152°C, Ausb. 85%. – IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3220, 3080, 2980, 2870, 2790, 2450, 1610, 1535, 1470, 1455, 1365, 1310, 1230, 1205, 1170, 1050, 1020, 975, 945, 920, 860, 820, 805, 780, 690, 620$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta/\text{ppm} = 11.87$  (s, 1H, austauschbar, =NOH); 9.8–8.2 (sehr breites s, 2H, austauschbar,  $\text{NH}_2$ ); 8.58 (s, 1H, CH=N); 8.11–7.42 (m, 3H, arom. H, 3-, 4-, 5-H); 3.16 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.63 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_3$  (259.7) Ber. C 46.25 H 5.43 N 16.18 Gef. C 46.27 H 5.40 N 16.24

**2-[2-(Methylamino)ethyl]-3-nitrobenzaldoxim (1):** Die Lösung des Hydrochlorids  $1 \cdot \text{HCl}$  in Wasser wurde mit konz. Ammoniak alkalisiert und mit Ammoniumsulfat gesättigt. Anschließend wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Der nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde aus Ethylacetat umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp.  $151 - 153^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3320, 3140$  (breit), 2960, 2870, 2810, 2580 (breit), 1960 (breit), 1600, 1565, 1520, 1480, 1450, 1420, 1360, 1340, 1290, 1265, 1230, 1185, 1165, 1120, 1100, 1085, 1000, 965, 930, 915, 880, 850, 820, 810, 800, 750, 695. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta/\text{ppm} = 12.5 - 8.5$  (sehr breites s, 2H, austauschbar, =NOH und NH); 8.47 (s, 1H, CH=N); 7.97 und 7.81 (2d, 2H, arom. H,  $^3J = 8.0, ^4J = 1.6$  Hz für beide, 4-, 6-H); 7.45 (t, 1H, arom. H,  $^3J = 8.0$  Hz, 5-H); 3.02–2.55 (m, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.26 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ).

Nach 24 h: Signal bei 8.47 nur noch 0.65 H, zugleich neues Signal bei 4.37 (s, 0.35 H) sowie weitere Veränderungen.

Massenspektrum ( $150^\circ\text{C}$ ):  $m/e$  (rel. Int./%) =  $\text{M}^+$  fehlt, 206 (5.6), 191 (16), 190 (46), 189 (77), 159 (4.8), 144 (20), 143 (100), 142 (15), 131 (11), 129 (6.4), 128 (8.0), 117 (8.0), 116 (10), 115 (17), 103 (16), 102 (11), 91 (8.0), 90 (7.2), 89 (15), 77 (16), 76 (11), 75 (12), 63 (18), 51 (16).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$  (223.2) Ber. C 53.81 H 5.87 N 18.82 Gef. C 53.56 H 5.81 N 19.03

**2-(2,4-Dinitrophenyl)isochinolinium-chlorid:** Darstellung modifiziert nach Lit.<sup>16)</sup>: Die Lösung von 6.6 g 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in 70 ml Ether wird mit 4.2 ml Isochinolin vermischt. Nach etwa 2 Wochen saugt man das ausgefallene Produkt ab, wäscht es mit viel Ether und kristallisiert aus Ethanol/Ether um. Die hierbei erhaltene gelbliche Substanz verreibt man zweimal mit wenig absol. Aceton, worauf sie fast weiß wird. Nach etwa 3 Monaten wird das restliche aus der Mutterlauge auskristallisierte Produkt in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Schmp.  $187^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>16)</sup>  $130^\circ\text{C}$ , Zers.), Ausb. 8.1 g (75%). – IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3120, 3080, 3020, 2970$  (Schulter), 1640, 1615, 1555, 1390, 1350, 1230, 1080, 890, 840. – Massenspektrum ( $190^\circ\text{C}$ ),  $m/e$  (rel. Int. (%)): kein Peak des Iminium-Ions (296), sondern Zersetzung in 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (204 und 202) und Isochinolin (129) 204 (5), 202 (17), 172 (2), 130 (11), 129 (100), 128 (20), 110 (15), 102 (36), 76 (17), 75 (48), 74 (30).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_4$  (331.1) Ber. C 54.31 H 3.04 N 12.67 Gef. C 54.36 H 3.08 N 12.58

**2-(2,4-Dinitrophenyl)-1,2-dihydro-1-isochinolinol (2a):** Darstellung modifiziert nach Lit.<sup>17)</sup>: Eine Lösung von 1.0 g 2-(2,4-Dinitrophenyl)isochinolinium-chlorid in 10 ml Wasser wird auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren mit 8 ml 5proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt. Den abgeschiedenen orangefarbenen Niederschlag saugt man ab und wäscht mit Wasser. Anschließend löst man in eiskaltem Aceton, filtriert vom Rückstand ab und fällt mit Wasser wieder aus. Der Vorgang wird zweimal wiederholt; die dabei erhaltenen orangefarbenen Plättchen lösen sich jedoch entgegen Lit.<sup>17)</sup> nicht vollständig in 5proz. Salzsäure. Die Kristalle enthalten  $1/2$  mol Aceton, das sich durch etwa 1wöchiges Trocknen i. Vak. bei  $40^\circ\text{C}$  entfernen läßt, wobei die Substanz aber ein amorphes Aussehen annimmt. Ab  $80^\circ\text{C}$  Dunkelfärbung, Schmp.  $138^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>17)</sup>  $95 - 105^\circ\text{C}$ ), Ausb. 0.60 g (61%). – IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3520$  (freies OH), 3580–3280 (assoziertes OH), 3080 (breit), 1695 (C=O Aceton). Nach 7 d Trocknen verschwindet 1695, außerdem geringe Veränderungen im Fingerprint-Bereich. – UV (Acetonitril):  $\nu(\text{cm}^{-1})$  ( $\epsilon(1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ ) = 35840 (15260), 25380 (12338). (Methylenchlorid): 35340 (12013), 25060 (12972).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5 \cdot 1/2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (324.3) Ber. C 57.90 H 4.12 N 12.28  
Gef. C 57.79 H 4.17 N 12.27

