

Heterocyclische β -Enaminoester, 40¹⁾

Über Dimerisierungs- und Trimerisierungsprodukte aus 2-Amino-3-cyan-4,5-dihydrofuranen in Formamid. Röntgenstrukturanalyse eines 4,4-Bis(furo[2,3-*d*]pyrimidin-2-yl)-2-butanols

Heinrich Wamhoff*^a, Heinz-Albrecht Thiemi^{a,2)}, Heinrich Puff^b und Edmund Friedrichs^b

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a und Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn^b, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 13. März 1985

Die 2-Amino-3-cyan-4,5-dihydrofurane **1a–c** dimerisieren beim Erhitzen in Formamid zu den 2-(Furan-3-yliden)furo[2,3-*d*]pyrimidinen **3a–c**; daneben findet eine neuartige Trimerisierung zu 4,4-Bis(furo[2,3-*d*]pyrimidin-2-yl)-2-butanolen **4b–e** statt. Die Konstitution von **4d** wird durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

Heterocyclic β -Enamino Esters, 40¹⁾

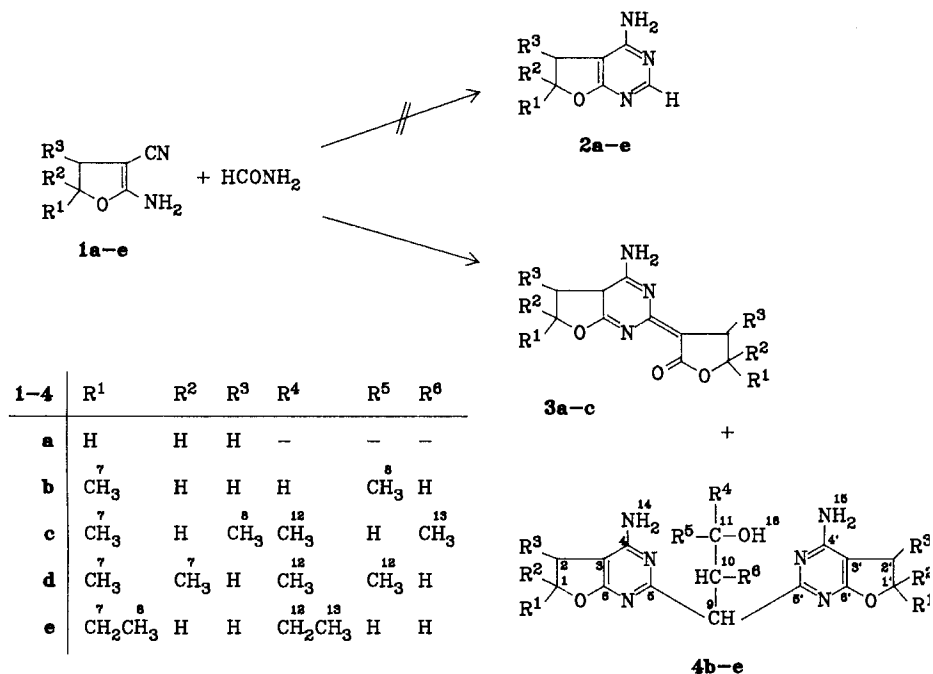
About Dimerizates and Trimerizates of 2-Amino-3-cyano-4,5-dihydrofurans in Formamide. X-ray Analysis of a 4,4-Bis(furo[2,3-*d*]pyrimidin-2-yl)-2-butanol

Upon heating in formamide the 2-amino-3-cyano-4,5-dihydrofurans **1a–c** undergo dimerization reaction to 2-(furan-3-ylidene)furo[2,3-*d*]pyrimidines **3a–c**; additionally, a novel trimerization reaction to the 4,4-bis(furo[2,3-*d*]pyrimidin-2-yl)-2-butanols **4b–e** is observed. The structure of **4d** is established by X-ray diffraction.

