

Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, XXIII¹⁾

Zur Reaktion heterocyclischer Fünfring-2,3-dione mit Carbodiimiden – Eine Synthesemöglichkeit für hetero-analoge 7-Desazapurin-Systeme

Gert Kollenz^{*a}, Gerhard Penn^a, Walter Ott^a, Karl Peters^b,
Eva-Maria Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Graz^a,

Heinrichstr. 28, A-8010 Graz, und

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,

Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 20. Juni 1983

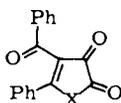
Das 2,3-Furandion **1** reagiert mit Diaryl- bzw. Arylalkylcarbodiimiden zu 4-[α -(Arylimino)benzyl]-2,3-furandionen **5**, die oberhalb 60 °C zu 2,3-Pyrroldionen **2** isomerisieren. **1**, **2** und **5** setzen sich mit dem sehr reaktiven Dimethylcarbodiimid unter sehr milden Bedingungen (20 °C, wenige Minuten) reversibel zu den bislang noch nicht beschriebenen Pyrrolo[2,3-*d*][1,3]oxazinen **7** um; das 2,3-Thiophendion **3** liefert mit Dimethyl- bzw. Diisopropylcarbodiimid die analogen Pyrrolo[2,3-*d*][1,3]thiazine **8**. Das **7** bzw. **8** zugrunde liegende Molekülgerüst wurde durch Röntgenstrukturanalyse von **7a** und **8b** bewiesen. Bei der Reaktion von **1** mit Diethyl- sowie Diisopropylcarbodiimid resultieren hingegen die Furo[2,3-*d*]pyrimidine **10**. Die Bicyclen **7**, **8** und **10** können als Hetero-Analoga von 7-Desazapurin-Derivaten betrachtet werden. An der Bildung von **5** sowie der kondensierten Systeme **7**, **8** und **10** sind Cycloadditionsprozesse, Cycloreversionen bzw. Fragmentierungsreaktionen sowie neuartige Furandion-Furandion-Umlagerungen beteiligt.

Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, XXIII¹⁾

Reactions of Five-membered 2,3-Dioxo Heterocycles with Carbodiimides – a Synthetic Pathway to Hetero Analogues of 7-Deazapurine Systems

The furandione **1** reacts with diaryl- or arylalkylcarbodiimides to yield 4-[α -(arylimino)benzyl]-2,3-furandiones **5**, which isomerize to 2,3-pyrrolediones **2** above 60 °C. **1**, **2**, and **5** react with dimethylcarbodiimide under mild conditions (20 °C, a few minutes) to give the so far unknown pyrrolo[2,3-*d*][1,3]oxazinediones **7** which reversibly can lose dimethylcarbodiimide to form again **2**. Analogously 2,3-thiophenedione **3** and dimethyl- or diisopropylcarbodiimide yield the pyrrolo[2,3-*d*][1,3]thiazines **8**. The basic skeletons of **7** and **8** were determined by X-ray structure analysis of **7a** and **8b**. On the other hand, the reaction of **1** with diethyl- or diisopropylcarbodiimide leads to furo[2,3-*d*]pyrimidines **10**. The bicyclic compounds **7**, **8**, and **10** can be regarded as hetero-analogues of the 7-deazapurine system. The reaction pathways leading to **5**, **7**, **8**, and **10** involve cycloadditions, cycloreversions or fragmentation reactions as well as some surprising new furandione-furandione rearrangements.

4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion (**1**) bzw. analog substituierte 2,3-Pyrroldione **2** reagieren als Heterodien-Komponente mit Olefinen²⁾, Isocyaniden^{3,4)} und Isocyanaten^{5,6)} als Dienophil im Sinne von Cycloadditionen, die oftmals von überraschenden Umlagerungen des neuformierten bicyclischen Heterocyclus begleitet sind^{4,6)}. Vor allem die Ergebnisse der in der vorstehenden Mitteilung⁶⁾ beschriebenen Reaktionsfolge von **1**⁷⁾ mit Isocyanaten veranlaßten uns, auch andere Heterocumulene wie z. B. Carbodiimide mit den Dionen **1** und **2**⁸⁾, aber auch erstmals mit dem 2,3-Thiophendion **3**⁹⁾, zur Reaktion zu bringen.



- 1**: X = O
2: X = N-R
3: X = S

| 2 | R | 2 | R |
|----------|--------------|----------|---------------|
| a | Me | d | <i>n</i> -Bu |
| b | Et | e | Ph |
| c | <i>i</i> -Pr | f | <i>p</i> -Tol |

Über die Cycloadditionsfähigkeit von Carbodiimiden ist zusammenfassend berichtet worden^{10,11)}. Hierbei fällt auf, daß Cyclisierungen von Carbodiimiden mit C=C-C=O-Strukturelementen im Sinne von [4+2]-Cycloadditionen bislang nur im Rahmen einer allgemeinen Arbeit über polare Cycloadditionen ohne präparative Details erwähnt wurden¹²⁾. Hingegen können α -Acyl-heterocumulene sehr wohl als Dien-Komponente dienen^{10,11)}. Um so erstaunlicher ist also die Tatsache, daß die Ring-Dione **1**, **2** und **3** an ihrem C=C-C=O-System mit Carbodiimiden *ohne* Katalyse unter sehr milden Reaktionsbedingungen (siehe Exp. Teil), begleitet von oft ungewöhnlichen Umlagerungen, zu neuen Heterocyclen reagieren. Hierüber wird im folgenden berichtet.

A. Umsetzungen mit Diaryl- bzw. Arylalkylcarbodiimiden

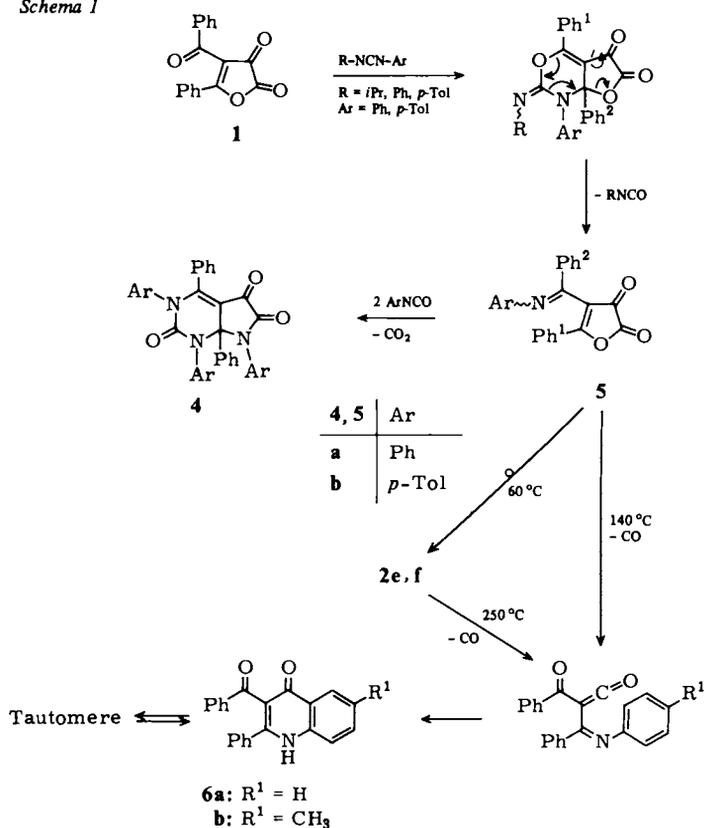
Von den heterocyclischen Dionen **1–3** reagiert **3** mit Diaryl- und Arylalkylcarbodiimiden, wie übrigens auch mit Aryl- und Alkylisocyanaten, unterhalb 60°C nicht. Bei höherer Temperatur ist kein definiertes Reaktionsprodukt isolierbar. Auch die Pyrroldione **2** scheinen gegenüber Diaryl- und „gemischten“ Carbodiimiden zu reaktionsträge.

1 hingegen setzt sich mit Isopropylphenylcarbodiimid¹³⁾ und dem bislang noch nicht bekannten Isopropyl-*p*-tolylcarbodiimid – hergestellt nach dem verbesserten Verfahren von *Hinton*¹³⁾ – ohne Katalyse bei 20°C in 2–3 h zu den 4-[α -(Arylimino)benzyl]-5-phenyl-2,3-furandionen **5** um. **5b** entsteht auch aus **1** und Di-*p*-tolylcarbodiimid bei 60°C. Die Reaktion von **1** mit Diphenylcarbodiimid ist durch die ausgeprägte Trimerisierungstendenz¹⁴⁾ des Carbodiimids stark behindert, so daß die Bildung von **5a** lediglich dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden konnte. Da **5a** aus **1** und Isopropylphenylcarbodiimid wesentlich besser darstellbar ist, wurde hier auf eine Trennung des Substanzgemisches verzichtet.

Die ursprünglich beschriebene⁵⁾ direkte Bildung von **4** aus **1** und Diarylcarbodiimiden ist durch diese Ergebnisse revidiert.

Zur Struktursicherung von **5** wurden vor allem IR- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten herangezogen. So weisen die IR-Absorptionsbanden im Carbonylbereich (1830, 1710 cm⁻¹) auf das Vorliegen eines 2,3-Furandion-Ringgerüsts analog **1** hin⁴⁾, da 2,3-Pyrroldion-Systeme im Bereich 1760 bzw. 1720 cm⁻¹ absorbieren^{3,8,9)}.

Schema 1



Tab. 1. ¹³C-NMR-Spektren der Dione **1**, **2e** und **5b**; gemessen in CDCl₃. Multiplizitäten in Klammern. Die Verschiebungen der Aromatensignale sind nicht angegeben



| Dion | C-2 (s) | C-3 (s) | C-4 (s) | C-5 (t) | PhC=Y (t) |
|--|---------|---------|---------|---------|-----------|
| 1 X = O Y = O | 153.3 | 175.7 | 116.6 | 177.1 | 188.6 |
| 2e ^{a)} X = NPh Y = O | 157.0 | 178.4 | 112.6 | 173.2 | 187.8 |
| 5b ^{b)} X = O Y = N- <i>p</i> -Tol | 153.6 | 177.0 | 113.6 | 173.9 | 157.5 |

a) Werte sind gegenüber Lit.³⁾ neu zugeordnet. – b) Das Signal der Methylgruppe liegt bei $\delta = 21.3$.

Beim Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von **1**, **2e** und **5b** (Tab. 1) ist vor allem die Analogie aller Ring-C-Atome zu erkennen. Die Zuordnung der einzelnen Signale konnte durch J_{CCCH} -Kopplung getroffen werden.

5b unterscheidet sich also von **1** und **2e** lediglich durch das Fehlen des Benzoyl-Signals bei $\delta \approx 188$, an dessen Stelle erwartungsgemäß der Imino-Kohlenstoff bei $\delta = 157.5$ erscheint¹⁵). Alle übrigen C-Atome zeigen ähnliche Signallagen, wobei besonders die beachtliche Tieffeldverschiebung von C-5 auffällt (173–177 ppm). Dies könnte durch das gekreuzt-konjugierte Carbonyl-System bedingt sein, wodurch C-5 außergewöhnlich stark entschirmt wird. Diese starke Entschirmung scheint auch für den Primärangriff der Carbodiimide von Bedeutung zu sein.

Das chemische Verhalten der Furandione **5**, insbesondere ihre leichte⁶) Isomerisierung bei 60°C zu den stabileren 2,3-Pyrroldionen **2**, bietet einerseits eine zusätzliche Beweismöglichkeit für die Richtigkeit der (Iminobenzyl)furandion-Struktur, andererseits zeigt es auch seine zentrale Rolle als Zwischenstufe bei der Synthese von Pyrrolo-[2,3-*d*]pyrimidinen **4** bzw. Pyrroldionen **2e, f** aus **1** und Arylisocyanaten, worüber vorstehend⁶) berichtet worden ist.