Nach 7 d Trocknen i. Vak. bei  $40^\circ\text{C}$ :

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$  (313.3) Ber. C 57.51 H 3.54 N 13.41 Gef. C 57.81 H 3.67 N 13.30

**2-[2-(2,4-Dinitrophenylamino)ethenyl]benzaldehyd (2b):** Darstellung modifiziert nach Lit.<sup>17)</sup>: 0.70 g **2a**  $\cdot 1/2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  werden mit 5.6 g Aceton p. a. und 1.4 g Wasser 2.5 h unter Rückfluß er-

hitzt. Man läßt abkühlen, saugt die abgeschiedenen violettroten Kristalle ab, wäscht mit wenig Aceton p. a. und trocknet. Schmp. 151 °C (Lit. <sup>16)</sup> 151 °C, Lit. <sup>17)</sup> 154 °C), Ausb. 0.50 g (74 %). – IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3300$  (NH), 3110, 3080, 1685 (C=O), 1610, 1590, 1510, 1480, 1415, 1360, 1330, 1315, 1305, 1260, 1230, 1195, 1165, 1145, 1130, 1115, 1060, 940, 830, 765, 715. – Massenspektrum (145 °C):  $m/e$  (rel. Int. (%)) = 313 (0.1), 311 (0.2), 296 (0.3), 280 (0.3), 278 (0.2), 265 (0.8), 263 (0.9), 250 (0.4), 249 (0.4), 219 (3.1), 217 (1.4), 204 (1.4), 190 (1.7), 184 (3.8), 183 (3.7), 167 (1.7), 154 (2.6), 153 (2.2), 129 (100), 102 (38.5). – UV (Acetonitril):  $\nu(\text{cm}^{-1})$  ( $\epsilon(1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ ) = 48080 (21630), 42370 (19749), 38460 (15987), 25510 (26646). (Methylenchlorid): 25580 (269.59).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$  (313.3) Ber. C 57.51 H 3.54 N 13.41 Gef. C 57.26 H 3.51 N 13.38

- 1) D. Beke, Adv. Heterocycl. Chem. **1**, 167 (1963).
- 2) V. Simanek, V. Preininger, S. Hegerova und F. Santavy, Collect. Czech. Chem. Commun. **37**, 2746 (1972).
- 3) V. Simanek und V. Preininger, Heterocycles **6**, 475 (1977).
- 4) J. Schaefer und E. D. Stejskal, Top. C-13 NMR Spectrosc. (Hrsg. G. C. Levy), Bd. 3, S. 283, Wiley-Interscience, New York 1979.
- 5) R. E. Wasylischen und C. A. Fyfe, Annu. Rep. NMR Spectrosc. **12**, 1 (1982).
- 6) Eigene Arbeiten auf diesem Gebiet: <sup>6a)</sup> H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, H. Engel, G. Oepen und W. S. Sheldrick, Angew. Chem. **93**, 1085 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 1053 (1981). – <sup>6b)</sup> H. Kessler, W. Bermel und H. Förster, Angew. Chem. **94**, 703 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 689 (1982). – <sup>6c)</sup> H. Kessler, R. Schuck, R. Siegmeier, J. W. Bats, H. Fuess und H. Förster, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 231.
- 7) M. Biegholdt, Dissertation, Univ. Düsseldorf 1981.
- 8) J. G. Hexem, M. H. Frey und S. J. Opella, J. Am. Chem. Soc. **103**, 224 (1981).
- 9) W. Bremser, L. Ernst, B. Franke, R. Gerhards und A. Hardt, Carbon 13 NMR Spectral Data, 3. Aufl., Ref. 20594 und 5513, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- 10) A. A. Maudsley und R. R. Ernst, Chem. Phys. Lett. **50**, 368 (1977).
- 11) G. Bodenhausen und R. Freeman, J. Am. Chem. Soc. **100**, 320 (1978).
- 12) R. Freeman und C. A. Morris, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 684.
- 13) A. Bax und G. A. Morris, J. Magn. Reson. **42**, 501 (1981).
- 14) H. O. Kalinowski und H. Kessler, Top. Stereochem. **7**, 295 (1972).
- 15) W. T. Dixon, J. Magn. Reson. **44**, 220 (1981).
- 16) T. Zincke und G. Weißpfennig, Liebigs Ann. Chem. **396**, 103 (1913).
- 17) D. Beke und C. Szántay, Liebigs Ann. Chem. **640**, 127 (1961).

[153/83]