Kürzlich haben wir über vergleichende Untersuchungen an heterocyclischen β -Enaminonitrilen berichtet³⁾, die sich in einigen Punkten von den vielseitig einsetzbaren heterocyclischen β -Enaminoestern^{4,5)} unterscheiden.

So reagieren heterocyclische β -Enaminoester glatt mit Formamid, via intermediäre 2-Formamidino-Derivate, zu heterokondensierten 4-Oxopyrimidinen⁶⁾; diese Heterocyclisierungsmethode hat eine breite Anwendung auf partiell gesättigte und aromatische Enaminoester gefunden^{5,7)}, desgleichen auf carbocyclische und heterocyclische, sowie heteroaromatische β -Enminonitrile⁸⁾.

Überraschenderweise entstehen beim Erhitzen der 2-Amino-3-cyan-4,5-dihydrofurane **1a–e** mit Formamid nicht die erwarteten Furo[2,3-*d*]pyrimidine **2a–e**, sondern Gemische von Dimerisierungs- (**3a–c**) und Trimerisierungsprodukten (**4b–e**).



Die Produktverteilung ist am Beispiel von **1b** in verschiedenen Solventien untersucht worden. Lösungsmittel mit großer Dielektrizitätskonstante (ϵ) begünstigen die Di- und Trimerisierung und steigern die Ausbeuten an **3b** und **4b** (siehe Tab. 1).

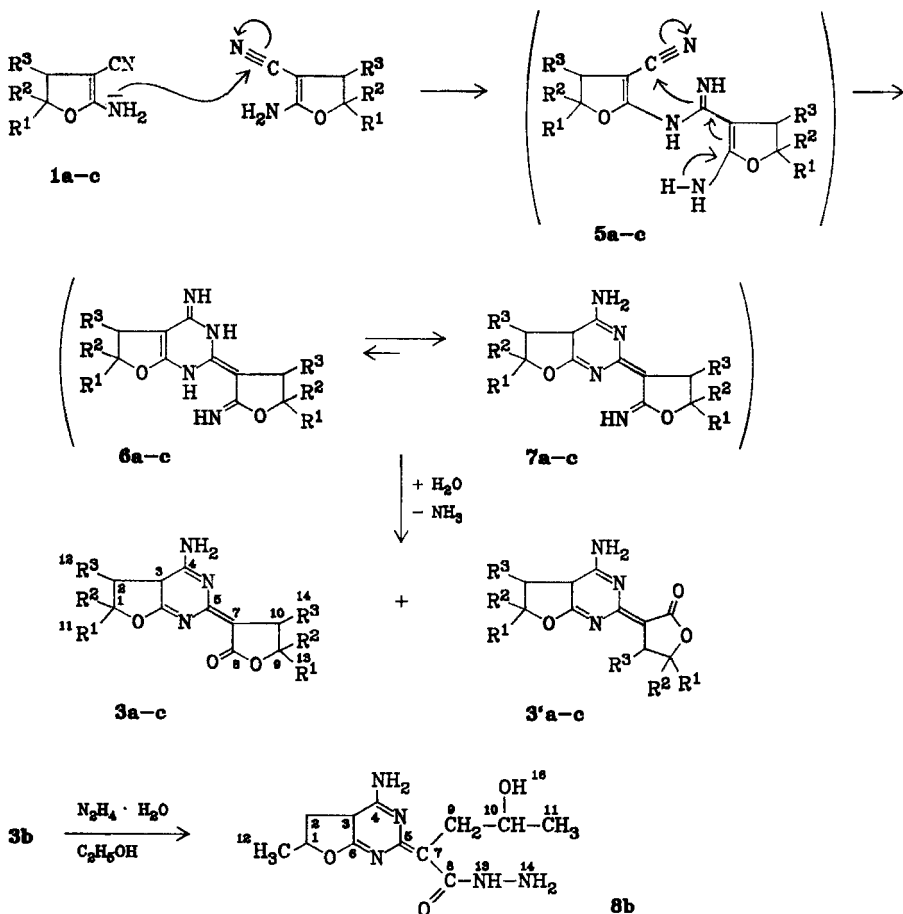
Tab. 1. Ausbeuten an **3b** und **4b** bei Reaktion von **1b** in verschiedenen Solventien bei 100 °C