Erhitzt man **5a, b** auf ca. 140°C, so erfolgt nach Decarbonylierung und Ausbildung einer sehr reaktiven Benzoylimidoylketen-Zwischenstufe schließlich Ringschluß zu den Chinolonen **6**. Diese sind auch durch Thermolyse der entsprechenden Pyrroldione **2e, f** – allerdings bei ca. 250°C – erhalten worden^{8c}). Die Existenzfähigkeit der bei diesen Thermolysen postulierten Acylimidoylketene konnte kürzlich von *Wentrup*¹⁶) im Zuge seiner Blitzpyrolyse-Experimente bewiesen werden. Diese reaktiven Zwischenverbindungen sind bis ca. –70°C in Substanz haltbar und durch ihre charakteristische Keten-Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 2122 cm^{-1} identifizierbar. Für **6** sind drei tautomere Formen vorstellbar. Aufgrund des Vorliegens der für 4-Chinolone charakteristischen IR-Banden im Bereich 1450–1630 cm^{-1} (breiter Absorptionssack mit mehreren schwachen, aber scharfen Banden)^{17,18}), von dem sich die scharfe Benzoyl-Absorption bei 1670 cm^{-1} deutlich abhebt, geben wir der in Schema 1 formulierten Struktur den Vorzug.

Basierend auf unseren bisherigen Erfahrungen bezüglich der Reaktionsweise von **1** gegenüber Isocyaniden^{3,4}) sowie Isocyanaten⁶) dürfte **5** über eine primäre [4 + 2]-Cycloaddition des Carbodiimids am Heterodien-System von **1** entstehen. Die Eliminierung von Isocyanat aus der gebildeten bicyclischen Zwischenstufe löst die bereits früher^{4,6}) beobachtete und diskutierte neuartige Furandion-Furandion-Umlagerung mit der Lacton-Gruppierung als geeignete nucleofuge Abgangsgruppe aus, was zwanglos zu **5** führt. (Diese Verdrängung der Lacton-Gruppe und deren neuerlicher Ringschluß könnten natürlich auch bereits durch den Primärangriff des Heterocumulens initiiert werden, wodurch jedoch letztlich das identische Endprodukt **5** resultieren würde.) Bemerkenswert ist jedenfalls der „Platzausch“ der beiden Phenyl-Reste in **1**, was durch entsprechende Indices in Schema 1 verdeutlicht ist.

5 enthält ein N-Heterodien-System ($\text{N} = \text{C} - \text{C} = \text{C}$) und wurde daher in die Reihe der bisher bearbeiteten 4-Acyl-substituierten Fünfring-2,3-dione eingegliedert. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß reines **5** gegenüber weiterer Einwirkung von Diaryl- bzw. Arylalkylcarbodiimiden unter den für alle diese Umsetzungen üblichen Reaktionsbe-

dingungen (Temperaturbereich 20–60°C, kein Lösungsmittel, Reaktionszeit bis zu 48 Stunden) resistent ist bzw. zu **2** isomerisiert.

B. Reaktionen mit Dialkylcarbodiimiden

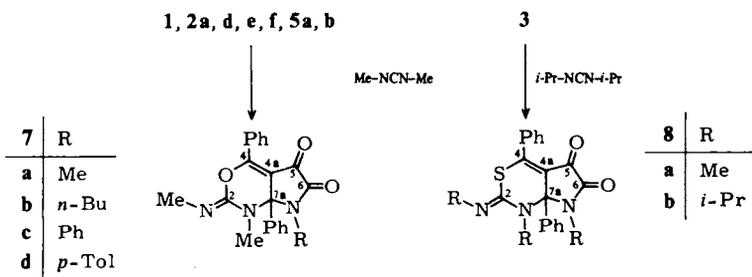
Von den eingesetzten Carbodiimiden war Diisopropylcarbodiimid käuflich, Dibutylcarbodiimid wurde nach *Schmidt et al.*¹⁹⁾ und Diethylcarbodiimid unter geringfügiger Abänderung der Vorschrift von *Zingaro et al.*²⁰⁾ hergestellt. Das sehr reaktive Dimethylcarbodiimid wurde unter Vereinfachung des Verfahrens von *Lecher et al.*²¹⁾ sowie *Rappi* und *Sbrana*²²⁾ erhalten. Dabei konnte das Rohprodukt ohne weitere aufwendige Reinigung²²⁾ eingesetzt werden. Es empfiehlt sich jedoch, das Dimethylcarbodiimid jedesmal frisch herzustellen bzw. in Lösung höchstens 1–2 Tage im Kühlschrank aufzubewahren. Ältere Produkte sind aufgrund der ausgeprägten Polymerisierungstendenz für Umsetzungen nicht mehr geeignet.

Die Umsetzungen der Dialkylcarbodiimide mit den Dionen **1**, **2**, **3** und **5** bieten ein sehr unterschiedliches und teilweise überraschendes Bild.

a) Synthese von Pyrrolo[2,3-*d*][1,3]oxazinen **7** bzw. Pyrrolo[2,3-*d*][1,3]thiazinen **8**

Wie in Schema 2 gezeigt ist, reagieren die Dione **1**, **2** und **5** mit Dimethylcarbodiimid bei 20°C spontan und exotherm in wenigen Minuten zu bicyclischen Verbindungen **7**, die als Molekülgerüst das bislang noch nicht beschriebene Pyrrolo[2,3-*d*][1,3]oxazin-Ringsystem besitzen.

Schema 2



Dabei entstehen aus **2e, f** bzw. **5a, b** die jeweiligen identischen Verbindungen **7c, d**; ebenso erhält man aus **1** bzw. **2a** die gleiche Substanz **7a**. Außerdem sind noch folgende experimentelle Details für das Verstehen dieser Fakten wesentlich:

Die Verbindungen **7** sind nicht durch Umkristallisieren zu reinigen, da bereits gelindes Erwärmen zur Rückspaltung in Dimethylcarbodiimid und das jeweilige Pyrroldion **2** führt. Die Dione **7** kristallisieren jedoch sehr rein aus dem Reaktionsgemisch aus und können durch Waschen mit trockenem Ether vom überschüssigen Carbodiimid befreit werden. Die Addition von Dimethylcarbodiimid an **2** ist also reversibel, was einerseits am Beispiel **2a** ⇌ **7a** experimentell bestätigt wurde, andererseits wird z. B. **7b** anscheinend schon bei 20°C teilweise in **2d** + Carbodiimid gespalten. Die charakteristische Carbodiimid-Bande im IR-Spektrum (2140 cm⁻¹) sowie die schlechte Übereinstimmung der Elementaranalysen sind ein deutlicher Hinweis hierfür. Die strukturelle Analogie aller Verbindungen vom Strukturtyp **7** ist jedenfalls durch ihre gelbe Farbe, das

chemische Verhalten sowie durch fast übereinstimmende IR-Absorptionsbanden im Bereich $1750 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ festgelegt (siehe auch Tab. 2). Bei **7a** wies das IR-Spektrum (vgl. Tab. 2) auf das Vorhandensein eines Pyrroldion-Ringteils hin^{3,5,6}, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigten scharfe Singulets bei $\delta = 2.95, 3.22$ und 3.30 drei nicht äquivalente CH_3 -Gruppen an. Aus den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **7a** (Tab. 3) ist vor allem das Signal des sp^3 -C-Atoms (C-7a) bei $\delta = 76.4$ typisch für ein $-\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{N}$ -Strukturelement, wie es auch dem Vergleich mit Literaturangaben zu entnehmen ist^{23,24}. Auch die Zuordnung der übrigen Gerüst-C-Atome ist im Vergleich mit ähnlich gebauten Ringsystemen nicht problematisch (vgl. Tab. 3).

Tab. 2. Wellenzahlen des IR-Absorptionsbereiches $1750 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ der Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine **4**, Pyrrolo[2,3-*d*]oxazine **7** sowie Pyrrolo[2,3-*d*]thiazine **8** in KBr

| | | | | | | | |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 4a ⁵⁾ | 1735 (s) | 1715 (m) | 1690 (s) | 1625 (s) | 1590 (s) | | |
| 4b ⁵⁾ | 1740 (s) | 1710 (m) | 1690 (s) | 1605 (m) | 1590 (m) | 1570 (m) | 1505 (s) |
| 7a | 1730 (s) | 1720 (m) | 1690 (s) | 1605 (s) | 1595 (s) | 1570 (m) | |
| 7b | 1730 (s) | 1720 (m) | 1685 (s) | 1600 (s) | | 1570 (m) | |
| 7c | 1725 (s) | 1715 (w) | 1690 (s) | 1600 (s) | 1585 (m) | 1565 (m) | |
| 7d | 1735 (s) | 1720 (m) | 1685 (s) | 1615 (s) | 1600 (m) | 1570 (m) | 1510 (m) |
| 8a | 1720 (s) | 1710 (m) | | 1625 (s) | 1575 (m) | 1565 (m) | |
| 8b | 1720 (s) | 1705 (s) | | 1625 (s) | 1595 (s) | 1585 (m) | |

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Pyrrolo[2,3-*d*]oxazin-, -thiazin- und -pyrimidin-Derivate **7a**, **8a**, **b**, **4a** (Gerüst-C-Atome und quartäre Aryl-C)

| Nr. | Lösungs- mittel | C-2 | C-4 | C-4a | C-5 | C-6 | C-7a | quartäre Aryl-C |
|-------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|---------------------------------------|
| 4a | [D ₆]DMSO | 172.2 | 152.6 | 115.5 | 176.3 | 163.0 | 79.1 | 150.4, 140.7 136.9, 136.8 145.7 |
| 7a ^{a)} | CDCl_3 | 158.2 | 146.0 | 114.4 | 176.5 | 164.4 | 76.4 | 137.6, 134.4 |
| 8a ^{b)} | CDCl_3 | 154.6 | 150.4 | | 176.2 | 168.8 | 79.6 | 136.8, 132.2 |
| 8b ^{c)} | CDCl_3 | 155.6 | 148.2 | | 178.2 | 161.8 | 80.6 | 138.0, 132.8 |

^{a)} Die Signale der NCH_3 -Gruppen liegen bei $\delta = 30.8, 32.4$ und 32.8 . – ^{b)} Die NCH_3 -Signale finden sich bei $\delta = 29.6, 35.4$ und 37.6 ; das Signal für C-4a liegt im Aromatenbereich und ist daher nicht sicher zuzuordnen. – ^{c)} Signale der Isopropyl-Gruppen bei $\delta = 18.6, 19.0, 19.3, 22.6, 23.6$ und 25.8 (CH_3); $46.8, 50.2$ und 51.8 (CH). Auch hier ist C-4a nicht sicher zuzuordnen.

Im Massenspektrum von **7a** fehlt der Molekülpeak. Als intensivitätsstärkste Begleitpeaks findet man sowohl $m/e = 291$ ($\text{M}^+ - 70, 24\%$) als auch $m/e = 70$ (100%), was auf die leichte Eliminierung von Dimethylcarbodiimid (Molmasse 70) aus **7a** hinweist, die auch bereits während des Verdampfens im Tiegel auftreten muß. Dies deckt sich genau mit der schon unter präparativen Gesichtspunkten diskutierten thermischen Reversibilität der Carbodiimid-Addition an **2**.