1b in g (mmol)	ml	Solvens	Reaktionsdauer [h]	Ausb. 3b in g (%)	Ausb. 4b in g (%)	ϵ
16 (129.0)	13	Formamid	116	2.88 (18)	2.83 (17.7)	111.0
20 (161.0)	15	Formamid	45	2.79 (14)	2.22 (11.1)	111.0
4 (32.0)	2.6	<i>N</i> -Methylformamid	72	0.518 (13)	0.384 (9.6)	182.4
4 (32.0)	2.6	DMSO	95	0.134 (3.4)	0.047 (1.2)	46.7
4 (32.0)	2.6	DMF	95	0.163 (4)	0.029 (0.7)	36.7

I. Dimerisierungsprodukte

1a-c dimerisieren bei Erhitzen in Formamid in befriedigenden Ausbeuten zu den 2-(Furan-3-yliden)furo[2,3-*d*]pyrimidinen **3a-c**. Nach paarweisem Angriff

der 2-Aminogruppe an der Nitrilfunktion des zweiten Moleküls (\rightarrow **5a-c**) schließt die intermediäre Imingruppe mit der Nitrilfunktion im Ring 1 zu den tautomeren Furo[2,3-*d*]pyrimidinen **6a-c** \rightleftharpoons **7a-c**. Die Iminolactongruppe ist leicht hydrolysierbar und liefert die isomeren Lactone **3a-c** und **3'a-c**.

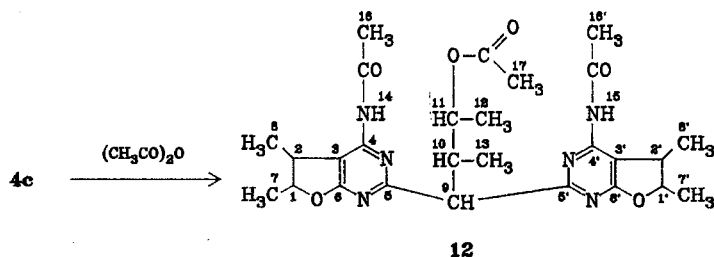
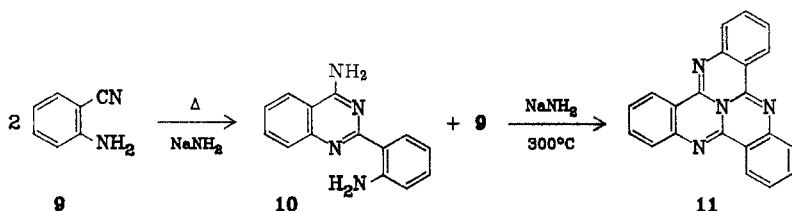


Die Lage der Lacton-CO-Gruppe im IR-Spektrum ($1730-1750\text{ cm}^{-1}$)⁹⁾ von **3a-c**/**3'a-c** weist auf das Vorliegen eines α,β -ungesättigten Carbonylsystems hin. Im 1H -NMR-Spektrum spalten die Methylgruppen am Lactonring von **3b**/**3'b** nach Zusatz des Verschiebungsreagenzes $Eu(fod)_3$ ¹⁰⁾ in Acetonitril (2.6 mg $Eu(fod)_3$ /6 mg **3b**/**3'b**) in zwei separate Dubletts bei $\delta = 1.56$ und 1.58 (6- CH_3 ; 1.50 ppm) auf, was mit dem Vorliegen eines Gemisches von *Z*- und *E*-Isomeren **3b**/**3'b** (Verhältnis etwa 35:65) in Einklang ist. Hydrazinolyse spaltet den Lactonring in **3b** zum Hydrazid **8b**. Im übrigen stimmen die spektroskopischen Daten von **3a-c**/**3'a-c** und **8b** gut mit den schon früher für Furo[2,3-*d*]pyrimidine³⁾ gefundenen Werten überein (siehe Tab. 3 und 4).