Diese experimentellen Ergebnisse rechtfertigen die Annahme eines Pyrrolo[2,3-*d*]-[1,3]oxazin-Grundgerüsts für **7a** und seine Homologen. Da dieses kondensierte Ringsystem mit der hier vorliegenden Konstellation der drei Heteroatome bislang unseres

Wissens noch nicht beschrieben ist, wurde mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse die Konstitution für **7a** sichergestellt. Gleichzeitig konnte auch die Konfiguration an der exocyclischen C=N-Doppelbindung festgelegt werden.

Kristall- und Molekülstruktur von **7a**

7a kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14) mit $a = 2180$ (2), $b = 889.5$ (5), $c = 938.6$ (4) pm und $\beta = 95.95$ (7)°. Die Elementarzelle enthält $Z = 4$ Moleküle ($d_{\text{ber.}} = 1.326 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Die Atomparameter sind in Tab. 4 angegeben, Tab. 5 enthält die Bindungsabstände und -winkel. Die Bezeichnung der Atome kann Abb. 1 entnommen werden.

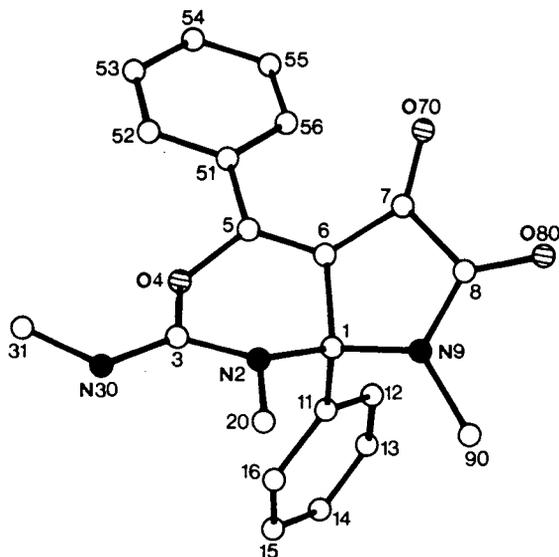


Abb. 1. Molekül **7a** mit der Benennung der Atome. Die Heteroatome sind gekennzeichnet (N = schwarz, O = schraffiert)

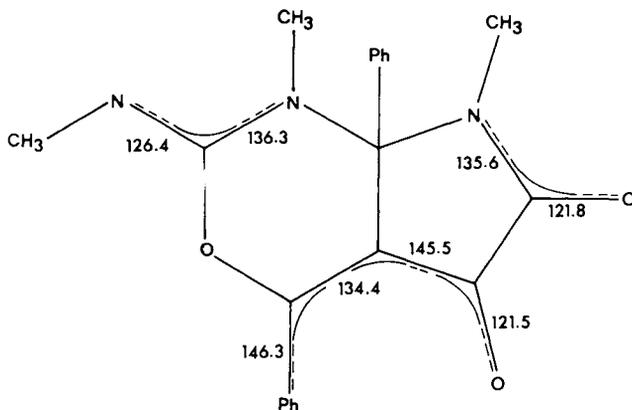


Abb. 2. Schematische Verteilung der Bindungselektronen mit einigen charakteristischen Bindungsabständen

Tab. 4. Ortsparameter von **7a**; U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen). Die U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

| Atom | x | y | z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|------------------------|------------|------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| C(1) | -0.1145(1) | -0.1004(3) | 0.2443(3) | 0.036(1) | 0.044(2) | 0.044(2) | -0.004(1) | 0.001(1) | -0.002(1) |
| N(2) | -0.1505(1) | -0.0608(3) | 0.1082(2) | 0.038(1) | 0.053(2) | 0.046(1) | -0.004(1) | -0.001(1) | 0.006(1) |
| C(3) | -0.1455(1) | -0.1552(3) | -0.0042(3) | 0.036(2) | 0.050(2) | 0.048(2) | 0.007(2) | 0.002(1) | -0.002(1) |
| O(4) | -0.09 ^b (1) | -0.2437(2) | 0.0056(2) | 0.042(1) | 0.053(1) | 0.051(1) | -0.002(1) | 0.002(1) | 0.003(1) |
| C(5) | -0.0402(1) | -0.1985(3) | 0.0915(3) | 0.037(1) | 0.046(2) | 0.047(2) | 0.011(1) | 0.002(1) | -0.002(1) |
| C(6) | -0.0487(1) | -0.1150(3) | 0.2072(3) | 0.035(1) | 0.046(2) | 0.043(2) | 0.008(1) | 0.001(1) | -0.001(1) |
| C(7) | -0.0104(1) | -0.0024(3) | 0.2854(3) | 0.041(2) | 0.048(2) | 0.053(2) | 0.014(1) | -0.006(1) | -0.005(1) |
| C(8) | -0.0536(1) | 0.0836(3) | 0.3742(3) | 0.053(2) | 0.043(2) | 0.052(2) | 0.007(2) | -0.009(1) | -0.006(1) |
| N(9) | -0.1139(1) | 0.0243(3) | 0.3459(2) | 0.045(1) | 0.046(2) | 0.051(1) | -0.006(1) | 0.002(1) | -0.002(1) |
| C(11) | -0.1375(1) | -0.2428(3) | 0.3118(3) | 0.042(2) | 0.045(2) | 0.042(2) | -0.006(1) | 0.010(1) | -0.003(1) |
| C(12) | -0.1009(1) | -0.3108(4) | 0.4239(3) | 0.055(2) | 0.052(2) | 0.050(2) | -0.000(2) | 0.009(1) | -0.005(2) |
| C(13) | -0.1207(2) | -0.4407(4) | 0.4860(3) | 0.086(2) | 0.059(2) | 0.056(2) | 0.004(2) | 0.016(2) | 0.001(2) |
| C(14) | -0.1774(2) | -0.5020(4) | 0.4396(4) | 0.104(3) | 0.054(2) | 0.074(3) | -0.004(2) | 0.034(2) | -0.024(2) |
| C(15) | -0.2135(2) | -0.4359(4) | 0.3288(4) | 0.076(2) | 0.076(3) | 0.075(2) | -0.014(2) | 0.020(2) | -0.035(2) |
| C(16) | -0.1939(1) | -0.3076(4) | 0.2648(3) | 0.053(2) | 0.065(2) | 0.056(2) | -0.004(2) | 0.008(1) | -0.016(2) |
| C(20) | -0.2043(1) | 0.0376(4) | 0.1020(3) | 0.050(2) | 0.068(2) | 0.067(2) | -0.006(2) | -0.005(2) | 0.015(2) |
| N(30) | -0.1849(1) | -0.1666(3) | -0.1126(2) | 0.047(1) | 0.064(2) | 0.047(1) | -0.002(1) | -0.001(1) | -0.001(1) |
| C(31) | -0.1693(1) | -0.2563(4) | -0.2336(3) | 0.060(2) | 0.069(2) | 0.050(2) | -0.002(2) | -0.002(2) | -0.008(2) |
| C(51) | 0.0170(1) | -0.2590(3) | -0.0458(3) | 0.044(2) | 0.048(2) | 0.054(2) | 0.010(2) | 0.013(1) | 0.004(1) |
| C(52) | 0.0197(1) | -0.3138(4) | -0.0914(3) | 0.062(2) | 0.056(2) | 0.054(2) | 0.011(2) | 0.012(2) | 0.010(2) |
| C(53) | 0.0742(2) | -0.3749(4) | -0.1304(4) | 0.088(3) | 0.067(2) | 0.070(2) | 0.008(2) | 0.032(2) | 0.017(2) |
| C(54) | 0.1253(2) | -0.3814(4) | -0.0328(4) | 0.059(2) | 0.082(3) | 0.105(3) | 0.014(2) | 0.030(2) | 0.020(2) |
| C(55) | 0.1229(2) | -0.3286(4) | 0.1044(4) | 0.050(2) | 0.087(3) | 0.098(3) | 0.005(2) | 0.006(2) | 0.017(2) |
| C(56) | 0.0690(1) | -0.2687(4) | 0.1451(3) | 0.047(2) | 0.071(2) | 0.071(2) | 0.003(2) | 0.006(2) | 0.011(2) |
| O(70) | 0.0437(1) | 0.0305(3) | 0.2843(2) | 0.042(1) | 0.066(2) | 0.085(2) | 0.012(1) | -0.005(1) | -0.015(1) |
| O(80) | -0.0389(1) | 0.1851(2) | 0.4579(2) | 0.074(1) | 0.054(1) | 0.066(1) | -0.009(1) | -0.010(1) | -0.014(1) |
| C(90) | -0.1584(1) | 0.0568(4) | 0.4398(4) | 0.062(2) | 0.061(2) | 0.069(2) | -0.017(2) | 0.010(2) | 0.003(2) |

Tab. 5. Bindungsabstände (pm) und -winkel (Grad) von **7a** (Standardabweichungen)

| Abstände (pm) | | | | | | | | | |
|---------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|---------------|----------|--|--|
| C(1) - N(2) | 147.5(3) | O(4) - C(5) | 137.3(3) | N(9) - C(90) | 145.6(4) | N(30) - C(31) | 145.6(4) | | |
| C(1) - C(6) | 151.6(4) | C(5) - C(6) | 134.4(4) | C(11) - C(12) | 139.2(4) | C(51) - C(52) | 138.4(4) | | |
| C(1) - N(9) | 146.0(3) | C(5) - C(51) | 146.3(4) | C(11) - C(16) | 138.6(4) | C(51) - C(56) | 139.5(4) | | |
| C(1) - C(11) | 152.5(4) | C(6) - C(7) | 145.4(4) | C(12) - C(13) | 138.4(5) | C(52) - C(53) | 138.9(5) | | |
| N(2) - C(3) | 136.3(4) | C(7) - C(8) | 152.7(4) | C(13) - C(14) | 137.9(5) | C(53) - C(54) | 137.0(5) | | |
| N(2) - C(20) | 145.4(4) | C(7) - O(70) | 121.5(3) | C(14) - C(15) | 137.1(5) | C(54) - C(55) | 137.7(6) | | |
| C(3) - O(4) | 140.7(3) | C(8) - N(9) | 135.6(4) | C(15) - C(16) | 137.9(5) | C(55) - C(56) | 137.8(5) | | |
| C(3) - N(30) | 126.4(3) | C(8) - O(80) | 121.8(4) | | | | | | |
| Winkel (°) | | | | | | | | | |
| N(2) - C(1) - C(6) | 105.0(2) | C(1) - C(6) - C(5) | 116.4(2) | C(11) - C(12) - C(13) | 120.1(3) | | | | |
| N(2) - C(1) - N(9) | 111.8(2) | C(1) - C(6) - C(7) | 109.4(2) | C(12) - C(13) - C(14) | 120.4(3) | | | | |
| N(2) - C(1) - C(11) | 112.8(2) | C(5) - C(6) - C(7) | 132.0(3) | C(13) - C(14) - C(15) | 119.8(3) | | | | |
| C(6) - C(1) - N(9) | 103.2(2) | C(6) - C(7) - C(8) | 105.4(2) | C(14) - C(15) - C(16) | 120.3(3) | | | | |
| C(6) - C(1) - C(11) | 112.6(2) | C(6) - C(7) - O(70) | 131.9(3) | C(11) - C(16) - C(15) | 120.8(3) | | | | |
| N(9) - C(1) - C(11) | 110.9(2) | C(8) - C(7) - O(70) | 122.6(3) | C(3) - N(30) - C(31) | 118.6(2) | | | | |
| C(1) - N(2) - C(3) | 116.2(2) | C(7) - C(8) - N(9) | 107.9(2) | C(5) - C(51) - C(52) | 121.5(2) | | | | |
| C(1) - N(2) - C(20) | 122.4(2) | C(7) - C(8) - O(80) | 125.9(3) | C(5) - C(51) - C(56) | 119.1(3) | | | | |
| C(3) - N(2) - C(20) | 118.2(2) | N(9) - C(8) - O(80) | 126.2(3) | C(52) - C(51) - C(56) | 119.4(3) | | | | |
| N(2) - C(3) - O(4) | 115.6(2) | C(1) - N(9) - C(8) | 114.1(2) | C(51) - C(52) - C(53) | 120.2(3) | | | | |
| N(2) - C(3) - N(30) | 124.6(3) | C(1) - N(9) - C(90) | 123.6(2) | C(52) - C(53) - C(54) | 120.0(3) | | | | |
| O(4) - C(3) - N(30) | 119.9(3) | C(8) - N(9) - C(90) | 120.1(2) | C(53) - C(54) - C(55) | 120.2(3) | | | | |
| C(3) - O(4) - C(5) | 120.0(2) | C(1) - C(11) - C(12) | 119.1(2) | C(54) - C(55) - C(56) | 120.5(3) | | | | |
| O(4) - C(5) - C(6) | 117.6(2) | C(1) - C(11) - C(16) | 118.7(3) | C(51) - C(56) - C(55) | 119.7(3) | | | | |
| O(4) - C(5) - C(51) | 113.0(2) | C(12) - C(11) - C(16) | 118.7(3) | | | | | | |
| C(6) - C(5) - C(51) | 129.2(2) | | | | | | | | |