Dimerisierungen dieser Art sind für einige aromatische und heteroaromatische Enaminonitrile bekannt, allerdings in Gegenwart starker Basen und unter Anwendung energischer Reaktionsbedingungen¹¹.

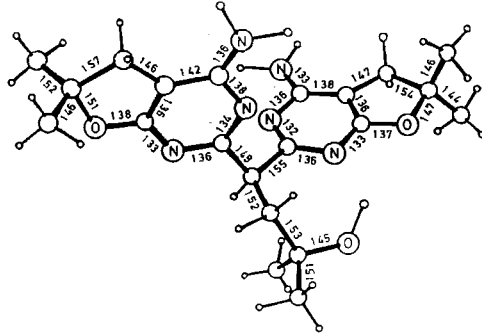
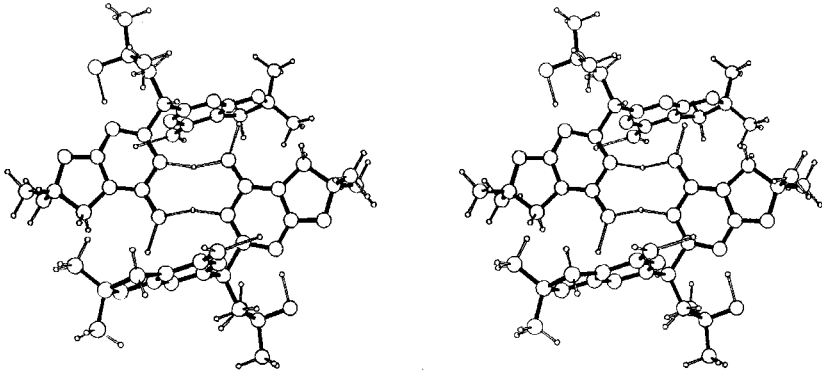
II. Trimerisierungsprodukte und Röntgenstrukturanalyse von 4d

Das von *Huisgen* und *Bast*^{11a)} beschriebene Dimere 10 des Anthranilsäurenitrils 9 wird mit Natriumamid bei 300°C in das Tricyclochinazolin 11 übergeführt.



Die Trimerisierung der Enaminonitrile 1b–e wird hingegen unter wesentlich milderen Bedingungen beobachtet. Aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Daten folgt, daß die Trimeren 4b–e zwei Dihydrofuranringe³⁾ enthalten. Ringspaltversuche mit Phosphoroxidtrichlorid¹²⁾ führen nicht zu eindeutigen Produkten, sondern unter Zersetzung zu nicht trennbaren Substanzgemischen. 4b–e sind in saurem und basischem Medium stabil. Da eine eindeutige Konstitutionsermittlung weder spektroskopisch noch durch Abbaureaktion möglich war, wurde eine Röntgenstrukturanalyse herangezogen.

Dieses Vorhaben wurde jedoch durch die mäßige Kristallisationstendenz von 4b,d,e erschwert, nachdem diese in verschiedenen Lösungsmitteln (Aceton, Methanol, Acetonitril, Dimethylformamid) durch langsames Verdampfen des Solvens nicht zur Kristallisation zu bringen sind; auch Acetylierung von 4c zu 12 führt zu keiner feststellbaren Erhöhung der Kristallisationstendenz. Nach Lösen in Methanol und raschem Verdampfen des Solvens im Luftstrom waren schließlich Kristalle von 4d erhältlich, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (s. Abb. 1 und 2) und die Konstitution bestätigten.

Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **4d** mit Bindungsabständen in pmAbb. 2. Stereobild von **4d**

Wie aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgeht, werden die Moleküle **4d** im Kristallverband durch intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Aminogruppen und den Ring-N-Atomen zusammengehalten. Hierbei entstehen Bänder, die sich durch die Elementarzelle ziehen. Die Aminogruppen bilden ferner H-Brücken zu insgesamt 8 eingelagerten H_2O -Molekülen. Offenbar sind diese H_2O -Einlagerungen und die Ausbildung von H-Brückenbindungen zum Erreichen einer stabilen Kristallstruktur notwendig.

Für diese bisher in der Literatur für Enaminonitrile unbekannte Trimerisierung von **1b–e** nehmen wir an, daß ein Tautomeres der dimeren Zwischenstufe **7a–c** analog mit dem Ausgangsmaterial reagiert.

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG danken wir sehr für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 157-G. — UV-Spektren: Cary-15 und Cary-17. — ^1H -NMR-Spektren: Varian EM-390 und Bruker WH-90. — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WH-90 und WP-80. — MS: MS-30 der A.E.I. (Kratos). — Schmelzpunkte: nicht korrigiert. — Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Instituts und Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

Die Enaminonitrile **1a–c** werden erhalten wie in Lit.³⁾ beschrieben.

Tab. 2. Analytische Daten von **3a-c** und **4b-e**

Verb.	Name	Ausb. [%] Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Mol- masse (MS)	Analyse C H N
3a	3-[4-Amino-2,4a,5,6-tetrahydrofuro[2,3-d]pyrimidin-2-yliden]tetrahydrofuran-2-on	9 239 – 245 (Zers.)	$C_{10}H_{11}N_3O_2$ (221.2)	221	Ber. 54.30 5.02 19.01 Gef. 54.01 4.86 19.15
3b	3-[4-Amino-2,4a,5,6-tetrahydro-6-methylfuro[2,3-d]pyrimidin-2-yliden]tetrahydrofuran-2-on	14 220 – 221	$C_{12}H_{15}N_3O_3$ (249.3)	249	Ber. 57.88 6.07 16.88 Gef. 58.15 6.05 16.99
3c	3-[4-Amino-2,4a,5,6-tetrahydro-5,6-dimethylfuro[2,3-d]pyrimidin-2-yliden]tetrahydrofuran-2-on	5 177 – 179	$C_{14}H_{19}N_3O_3$ (277.3)	277	Ber. 60.61 6.91 15.16 Gef. 60.37 7.09 14.86
4b	4,4-Bis(4-amino-5,6-dihydro-6-methylfuro[2,3-d]pyrimidin-2-yl)-2-butanol	21 267 – 268 (Zers.)	$C_{18}H_{24}N_6O_3$ (372.4)	371	Ber. 58.06 6.50 22.59 Gef. 57.80 6.38 22.85
4c	4,4-Bis(4-amino-5,6-dihydro-5,6-dimethylfuro[2,3-d]pyrimidin-2-yl)-3-methyl-2-butanol	31 290 – 297 (Zers.)	$C_{21}H_{30}N_6O_3$ (414.5)	414	Ber. 60.84 7.30 20.28 Gef. 60.49 7.27 20.07
4d	4,4-Bis(4-amino-5,6-dihydro-6,6-dimethylfuro[2,3-d]pyrimidin-2-yl)-2-methyl-2-butanol	18 287 – 289 (Zers.)	$C_{21}H_{30}N_6O_3$ (414.5)	414	Ber. 60.84 7.30 20.28 Gef. 60.57 7.25 20.13
4e	5,5-Bis(4-amino-6-ethyl-5,6-dihydrofuro[2,3-d]pyrimidin-2-yl)-3-pentanol	63 282 – 283	$C_{21}H_{30}N_6O_3$ (414.5)	414	Ber. 60.84 7.30 20.28 Gef. 60.26 7.35 19.89

Tab. 3. UV-, IR- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 3a-c und 8b