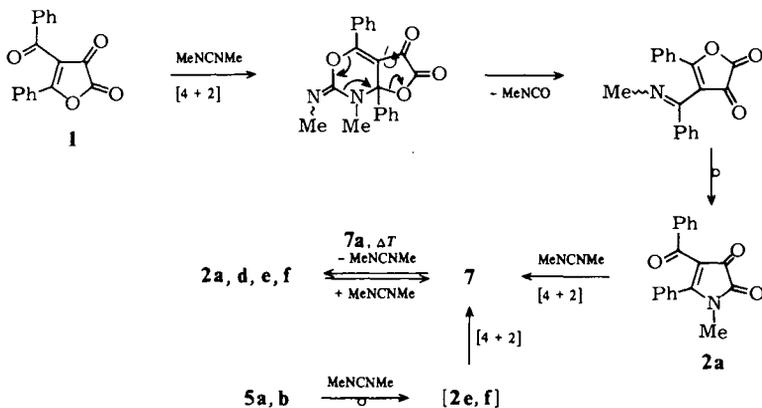
Im bicyclischen [4.3.0]-System sind am sp^3 -Brückenkopf-C-Atom beide C – C-Einfachbindungen (Mittelwert 152.0 pm) etwas verkürzt, während beide C – N-Bindungslängen (Mittelwert 146.7 pm) allen übrigen exocyclischen C – N-Bindungen im Molekül entsprechen. Endocyclische Abweichungen der klassischen Bindungslängen sind vor allem zu beobachten in den Bindungen C-8 – N-9 = 135.6 pm, C6 – C7 = 145.4 pm und N2 – C3 = 136.3 pm. Diese relativ starken Bindungsverkürzungen lassen eine Elektronenverteilung wie in Abb. 2 annehmen.

Der Pyrroldion-Ring ist innerhalb der Standardabweichung eben, bedingt durch drei kumulierte sp^2 -Kohlenstoffatome. Nahezu innerhalb dieser Ebene liegen auch die Atome C5 und O4 des Oxazin-Rings. Die Atome N2 bzw. C3 liegen 0.93 bzw. 0.75 Å „unterhalb“ dieser Ebene. Darüber hinaus ist eine Verzerrung des Sechsrings noch durch den Torsionswinkel C1 – N2 – C3 – O4 = 22.0° gegeben. Die exocyclische C = N-Doppelbindung liegt in der Z-Konfiguration vor.

Diskussion des Reaktionsweges

Der Reaktionsablauf $1 \rightarrow 7a$ läßt sich in Anlehnung an den für die Synthese der Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine **4** aus **1** und Arylisocyanaten⁶⁾ vorgeschlagenen Mechanismus sowie an die in Schema 1 vorgestellte Bildung von **5** gut verstehen (Schema 3).

Schema 3



$[4+2]$ -Cycloadditionen des Carbodiimids an **1**, **2a, d, e, f** bzw. **5a, b** führen jeweils zu **7**, teils begleitet von Fragmentierungen³²⁾ ($1 \rightarrow 7$) und „long range“-Dimroth-Umlagerungen⁶⁾ ($1 \rightarrow 7$, $5a, b \rightarrow 7$).

Wie bereits erwähnt (S. 1311), reagiert das Thiophendion **3** mit Diaryl- bzw. Arylalkylcarbodiimiden nicht unterhalb 60°C. Recht leicht hingegen reagiert **3** mit Dimethyl- bzw. Diisopropylcarbodiimid, wobei wieder die außerordentliche Reaktivität des Dimethylcarbodiimids hervorsticht: Während die Umsetzung von **3** mit Dimethylcarbodiimid innerhalb weniger Minuten bei 20°C abläuft, benötigt die Reaktion **3** + Diisopropylcarbodiimid 1–2 Tage bei 60°C.

Den Reaktionsprodukten **8a**, **b** dieser Umsetzungen können einerseits aufgrund der durch Elementaranalysen und Massenspektren ermittelten Summenformeln sowie andererseits durch fast völlige Übereinstimmung der Banden- bzw. Signallagen in den IR- und ^{13}C -NMR-Spektren zunächst identische Molekülgerüste zugeschrieben werden. Die IR-Absorptionsbanden bei 1720 bzw. 1705 cm^{-1} sowie auch das Fragmentierungsverhalten im Massenspektrum (siehe Exp. Teil) ließen eine Entscheidung zwischen den zunächst diskutierten Varianten **8** bzw. **9** nicht zu. Für das Vorliegen eines $\text{N}-\overset{\text{C}}{\text{N}}$ -Kohlenstoffs und damit für Struktur **8** sprach jedoch bereits das Signal des Ring- sp^3 -Atoms bei $\delta = 79.6$ bzw. 80.6 in den ^{13}C -NMR-Spektren, also in dem für derartige C-Atome charakteristischen engen Bereich (vgl. Tab. 3)^{23,24,25}. Ein $\text{N}-\overset{\text{C}}{\text{S}}$ -Kohlenstoff hingegen sollte bei deutlich höherem Feld ($\delta \approx 60$) absorbieren^{23b,26}. Im Hinblick auf die in der Struktur eines Pyrrolo[2,3-*d*][1,3]thiazins doch im Vergleich zur Ausgangsverbindung **3** recht überraschende Position des S-Atoms im 6-Ring sollte eine endgültige Bestätigung der Konstitution für **8** mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse erreicht werden.

Kristall- und Molekülstruktur von **8b**

Die Verbindung $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (**8b**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 1222.1(4)$, $b = 1245.8(4)$, $c = 970.2(2)$ pm, $\alpha = 96.89(2)^\circ$, $\beta = 70.05(2)^\circ$ und $\gamma = 116.98(2)^\circ$. Die Elementarzelle enthält $Z = 2$ Formeleinheiten, die berechnete Dichte beträgt $1.240 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Alle Atome besetzen die allgemeine Lage 2 mit den in Tab. 6 angegebenen Parametern. Bindungsabstände und -winkel können Tab. 7, die Bezeichnung der Atome Abb. 3 entnommen werden.

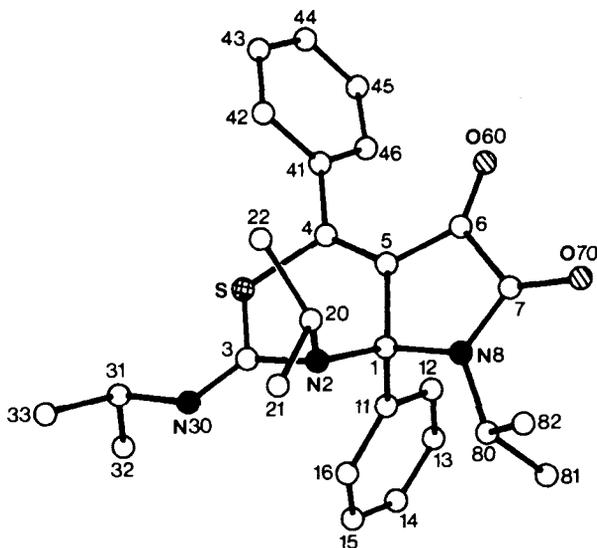


Abb. 3. Stereographische Projektion des Moleküls **8b** mit der Benennung der Atome

In **8b** ist im Gegensatz zu den Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidinen **4**^{6,27} und den Pyrrolo[2,3-*d*]oxazinen **7** der Pyrroldionring nur „fast“ eben. Das Stickstoffatom N8 ist um

10 pm aus der Ausgleichsebene des Pyrroldion-Molekülteils ausgelenkt. Eine Ursache hierfür könnte in der durch den Einbau des voluminöseren S-Atoms bedingten erheblichen Spreizung des 6-Ringes liegen, was auch die Spannung des ankondensierten Pyrroldion-Ringes beeinflussen sollte. **8b** unterscheidet sich sonst von **7a** durch den bereits erwähnten Austausch des endocyclischen Sauerstoffs gegen Schwefel und durch die Substituenten an den Stickstoffatomen. Die vergleichbare Geometrie beider Moleküle wird durch die stereographischen Abbildungen deutlich. Aspekte hinsichtlich der Elektronenverteilung aufgrund der Bindungsabstände sind bei **7a** bereits diskutiert worden, haben aber auch für **8b** ihre Gültigkeit.

Tab. 6. Ortsparameter $\times 10^4$; $U_{ij} \times 10^3$ der anisotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen), Definition s. Tab. 4

| Atom | x | y | z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| S | 3876(1) | 590(1) | 2240(1) | 37(1) | 34(1) | 62(1) | 4(1) | -20(1) | 15(1) |
| C(1) | 2821(2) | 1828(2) | 948(2) | 26(1) | 34(1) | 38(1) | 2(1) | -12(1) | 13(1) |
| N(2) | 3628(2) | 2622(1) | 1839(2) | 27(1) | 33(1) | 35(1) | -1(1) | -11(1) | 15(1) |
| C(3) | 4459(2) | 2214(2) | 2036(2) | 36(2) | 34(1) | 31(1) | 0(1) | -9(1) | 16(1) |
| C(4) | 2248(2) | 6(2) | 2351(2) | 30(2) | 35(1) | 41(1) | 2(1) | -13(1) | 13(1) |
| C(5) | 1857(2) | 617(2) | 1744(2) | 23(2) | 36(1) | 38(1) | 2(1) | -11(1) | 13(1) |
| C(6) | 558(2) | 412(2) | 1867(2) | 39(2) | 39(1) | 42(1) | 1(1) | -14(1) | 16(1) |
| C(7) | 708(2) | 1538(2) | 1149(3) | 35(2) | 44(1) | 47(1) | 1(1) | -16(1) | 17(1) |
| N(8) | 1991(2) | 2320(2) | 763(2) | 28(1) | 38(1) | 45(1) | 6(1) | -14(1) | 14(1) |
| C(11) | 3703(2) | 1698(2) | -567(2) | 35(2) | 36(1) | 36(1) | 3(1) | -12(1) | 18(1) |
| C(12) | 3135(3) | 775(2) | -1431(3) | 49(2) | 44(1) | 47(1) | -4(1) | -21(1) | 20(1) |
| C(13) | 3881(3) | 658(2) | -2829(3) | 83(2) | 58(1) | 45(1) | -12(1) | -27(1) | 38(2) |
| C(14) | 5178(3) | 1439(3) | -3369(3) | 79(2) | 71(2) | 38(1) | 0(1) | -7(1) | 44(2) |
| C(15) | 5738(3) | 2356(2) | -2525(3) | 48(2) | 65(2) | 46(1) | 10(1) | -3(1) | 23(1) |
| C(16) | 4997(3) | 2498(2) | -1132(2) | 40(2) | 46(1) | 39(1) | 4(1) | -11(1) | 16(1) |
| C(20) | 2988(3) | 3120(2) | 3193(3) | 40(2) | 50(1) | 43(1) | -8(1) | -12(1) | 27(1) |
| C(21) | 3874(3) | 4445(3) | 3266(4) | 78(2) | 56(2) | 88(2) | -30(2) | -26(2) | 34(2) |
| C(22) | 2586(3) | 2433(3) | 4615(3) | 79(2) | 94(2) | 39(1) | -4(1) | -10(1) | 57(2) |
| N(30) | 5551(2) | 2945(2) | 2132(2) | 30(1) | 40(1) | 41(1) | -0(1) | -16(1) | 17(1) |
| C(31) | 6388(3) | 2536(2) | 2443(3) | 34(2) | 45(1) | 57(1) | 5(1) | -18(1) | 15(1) |
| C(32) | 7287(3) | 2352(3) | 1015(4) | 58(2) | 101(2) | 87(2) | 14(2) | -5(2) | 56(2) |
| C(33) | 7138(3) | 3470(3) | 3358(4) | 82(3) | 60(2) | 118(3) | -5(2) | -73(2) | 21(2) |
| C(41) | 1428(2) | -1200(2) | 3125(3) | 32(2) | 36(1) | 49(1) | 9(1) | -7(1) | 15(1) |
| C(42) | 1400(3) | -1363(2) | 4535(3) | 50(2) | 60(2) | 56(1) | 12(1) | -14(1) | 27(1) |
| C(43) | 674(3) | -2508(3) | 5218(3) | 57(2) | 84(2) | 72(2) | 40(2) | 1(2) | 39(2) |
| C(44) | 26(3) | -3473(3) | 4488(4) | 53(2) | 56(2) | 112(3) | 42(2) | 3(2) | 26(2) |
| C(45) | 56(3) | -3309(2) | 3097(4) | 47(2) | 37(1) | 105(2) | 7(1) | -12(2) | 12(1) |
| C(46) | 742(3) | -2167(2) | 2412(3) | 41(2) | 40(1) | 60(1) | 2(1) | -10(1) | 16(1) |
| O(60) | -504(2) | -419(2) | 2418(2) | 32(1) | 48(1) | 78(1) | 17(1) | -14(1) | 7(1) |
| O(70) | -166(2) | 1674(2) | 992(2) | 38(1) | 57(1) | 80(1) | 12(1) | -25(1) | 19(1) |
| C(80) | 2567(3) | 3501(2) | -31(3) | 39(2) | 39(1) | 58(1) | 11(1) | -19(1) | 13(1) |
| C(81) | 2529(3) | 3326(3) | -1602(3) | 66(2) | 63(2) | 62(2) | 19(1) | -27(2) | 23(1) |
| C(82) | 1926(3) | 4291(2) | 809(4) | 66(2) | 49(1) | 91(2) | 6(1) | -27(2) | 32(1) |

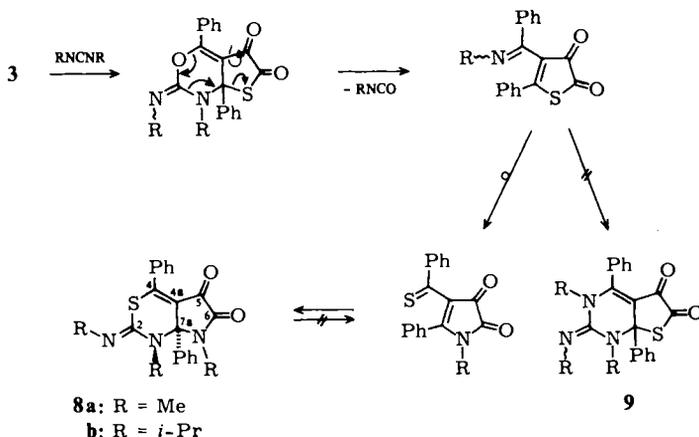
Tab. 7. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen) von **8b**

| Abstände [pm] | | | | | | | |
|---------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|---------------|----------|
| C(1) - N(2) | 148.1(3) | C(4) - C(5) | 133.7(4) | C(12) - C(13) | 138.6(3) | C(41) - C(42) | 139.4(4) |
| - C(5) | 151.9(2) | - C(41) | 148.8(3) | C(13) - C(14) | 137.4(4) | C(41) - C(46) | 138.3(3) |
| - N(8) | 146.6(4) | C(5) - C(6) | 145.2(4) | C(14) - C(15) | 137.6(4) | C(42) - C(43) | 139.2(4) |
| - C(11) | 153.9(3) | C(6) - C(7) | 154.8(4) | C(15) - C(16) | 138.9(3) | C(43) - C(44) | 137.4(5) |
| N(2) - C(3) | 139.6(4) | - O(60) | 121.7(2) | C(20) - C(21) | 151.8(3) | C(44) - C(45) | 137.4(6) |
| - C(20) | 150.5(3) | C(7) - N(8) | 135.9(3) | - C(22) | 152.2(4) | C(45) - C(46) | 139.1(3) |
| C(3) - S | 182.5(2) | - O(70) | 121.5(4) | N(30) - C(31) | 145.4(5) | C(80) - C(81) | 152.7(4) |
| - N(30) | 125.8(3) | N(8) - C(80) | 148.8(3) | C(31) - C(32) | 151.4(4) | - C(82) | 152.3(5) |
| S - C(4) | 174.8(3) | C(11) - C(12) | 139.6(3) | - C(33) | 152.4(4) | | |
| | | C(11) - C(16) | 138.0(3) | | | | |
| Winkel [°] | | | | | | | |
| N(2) - C(1) - C(5) | 111.0(2) | C(5) - C(6) - C(7) | 106.6(2) | N(2) - C(20) - C(21) | 109.2(2) | | |
| N(2) - C(1) - N(8) | 110.8(2) | C(5) - C(6) - O(60) | 131.8(3) | N(2) - C(20) - C(22) | 114.3(3) | | |
| N(2) - C(1) - C(11) | 109.6(2) | C(7) - C(6) - O(60) | 121.6(3) | C(21) - C(20) - C(22) | 111.0(2) | | |
| C(5) - C(1) - N(8) | 103.5(2) | C(6) - C(7) - N(8) | 106.1(3) | C(3) - N(30) - C(31) | 121.6(2) | | |
| C(5) - C(1) - C(11) | 112.3(2) | C(6) - C(7) - O(70) | 125.7(2) | N(30) - C(31) - C(32) | 109.5(3) | | |
| N(8) - C(1) - C(11) | 109.6(2) | N(8) - C(7) - O(70) | 128.1(2) | N(30) - C(31) - C(33) | 108.4(3) | | |
| C(1) - N(2) - C(3) | 113.6(2) | C(1) - N(8) - C(7) | 114.6(2) | C(32) - C(31) - C(33) | 111.8(3) | | |
| C(1) - N(2) - C(20) | 117.9(2) | C(1) - N(8) - C(80) | 120.8(2) | C(4) - C(41) - C(42) | 120.1(2) | | |
| C(3) - N(2) - C(20) | 114.0(2) | C(7) - N(8) - C(80) | 123.7(3) | C(4) - C(41) - C(46) | 119.6(2) | | |
| N(2) - C(3) - S | 117.9(2) | C(1) - C(11) - C(12) | 117.8(2) | C(42) - C(41) - C(46) | 120.3(2) | | |
| N(2) - C(3) - N(30) | 120.9(2) | C(1) - C(11) - C(16) | 122.8(2) | C(41) - C(42) - C(43) | 119.4(2) | | |
| S - C(3) - N(30) | 121.1(2) | C(12) - C(11) - C(16) | 119.3(2) | C(42) - C(43) - C(44) | 120.1(3) | | |
| C(3) - S - C(4) | 103.3(1) | C(11) - C(12) - C(13) | 119.7(2) | C(43) - C(44) - C(45) | 120.4(3) | | |
| S - C(4) - C(5) | 120.5(1) | C(12) - C(13) - C(14) | 120.6(2) | C(44) - C(45) - C(46) | 120.5(3) | | |
| S - C(4) - C(41) | 113.1(2) | C(13) - C(14) - C(15) | 119.8(2) | C(41) - C(46) - C(45) | 119.4(3) | | |
| C(5) - C(4) - C(41) | 126.4(2) | C(14) - C(15) - C(16) | 120.3(2) | N(8) - C(80) - C(81) | 111.1(2) | | |
| C(1) - C(5) - C(4) | 120.4(2) | C(11) - C(16) - C(15) | 120.3(2) | N(8) - C(80) - C(82) | 111.4(2) | | |
| C(1) - C(5) - C(6) | 108.6(2) | | | C(81) - C(80) - C(82) | 112.2(3) | | |
| C(4) - C(5) - C(6) | 130.5(2) | | | | | | |

8 enthält also ein Pyrrolo[2,3-*d*][1,3]thiazin-Gerüst, ein bislang nur selten beschriebener Heterocyclus^{12,28)}. Wegen der Strukturanalogie zum Pyrrolo[2,3-*d*][1,3]oxazin **7** sollte man ein ähnliches Thermolyseverhalten erwarten. **8** ist jedoch gegenüber **7** thermisch stabiler, was sich einerseits in der Schmelzpunktdifferenz von ca. 100 °C zeigt, andererseits sich auch in den vergeblichen Versuchen, durch Erhitzen von **8** eine Cycloversion zum entsprechenden 4-(Thiobenzoyl)pyrroldion zu erzwingen, manifestiert.

Unsere Vorstellungen vom Bildungsweg für **8** aus **3** und dem jeweiligen Carbodiimid sind in Schema 4 vorgestellt: Demnach addiert sich das Carbodiimid in der bereits bekannten Weise an das Heterodien-System in **3**. Die primär gebildete Zwischenstufe sollte in weiterer Folge unter *Grob*-Fragmentierung zu Alkylisocyanat und einem (α -Iminobenzyl)thiophendion, wiederum gebildet nach Lösen der Thiolacton-Gruppierung, Drehung um die C-3 - C-4-Einfachbindung und erneutem Thiophendion-Ringschluß, zerfallen. Über die genaue zeitliche Abfolge dieser Schritte von **3** zum (α -Iminobenzyl)thiophendion kann natürlich keine Aussage gemacht werden. Dessen Isomerisierung im Sinne einer „long-range-Dimroth-Umlagerung“⁶⁾ führt zum 4-(Thiobenzoyl)-2,3-pyrroldion, welches wiederum überschüssiges Carbodiimid zur stabilen Endverbindung **8** an seine S-Heterodien-Gruppierung addieren kann.

Schema 4



b) Bildung von Furo[2,3-*d*]pyrimidinen 10

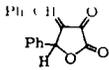
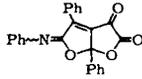
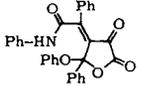
Unter dem Eindruck der beschriebenen Ergebnisse der Umsetzung von Dimethylcarbodiimid mit den Dionen 1–3 und 5 ist es einigermaßen überraschend, daß bei Verwendung anders substituierter Alkylcarbodiimide die Gesamtreaktion mit 1 offensichtlich einen anderen Verlauf nimmt. (Die Dione 2 und 5 reagieren nicht unter den üblichen Bedingungen – Temp. bis 60°C, keine Katalyse, kein Lösungsmittel.) Aus den Umsetzungen von 1 mit Diethyl-, Diisopropyl- und Dibutylcarbodiimid bei 20°C resultieren in allen Fällen die entsprechenden Pyrroldione 2b–d in geringen Ausbeuten ($\approx 10\%$); 2d ist sogar das alleinige Reaktionsprodukt aus 1 und Dibutylcarbodiimid. Die Identifizierung von 2b–d gelingt leicht durch Vergleich mit Literaturpräparaten^{8b,9)}.