Verb.	UV (CHCl ₃) λ _{max} nm (lg ε)	IR (KBr) [cm ⁻¹]		NMR ^{a)} (Solvens CDCl ₃ , δ-Werte, J [Hz] in Klammern)				
		OH	NH	C=O	C≡C C≡N	1-H	2-H	3-H
3a	251 (3.81)		3390 3320	1730	1595 1650	4.1-4.7 m ^{b)}	2.27-2.69 m	3.75 t (8)
3b	245 (3.96)		3395 3320	1748	1600	4.4-4.8 m ^{b)}	2.2-3.3 m ^{b)}	3.5-3.7 m
3c	252 (3.94)		3420 3340	1750	1595 1660	4.70-5.06 m	2.94-3.57 m	3.43 t (8.5)
8b	251 (3.82)	3430	3330 3180	1660	1600 1630	4.66-5.14 m	2.30-3.26 m ^{b)}	3.3-3.7 m ^{b)}
Verb.	9-H	10-H	11-H	12-H	13-H	14-H	15-H	16-H
3a	4.1-4.7 m ^{b)}	2.92 t (8.5)	-	-	-	-	6.76 s	-
3b	4.4-4.8 m ^{b)}	2.2-3.3 m ^{b)}	1.38 d (6)	-	1.38 d (6)	-	6.79 s	-
3c	4.70-5.06 m	2.94-3.57 m	1.31 d (6.5)	1.07 d (7)	1.44 d (6.5)	1.10 d (7)	5.49 s	-
8b	1.6-2.1 m	3.3-3.7 m ^{b)}	1.02 d (6)	1.33 d (6)	8.91 s	4.16 s	6.56 s	4.36 d (5)

a) Kennzeichnung der Protonen durch die in Formel 3a-c eingezeichnete Bezifferung. - b) Überlagert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3a–c: 100.0 mmol **1a–c** werden mit 10 ml Formamid und 10 Tropfen Acetanhydrid 48 h auf 100°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch im System Chloroform/Methanol mit steigender Polarität getrennt, **3a–c** werden isoliert und aus Aceton umkristallisiert (siehe Tab. 2).

2-[4-Amino-2,4a,5,6-tetrahydro-6-methylfuro[2,3-d]pyrimidin-2-yliden]-4-hydroxypentansäure-hydrazid (8b): 0.5 g (2.0 mmol) **3b** werden mit 3 ml Hydrazinhydrat in 20 ml Methanol 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.37 g (65%), Schmp. 191–192°C. – Spektroskop. Daten siehe Tabellen 3 und 4. MS: m/z 281 (M^+).

$C_{12}H_{19}N_5O_3$ (281.3) Ber. C 51.21 H 6.81 N 24.91 Gef. C 51.28 H 6.80 N 24.70

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Daten^{a)} der Verbindungen **3a–c** und **8b** (off resonance, Solvens DMSO, δ -Werte)

Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
3a	69.2 t	28.9 t	48.6 d	160.5 s	165.6 s	174.4 s	92.5 s
3b	77.9 d	32.0 t	50.8 d	160.5 s	165.9 s	173.4 s	92.3 s
3c	80.9 d	39.5 d	55.5 d	160.1 s	164.7 s	172.7 s	98.6 s
8b	77.6 d	32.0 t	50.0 d	160.2 s	166.9 s	173.2 s	91.8 s

Verb.	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14
3a	176.2 s	66.9 t	24.6 t	–	–	–	–
3b	175.5 s	74.9 d	36.6 t	21.8 q	–	20.6 q	–
3c	175.0 s	77.8 d	34.5 d	15.4 q	14.8 q	13.0 q	12.1 q
8b	170.9 s	39.9 t	63.9 t	23.8 q	21.8 q	–	–

^{a)} Kennzeichnung der C-Atome durch die in Formel **3a–c** eingezeichnete Bezifferung.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4b–e: 100.0 mmol **1b–e** werden mit 10 ml Formamid und 10 Tropfen Acetanhydrid 60 h auf 100°C erhitzt. Nach Zugabe von Methanol zur erkalteten Reaktionslösung fallen **4b, c, e** als Niederschlag aus (**4d** erst nach längerem Stehenlassen) und werden umkristallisiert (**4b, c:** Methanol, **4d:** Aceton, **4e:** Formamid) (siehe Tab. 2).