Die aus 1 und Diethyl- bzw. Diisopropylcarbodiimid anfallenden gelben Hauptreaktionsprodukte 10 sollten nach der Elementaranalyse sowie den massenspektrometrisch ermittelten Molmassen aus 1 mol 1 und 2 mol Carbodiimid unter Verlust von 1 mol Alkylisocyanat entstanden sein. In den IR-Spektren finden sich Carbonyl-Banden bei 1790, 1700 und 1660 cm^{-1} (vgl. Tab. 8 und 2), die höchsten Banden der Pyrroloxazine 7 in dieser Region liegen hingegen bei 1730, 1690 cm^{-1} , entsprechend dem Pyrroldion-Strukturteil. Die Absorptionen bei 1790 und 1700 cm^{-1} für 10 lassen somit auf die Anwesenheit einer Furan-2,3-dion-Teilstruktur schließen, wie der in Tab. 8 angestellte Vergleich mit einigen Verbindungen, die dieses Strukturelement enthalten, zeigt⁴⁾.

Im ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum von 10b (10a war für die Aufnahme eines NMR-Spektrums zu instabil) zeigt die Lage und Multiplizität des einzigen sp^3 -C-Atoms (C-7a) bei $\delta = 92.8$ (Triplet) – auch im Vergleich mit Literaturdaten^{23a,25)} – das Vorhandensein einer N–C–O-Gruppierung an. Die übrigen Signale der C-Atome des heterocyclischen Molekülgerüsts lassen sich durch Lage und H-C-Fernkopplungen eindeutig zuordnen: Die beiden scharfen Singulets bei $\delta = 171.6$ bzw. 164.4 den Furan-dion-Carbonylen C-5 und -6, das dritte Singulett bei $\delta = 106.5$ dem C-4a sowie das

breite Signal bei $\delta = 159.0$ (Kopplung mit $H-C-N$ -Gruppen) dem C-2 im Pyrimidin-Ringteil. Für unterschiedlich substituierte Guanidine sind Signallagen bei 150.6 bis 159.2 ppm gefunden worden²⁹). Das durch J_{CCCH} -Kopplung (6.5 Hz)^{29,30}) triplettierte Signal bei $\delta = 143.5$ stammt wohl von C-4.

Tab. 8. Wellenzahlen des IR-Absorptionsbereichs 1850–1500 cm^{-1} der Furo[2,3-*d*]pyrimidine **10** sowie einiger Vergleichssubstanzen in KBr

| | | | | | | |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------------------|
| 10a | 1795 (s) | 1700 (s) | 1670 (s) | 1610 (w) | 1585 (m) | 1565 (s) |
| 10b | 1790 (s) | 1700 (s) | 1660 (s) | 1600 (w) | 1585 (s) | 1565 (s) |
|  | 1770 (s) | 1720 (s) | | 1610 (s) | 1590 (m) | 1570 (m) |
|  | 1805 (s) | 1730 (s) | 1687 (m) | 1595 (m) | | 1560 (m) |
|  | 1785 (s) | 1730 (m) | 1705 (m) | 1680 (s) | 1600 (s) | 1560 (m) 1535 (s) |

In den Massenspektren von **10a**, **b** findet man den jeweiligen Molekülpeak in unterschiedlicher Intensität. Während **10a** ($m/e = 403$, 47%) durch eine Vielzahl von Fragmentpeaks charakterisiert ist, die zahlreiche unterschiedliche Zerfallswege signalisieren, ist in **10b** eine plausible Fragmentierung vom intensitätsschwachen Molekülpeak ($m/e = 445$, 4%) ausgehend über CO-Verlust und Abspaltung von Diisopropylcarbodiimid ($m/e = 417$, $M^+ - CO$, 5%; 291, – Diisopropylcarbodiimid, 14%) feststellbar.

Auch Hydrolyse und Thermolyse von **10b** stützen die Konstitution von **10**: Hydrolyse in verd. Salzsäure liefert 1,2,3-Triisopropylguanidin·HCl und Dibenzoylmethan. Vor allem das Entstehen des Guanidins ($C=N$ -Bande bei 1615 cm^{-1} ³¹) läßt auf ein derartiges Strukturelement in **10** rückschließen.

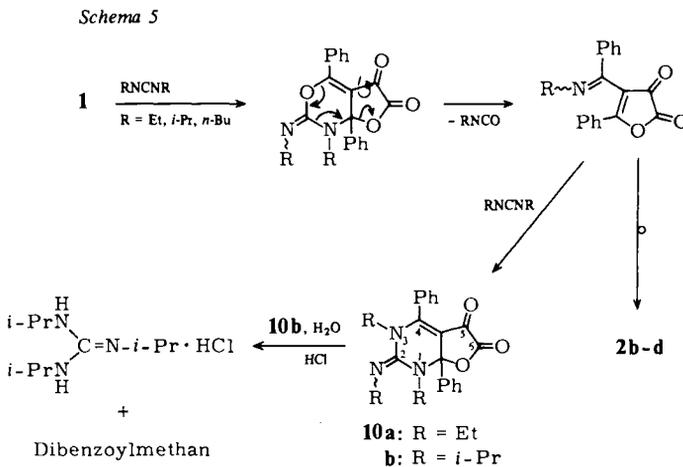
Bei Erhitzen von **10b** auf 150–160°C (oberhalb des Schmelzpunkts) resultiert nach Carbodiimid-Eliminierung letztlich das Pyrrol-2,3-dion **2c**.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß Pyrrolidione **2** selbst mit Alkylcarbodiimiden, mit Ausnahme von Dimethylcarbodiimid, nicht weiterreagieren. Dasselbe gilt auch für die (α -Iminobenzyl)furandione **5**, die lediglich zu **2** isomerisieren (siehe S. 1313). Bei höheren Temperaturen (>60°C) wird der Reaktionsablauf durch zunehmende Polymerisation der Carbodiimide bzw. andersartige Zersetzung der Dione **2** bzw. **5** unübersichtlich.

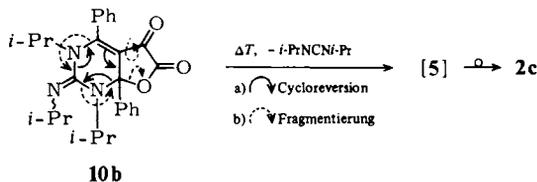
Diskussion der Bildung von **10**

Die Bildung von **10** und **2** aus **1** und den entsprechenden Carbodiimiden (Schema 5) sowie die Thermolyse von **10b** zu **2c** (Schema 6) sind über Reaktionsschritte, die bei

den bisher diskutierten Heterocumulen-Additionen an **1** (Schemata 1 und 3) aufscheinen, gut zu verstehen.



Schema 6



Die Reaktion von 4-Acyl-substituierten heterocyclischen Fünfring-2,3-dionen mit Carbodiimiden eröffnet also einen sehr einfachen Weg zu einer Reihe von mono- und bicyclischen Heterocyclen. Letztere könnten angesichts ihres Molekülgrundgerüsts auch als Hetero-Analoga von Basen des 7-Desazapurin-Typs betrachtet werden. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß z. B. eine Reihe von Verbindungen mit Furo[2,3-*d*]pyrimidin-Grundgerüst (analog **10**) sich einerseits durch herbizide³³⁾, andererseits auch durch antihypertensive³⁴⁾, analgetische³⁵⁾, antiulcerotische³⁶⁾ sowie muskelrelaxierende³⁷⁾ Wirkung auszeichnen. Auch verschieden substituierte Pyrrolo-[2,3-*d*]pyrimidine (analog **4**) wurden als Anti-Tumor-Substanzen von den Arbeitsgruppen *Townsend* und *Robins* beschrieben³⁸⁾.

Die Herstellung von **4**, **5**^{5,6)}, **7**, **8** und **10** ist also denkbar einfach: Mischen von Dion und Carbodiimid bei 20–60°C, nach kurzer Zeit Isolierung der Endprodukte ohne aufwendige Reinigung. Überraschend ist hierbei, daß diese Umsetzungen meist unter recht komplizierten Umlagerungen ablaufen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Sterk*, Institut für Organische Chemie, Universität Graz, für die Aufnahme und Diskussion der ¹³C-NMR-Spektren; für die Aufnahme des ¹³C-NMR-Spektrums von **5a** sind wir Herrn Dr. *V. Formacek*, Bruker AG, zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer Mod 1106. – IR-Spektren: Perkin Elmer Modell 298. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360 (TMS interner Standard). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian XL 200 (TMS interner Standard); **4a** mit einem Gerät Bruker WM 250. – Massenspektren: Varian MAT 111. – Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert.

Darstellung der Carbodiimide

a) *Isopropylphenylcarbodiimid*: Zu einer Lösung von 4.8 g (25 mmol) *N*-Isopropyl-*N'*-phenylthioharnstoff in 50 ml trockenem Benzol gibt man ein inniges Gemenge von 10.5 g gelbem HgO und 4.0 g fein zerriebenem CaCl_2 . Nach 1 h bei 70–80°C wird mit Eiswasser abgekühlt und der Niederschlag rasch abgesaugt. Das Filtrat engt man im Rotavapor ein und destilliert das zurückbleibende Öl i. Vak., Sdp. 109–110°C/11 Torr (Lit.¹³) 112°C/14 Torr). Ausb. 3.1 g (77%).

b) *Isopropyl(4-methylphenyl)carbodiimid*: Wie unter a) erhält man aus 5.2 g *N*-Isopropyl-*N'*-(4-methylphenyl)thioharnstoff 3.25 g (75%) des Carbodiimids vom Sdp. 125°C/11 Torr. – IR (Film): 2125 cm^{-1} (N=C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.35 (d; 6H, CH_3), 2.35 (s; 3H, Ar- CH_3), 3.82 (sept; 1H, CH), 7.07 (s; 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (174.3) Ber. C 75.86 H 8.05 N 16.09 Gef. C 75.99 H 8.13 N 16.40

Nach der hier beschriebenen Darstellungsmethode konnte gegenüber Lit.¹³ eine Verdoppelung der Ausb. erzielt werden. Die Carbodiimide sind bei 20°C nur wenige Tage haltbar, im Kühlschrank jedoch monatelang.

c) *Dimethylcarbodiimid (Rohprodukt)*^{21,22}: 1.5 g trockener *N,N'*-Dimethylthioharnstoff wird mit 5.0 g gelbem HgO (1 h bei 80°C aktiviert) und 2.0 g fein zerriebenem CaCl_2 in 15 ml trockenem Dichlormethan 1 h entschweifelt. Nach Filtrieren destilliert man das Lösungsmittel langsam bei 50–55°C Badtemp. unter Normaldruck ab. Das dabei zurückbleibende rohe Carbodiimid (1.1 g) wurde direkt eingesetzt.

d) *Diethylcarbodiimid*²⁰: Man erhitzt 6.0 g (45 mmol) *N,N'*-Diethylthioharnstoff mit 15 g gelbem HgO und 6.0 g gepulvertem CaCl_2 in 50 ml trockenem Dichlormethan 90 min zum Sieden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter Normaldruck wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Sdp. 38°C/30 Torr; Ausb. 2.0 g (45%).

5-Phenyl-4-[α -(phenylimino)benzyl]-2,3-furandion (5a): 1.1 g (4.0 mmol) 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion (**1**) werden mit 10–12 mmol Isopropylphenylcarbodiimid 2–3 h unter gelegentlichem Umschütteln zur Reaktion gebracht, bis sich das zunächst entstehende rote Öl in einen Kristallbrei verwandelt hat. Nach Auswaschen mit trockenem Ether resultieren 0.64 g (45%) tiefgelbe Kristalle, die aus trockenem Cyclohexan umkristallisiert werden. Schmp. 121–123°C (Zers.). – IR (KBr): 1820, 1710 (C=O), 1625, 1585, 1565 (C=N, C=C) cm^{-1} .

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (353.4) Ber. C 78.17 H 4.29 N 3.96 Gef. C 77.96 H 4.20 N 4.05

4-[4-(4-Methylphenylimino)benzyl]-5-phenyl-2,3-furandion (5b)

a) Wie bei **5a** aus 1.11 g (4.0 mmol) **1** und 10–12 mmol Isopropyl(4-methylphenyl)carbodiimid. Ausb. 0.66 g (45%) gelbe Kristalle vom Schmp. 132–133°C (Cyclohexan). – IR (KBr): 1835, 1715 (C=O), 1620, 1590, 1565 (C=N, C=C) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.20 (s; 3H, CH_3), 6.35–8.1 (m; Aromaten-H, 14H). – MS (80 eV): m/e = 367 (36%, M^+), 339 (54, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 310 (61), 194 (61, $\text{PhC}\equiv\overset{\ominus}{\text{N}}\text{Tol}$), 180 (49), 105 (100, $\text{PhC}=\text{O}$), 77 (82, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ siehe Tab. 1.

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (367.4) Ber. C 78.45 H 4.67 N 3.81 Gef. C 78.47 H 4.76 N 3.62

b) 0.28 g (1.0 mmol) **1** und 0.66 g (3.0 mmol) frisch hergestelltes Bis(4-methylphenyl)carbodiimid läßt man 30 min bei 60°C reagieren. Dabei entsteht eine gelborangefarbene Kristallmasse, die mit trockenem Ether sorgfältig ausgewaschen wird. Ausb. 0.31 g (84%).

3-Benzoyl-2-phenyl-4(1H)-chinolinon (6a): 0.35 g (1.0 mmol) **5a** werden rasch auf 140°C bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Nach dem Erkalten reibt man die Schmelze mit Ether an und kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. 0.21 g (65%), Schmp. 280°C (Lit.^{8c} 280°C).

3-Benzoyl-6-methyl-2-phenyl-4(1H)-chinolinon (6b): Wie vorstehend entstehen aus 0.37 g (1.0 mmol) **5b** 0.25 g (76%) **6b**, die aus Eisessig gereinigt werden. Schmp. 294–295°C (Lit.^{8c} 295°C).

1,2,7,7a-Tetrahydro-1,7-dimethyl-2-(methylimino)-4,7a-diphenylpyrrolo[2,3-d][1,3]oxazin-5,6-dion (7a)

a) Beim Zusammengeben von 1.1 g rohem Dimethylcarbodiimid und 0.56 g (2.0 mmol) **1** erfolgt unter heftiger Methylisocyanat-Entwicklung die Umsetzung bei 20°C innerhalb weniger s. Nach einigen min wird mit 5 ml trockenem Ether verdünnt, wodurch 0.36 g (51%) analysenreines **7a** kristallisieren. Umwandlungspunkt (in **2a**) 70–80°C. – IR (KBr): 1730, 1690 (C=O), 1605 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.95 (s; 3H), 3.22 (s; 3H), 3.30 (s; 3H), 7.0–8.2 (m; 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR siehe Tab. 3. – MS (80 eV): *m/e* = 291 (24%, M⁺ – CH₃NCNCH₃), 262 (14), 234 (17), 118 (19), 105 (17), 77 (25), 70 (100, CH₃NCNCH₃⁺).

C₂₁H₁₉N₃O₃ (361.4) Ber. C 69.78 H 5.31 N 11.63 Gef. C 69.94 H 5.31 N 11.47

b) Beim Versetzen von 0.29 g (1.0 mmol) **2a** mit 0.55 g rohem Dimethylcarbodiimid erfolgt sofort Farbaufhellung von orange nach hellgelb. Nach 3–5 min kristallisieren durch Zusatz von 3 ml trockenem Ether 0.24 g (67%) **7a**.

7-Butyl-1,2,7,7a-tetrahydro-1-methyl-2-(methylimino)-4,7a-diphenylpyrrolo[2,3-d][1,3]oxazin-5,6-dion (7b): Wie bei **7a** erhält man aus 0.16 g (0.50 mmol) **2d** und 0.30 g Dimethylcarbodiimid 0.15 g (75%) gelbe Kristalle. Umwandlungspunkt 85–90°C. – IR siehe Tab. 2.

C₂₄H₂₅N₃O₃ (403.5) Ber. N 10.42 Gef. N 10.19

Die C,H-Werte für **7b**, **c** liegen durch deren leichte Carbodiimid-Eliminierung etwas außerhalb der Fehlergrenzen (0.5–1%).

1,2,7,7a-Tetrahydro-1-methyl-2-(methylimino)-4,7,7a-triphenylpyrrolo[2,3-d][1,3]oxazin-5,6-dion (7c)

a) Analog zu **7a** reagieren 0.35 g (1.0 mmol) **2e** mit 0.55 g rohem Dimethylcarbodiimid zu 0.30 g (71%) gelben Kristallen, Schmp. 118–120°C (Zers.). – IR: Tab. 2.

C₂₆H₂₁N₃O₃ (423.5) Ber. N 9.92 Gef. N 10.03

b) 0.35 g (1.0 mmol) **5a** lösen sich in 0.55 g rohem Dimethylcarbodiimid unter leichtem Umschütteln bei 20°C. Nach ca. 5 min verdünnt man mit 5 ml trockenem Ether, wobei 0.25 g (59%) **7c** anfallen.

1,2,7,7a-Tetrahydro-1-methyl-2-(methylimino)-7-(4-methylphenyl)-4,7a-diphenylpyrrolo[2,3-d][1,3]oxazin-5,6-dion (7d)

a) Aus 0.37 g (1.0 mmol) **2f** und 0.65 g rohem Dimethylcarbodiimid wie bei **7a**. Ausb. 0.35 g (80%), Schmp. 112–115°C (Zers.). – IR: Tab. 2. – MS (80 eV): *m/e* = 367 (10%, M⁺ – CH₃NCNCH₃), 339 (9, – CO), 310 (13), 149 (22), 105 (17), 70 (100, CH₃NCNCH₃⁺).

C₂₇H₂₃N₃O₃ (437.5) Ber. C 74.11 H 5.31 N 9.61 Gef. C 73.85 H 5.22 N 9.51

b) 0.37 g (1.0 mmol) **5b** werden mit 0.65 g rohem Dimethylcarbodiimid bis zur homogenen Lösung bei 20°C geschüttelt. Nach ca. 5 min verdünnt man mit 5 ml trockenem Ether, wonach durch Anreiben 0.20 g (46%) **7d** kristallisieren.

Thermolyse von 7a zu 2a: Nach 2 min Erhitzen von 0.36 g (1.0 mmol) **7a** in 5 ml siedendem trockenem Xylol kristallisiert **2a** beim Abkühlen aus. Nach Waschen mit trockenem Ether Schmp. 201 °C (Lit. ^{8b}) 199 °C); Ausb. 0.18 g (62 %).

1,2,7,7a-Tetrahydro-1,7-dimethyl-2-(methylimino)-4,7a-diphenylpyrrolo[2,3-d][1,3]thiazin-5,6-dion (8a): 0.59 g (2.0 mmol) **3** werden mit einem Überschuß an rohem Dimethylcarbodiimid (1.1 g) versetzt. Nach einigen min reibt man das dunkelgrüne Öl mit 10 ml trockenem Ether durch und wäscht den so gebildeten Niederschlag rasch mit 4 ml trockenem Ethanol. Aus Xylol kristallisieren 0.37 g (49 %) gelborangefarbene Plättchen vom Schmp. 215–217 °C (Zers.). – IR- und ¹³C-NMR-Spektren: Tab. 2 und 3. – MS (80 eV): *m/e* = 377 (29%, M⁺), 307 (100, M⁺ – CH₃NCNCH₃), 250 (77), 118 (61, PhC≡N⁶CH₃), 77 (49 %).

C₂₁H₁₉N₃O₂S (377.5) Ber. C 66.84 H 5.04 N 11.14 S 8.49
Gef. C 67.03 H 4.97 N 11.05 S 8.29

1,2,7,7a-Tetrahydro-1,7-diisopropyl-2-(isopropylimino)-4,7a-diphenylpyrrolo[2,3-d][1,3]thiazin-5,6-dion (8b): 0.59 g (2.0 mmol) **3** läßt man 48 h bei 60 °C mit 2 ml Diisopropylcarbodiimid reagieren. Die hierbei gebildete Kristallmasse wird mit trockenem Ether gewaschen, Ausb. 0.60 g (65 %) prächtige gelbe Kristalle, Schmp. 162–163 °C (Zers.). – IR- und ¹³C-NMR-Spektren: Tab. 2 und 3. – MS (80 eV): *m/e* = 461 (6%, M⁺), 335 (100, M⁺ – Diisopropylcarbodiimid), 292 (13), 278 (19), 264 (26), 121 (36, PhC=S).

C₂₇H₃₁N₃O₂S (461.7) Ber. C 70.28 H 6.72 N 9.11 S 6.94
Gef. C 70.57 H 7.03 N 8.99 S 6.70

1,3-Diethyl-2-(ethylimino)-1,2,3,7a-tetrahydro-4,7a-diphenylfuro[2,3-d]pyrimidin-5,6-dion (10a): Man vermischt 0.56 g (2.0 mmol) **1** mit 0.98 g (10 mmol) Diethylcarbodiimid unter Eiskühlung. Nach 4 h wird das gebildete rote Öl mit 10 ml trockenem Ether verdünnt. Über Nacht kristallisieren 0.070 g (11 %) *4-Benzoyl-1-ethyl-5-phenyl-1H-pyrrol-2,3-dion (2b)* vom Schmp. 194 °C (Lit. ^{8b}) 195 °C) als orangefarbene Nadeln aus. Aus der etherischen Mutterlauge fällt **10a** nach einiger Zeit als feinkristalliner, zitronengelber Niederschlag an. Ausb. 0.28 g (31 %), Schmp. 123 °C (Cyclohexan). – Kristallisieren **10a** und **2b** gemeinsam, so erhitzt man das Gemisch in Cyclohexan, wobei **2b** ungelöst bleibt. – IR: Tab. 8. – MS (80 eV): *m/e* = 403 (47%, M⁺), 374 (19, M⁺ – C₂H₅), 359 (11, M⁺ – CO₂), 332 (15), 318 (11), 307 (70), 302 (94), 276 (45), 248 (49), 229 (100), 105 (85).

C₂₄H₂₅N₃O₃ (403.5) Ber. C 71.43 H 6.26 N 10.42 Gef. C 71.70 H 6.27 N 10.40

1,2,3,7a-Tetrahydro-1,3-diisopropyl-2-(isopropylimino)-4,7a-diphenylfuro[2,3-d]pyrimidin-5,6-dion (10b): Man löst 1.39 g (5.0 mmol) **1** in 6.3 g (50 mmol) Diisopropylcarbodiimid durch oftmaliges Umschütteln. Nach 16 h wird mit 10 ml trockenem Ether versetzt, worauf sich nach einiger Zeit eine gelbe Kristallmasse abscheidet, die mit trockenem Ether gewaschen wird. Umkristallisation aus trockenem Ethanol ergab 1.40 g (63 %) große gelbe Kristalle vom Schmp. 142 °C (Zers.). – IR: Tab. 8. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.4–1.6 (breites m; 18H, CH₃), 3.15 (sept; 1H, CH), 4.05 (breites m; 2H, CH), 7.1–7.8 (m; 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.3, 20.8, 21.2, 23.4, 24.3, 26.0 (CH₃), 48.4, 50.5, 54.6 (CH), 92.8 (C-7a), 106.5 (C-4a), 139.7, 143.5 (quart. Aromaten-C), 159.0 (C-2), 164.4 (C-6), 171.6 (C-5). – MS (80 eV): *m/e* = 445 (4%, M⁺), 417 (5, M⁺ – CO), 291 (14, – Diisopropylcarbodiimid), 263 (12, – CO), 158 (27), 105 (51), 77 (48), 69 (100).

C₂₇H₃₁N₃O₃ (445.6) Ber. C 72.77 H 7.03 N 9.43 Gef. C 73.01 H 7.17 N 9.45

Aus der etherischen Mutterlauge scheidet sich nach einigen d orangefarbenes Pyrroldion **2c** ab. Ausb. 0.15 g (10%), Schmp. 192 °C (Lit. ⁶) 192 °C).

4-Benzoyl-1-butyl-5-phenyl-1H-pyrrol-2,3-dion (2d): 0.28 g (1.0 mmol) **1** werden mit 0.76 g (5.0 mmol) Dibutylcarbodiimid 20 h bei 20°C umgesetzt. Danach haben sich aus dem angefallenen roten Öl 0.065 g (20%) rote Nadeln abgeschieden, die mit trockenem Ether ausgewaschen werden. Schmp. 144°C (Lit.^{8c}) 144°C).

Thermolyse von 10b zu 2c: Beim Erhitzen von 0.45 g (1.0 mmol) **10b** in einem auf 150–160°C vorgeheizten Bad (15 min) bildet sich eine dunkelrote Schmelze, die während des Abkühlens durchkristallisiert. Nach Durchreiben mit 5 ml trockenem Ether wird der Rückstand aus CCl₄ umkristallisiert. Ausb. 0.18 g (50%) orangerote Nadeln vom Schmp. 190–192°C (Lit.⁶) 192°C).

Hydrolyse von 10b zu N,N',N''-Triisopropylguanidin-hydrochlorid: Man erhitzt 1.11 g (2.5 mmol) **10b** 15 min in 25 ml siedender 1 N HCl. Die abgekühlte Lösung wird zweimal mit je 30 ml Ether extrahiert und darauf die wäßrige Phase i. Vak. eingedampft. Das resultierende Öl wird mit wenig Benzol versetzt und im Rotavapor zur Trockene gebracht. Nach Durchrühren des wachsartigen Rückstands mit 10 ml Ether und Lösen in möglichst wenig Isopropylalkohol fällt N,N',N''-Triisopropylguanidin·HCl nach Ether-Zusatz als feinkristalliner, farbloser Niederschlag aus. Ausb. 0.38 g (68%), Schmp. 290–292°C (Zers.). – IR (KBr): 3090–3240 (NH, assoz.), 2870–2970 (CH), 1615 cm⁻¹ (C=N).

C₁₀H₂₄ClN₃ (221.8) Ber. C 54.18 H 10.48 Cl 16.03 N 18.96
Gef. C 53.91 H 10.72 Cl 16.22 N 18.73

In den Ether-Extrakten ist *Dibenzoylmethan* durch seinen R_F-Wert im Dünnschichtchromogramm eindeutig nachweisbar.

Röntgenstrukturbestimmung von 7a*): Von einem gelben transparenten Kristall in der Form eines monoklinen Prismas mit den Abmessungen 0.8 × 0.3 × 0.16 mm wurden auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer die Gitterkonstanten und die Orientierungsmatrix bestimmt sowie die Beugungsintensitäten gemessen (Mo-K_α-Strahlung, ω-Abtastung, 1° breit; 2θ ≤ 55°; 2113 unabhängige Reflexe hkl, davon 2095 hkl mit F > 3σ(F), die zur Parameterbestimmung verwendet wurden). Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL auf einem Rechner Eclipse S/250. Durch Direkte Methoden wurden die Vorzeichen von 200 Strukturfaktoren festgelegt. Sie ergaben den größten Teil des CNO-Molekülgerüsts. Die Verfeinerung der Atomparameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab bei anisotroper Beschreibung aller Nichtwasserstoff-Atome abschließend R = 0.043. Dabei waren die Positionen der Wasserstoffatome geometrisch berechnet und mit konstantem U bei den Verfeinerungen berücksichtigt worden.

Röntgenstrukturbestimmung von 8b*): Von einem gelben, transparenten, holodrischen Kristall mit den Abmessungen 0.38 × 0.33 × 0.30 mm wurden auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer die Gitterkonstanten und die Orientierungsmatrix bestimmt. Messung der Intensitäten: ω-scan, Mo-K_α, 1° Scanbreite, 2θ_{max} = 55°. Von 3944 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 3320 mit F > 3σ(F) beobachtet. Die Auswertung erfolgte wie vorstehend. Durch Direkte Methoden ließen sich die Vorzeichen von 200 Strukturfaktoren und damit der größte Teil der Atompositionen des Moleküls festlegen. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab bei anisotroper Beschreibung R = 0.042 (H-Atome isotrop). Die Positionen aller H-Atome wurde geometrisch berechnet und mit konstantem U bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50436, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) XXII. Mittel.: *G. Kollenz*, *Monatsh. Chem.* **109**, 249 (1978).
- 2) *Y. Tsuda*, *Y. Horiguchi* und *T. Sano*, *Heterocycles* **4**, 1237 und 1355 (1976).
- 3) *G. Kollenz*, *W. Ott*, *E. Ziegler*, *K. Peters*, *H. G. von Schnering* und *H. Quast*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1801.
- 4) *G. Kollenz*, *W. Ott*, *E. Ziegler*, *K. Peters*, *H. G. von Schnering*, *V. Formacek* und *H. Quast*, *Liebigs Ann. Chem.*, in Vorbereitung.
- 5) *G. Kollenz*, *E. Ziegler*, *H. Igel* und *Ch. Labes*, *Chem. Ber.* **109**, 2503 (1976).
- 6) *G. Kollenz*, *G. Penn*, *G. Dolenz*, *Y. Akcamur*, *K. Peters*, *E.-M. Peters* und *H. G. von Schnering*, *Chem. Ber.* **117**, 1299 (1984), vorstehend.
- 7) *E. Ziegler*, *M. Eder*, *C. Belegriatis* und *E. Prewedourakis*, *Monatsh. Chem.* **98**, 2249 (1967).
- 8) 8a) *W. Ott*, *G. Kollenz* und *E. Ziegler*, *Synthesis* **1975**, 433. – 8b) *W. Ott*, *Synthesis* **1976**, 478. – 8c) *G. Kollenz*, *H. Igel* und *E. Ziegler*, *Monatsh. Chem.* **103**, 450 (1972).
- 9) *W. Ott*, *G. Kollenz* und *E. Ziegler*, *Synthesis* **1976**, 546.
- 10) 10a) *A. Williams* und *I. T. Ibrahim*, *Chem. Rev.* **1981**, 589 ff. – 10b) *G. Desimoni* und *G. Tacconi*, *Chem. Rev.* **1975**, 651 ff.
- 11) *H. Ulrich*, *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, Chap. VI, S. 254, Academic Press, New York-London 1967.
- 12) *R. Gompper*, *Angew. Chem.* **81**, 348 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 312 (1969).
- 13) *I. G. Hinton* und *R. F. Webb*, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5051.
- 14) 14a) *S. Hünig*, *H. Lehmann* und *G. Grimmer*, *Liebigs Ann. Chem.* **579**, 77 (1953). – 14b) *F. Zetzsche*, *E. Luescher* und *H. E. Meyer*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 1088 (1938).
- 15) *N. Inamoto*, *K. Kushida*, *S. Masuda*, *H. Ohta*, *S. Satho*, *Y. Tamura*, *K. Tokomaru*, *K. Tori* und *M. Yoshida*, *Tetrahedron Lett.* **41**, 3617 (1974).
- 16) Privatmitteil. *C. Wentrup* (*H. W. Winter*, Dissertation, S. 76, Univ. Marburg 1980).
- 17) 17a) *M. F. Grundon*, *N. J. McCorkindale* und *H. H. Rodgner*, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4284. – 17b) *N. J. McCorkindale*, *Tetrahedron* **14**, 223 (1961).
- 18) *C. Kan-Fan*, *B. C. Das*, *P. Boiteau* und *P. Potier*, *Phytochemistry* **9**, 1283 (1970).
- 19) *E. Schmidt*, *F. Hitzler* und *E. Lahde*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 1933 (1938).
- 20) *R. A. Zingaro*, *F. C. Bennett jr.* und *G. W. Hamar*, *J. Org. Chem.* **18**, 292 (1953).
- 21) *H. Lecher* und *K. Köberle*, *Liebigs Ann. Chem.* **445**, 54 (1925).
- 22) *G. Rappi* und *G. Sbrana*, *Chem. Commun.* **1968**, 128.
- 23) 23a) *A. R. Katritzky*, *V. J. Baker* und *F. M. S. Brito-Palma*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 1739. – 23b) *A. R. Katritzky*, *V. J. Baker*, *F. M. S. Brito-Palma* und *I. J. Ferguson*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 1746.
- 24) *Z. Bende*, *J. Bitter*, *L. Töke*, *L. Weber*, *G. Toth* und *F. Janke*, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 2146.
- 25) 25a) *V. Jäger* und *V. Buß*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 101. – 25b) *V. Jäger*, *V. Buß* und *W. Schwab*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 122.
- 26) *G. L'abbe*, *G. Verhelst*, *S. Toppet*, *G. S. D. King* und *J. Briers*, *J. Org. Chem.* **41**, 3403 (1976).
- 27) *G. Kollenz* und *K. Peters*, *Chem. Ber.* **114**, 1206 (1981).
- 28) *T. D. Duffly* und *D. G. Wibberley*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1921.
- 29) *D. Leibfritz*, *Chem. Ber.* **108**, 3014 (1975).
- 30) 30a) *F. J. Weigert* und *J. D. Roberts*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2967 (1967). – 30b) *H. Günther*, *H. Schmickler* und *G. Jikeli*, *J. Magn. Reson.* **11**, 344 (1973).
- 31) *H. Quast* und *E. Schmitt*, *Chem. Ber.* **103**, 1234 (1970).
- 32) *C. A. Grob* und *P. W. Schiess*, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 1 (1967).
- 33) *Dupont de Nemaas und Co.* (Erf. *W. T. Zimmermann*), *Eur. Pat. Appl. EP 46677* (3. März 1982) [*Chem. Abstr.* **96**, 217874 (1982)].
- 34) *Sankyo Co, Ltd.*, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho 8168 682* (9. Juni 1981) [*Chem. Abstr.* **95**, 132950 (1981)].
- 35) *C. Fauran*, *G. Bourgerly*, *G. Raynaud* und *N. Dorme*, *Ger. Offen.* 2446593 (3. Apr. 1975) [*Chem. Abstr.* **83**, 97351 (1975)].
- 36) *S. Furukawa*, *M. Takada* und *R. N. Castle*, *J. Heterocycl. Chem.* **18**, 581 (1981).
- 37) *Pfizer, Chas und Co, Inc.* (Erf. *H. J. E. Hess* und *T. H. Cronin*), *Ger. Offen.* 1817146 (27. November 1969) [*Chem. Abstr.* **72**, 31834 (1970)].
- 38) *G. H. Milne* und *L. B. Townsend*, *J. Heterocycl. Chem.* **13**, 745 (1976), dort weitere Literaturhinweise.