4,4-Bis(4-acetylamino-5,6-dihydro-5,6-dimethylfuro[2,3-d]pyrimidin-2-yl)-3-methyl-2-butanol-O-acetat (12): 0.41 g (1.0 mmol) **4c** werden mit 2 ml Acetanhydrid 3 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird aus Ethanol umkristallisiert. Schmp. 255 bis 260°C. Spektroskop. Daten siehe Tab. 5; MS: m/z 540 (M^+).

$C_{27}H_{36}N_6O_6$ (540.6) Ber. C 59.96 H 6.72 N 15.55 Gef. C 59.40 H 6.68 N 15.69

Strukturbestimmung von 4d)*

Das 4,4-Bis(furo[2,3-d]pyrimidin-2-yl)-2-butanol **4d** wird durch Lösen einer Probe in Methanol und rasches Verdampfen des Solvens im Luftstrom als Nadeln erhalten. Kristallographische Daten siehe Tab. 7.

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50758, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 5. UV-, IR- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 4b–e und 12

Verb.	UV (CHCl ₃)		IR (KBr) [cm ⁻¹]		NMR (Solvens DMSO, δ-Werte, J [Hz] in Klammern)													
	λ _{max} [nm] (lg ε)	OH	NH ₂	C=O	C≡C C=N	1-H	2-H	7-H	8-H	9-H	10-H	11-H	12-H	13-H	14-H	15-H	16-H	17-H
4b	245 (4,22)	3460 Sh	3340 3180		1595	4,65–5,05 m	2,3–3,3 ^{b)}	1,35 d (6)	1,02 d (6)									
4c	252 (4,04)	3480	3330 3180		1600 1620	4,52–4,94 m	3,0–3,4 m ^{b)}	1,32 d (6,5)	0,97 d (7)									
4d	252 (4,15)	3480	3300 3180		1590 1625	—	2,70 s	1,42 s	—									
4e	252 (4,10)	3420 Sh	3330 3170		1595 1655	4,44–4,91 m	2,3–3,2 m ^{b)}	1,3 m ^{b)}	0,93 t (7)									
12	224 (4,64) 267 (4,14) 329 (3,09)		3270	1730 1700	1570 1610	4,5–5,0 m ^{b)}	3,53–3,87 m	1,33 d (6,5)	0,7–0,9 ^{b)}									
Verb	9-H	10-H	11-H	12-H	13-H	14-H	15-H	16-H	17-H									
4b	3,95 t (7)	1,8–2,1 m ^{b)}	3,2–3,4 m	—	—	6,43 s	6,43 s	4,32 d (5)										
4c	3,83 d (10)	2,3–2,6 m ^{b)}	3,42–3,66 m	0,93 d (7)	0,60 d (7)	6,43 s ^{e)}	6,47 s ^{e)}	4,22 d (4)										
4d	4,00 t (4)	2,23 d (4)	—	1,00 s	—	6,42 s	6,42 s	4,46 s										
4e	3,97, 4,06 dd (6)	1,8–2,2 m ^{b)}	3,1–3,3 m ^{b)}	1,67 q (7)	0,80 t (7)	6,46 s	6,46 s	4,32 d (6)										
12	3,97 d (10,5)	2,67–3,02 m	4,8–5,1 m ^{b)}	1,14 d (6,5)	0,7–0,9 ^{b)}	10,42 s	10,51 ^{c)}	2,09 s	1,88 s									

a) Kennzeichnung der Protonen durch die in Formel 4b–e eingezeichnete Bezifferung. — b) Überlagert. — c) Austauschbar.

Tab. 6. ^{13}C -NMR-Daten^{a)} der Verbindungen **4b–e** (off resonance, Solvens DMSO, δ -Werte)

Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-5'	C-6	C-6'
4b	77.3 d	32.1 t	91.3 s	160.2 s	170.3 s	169.7 s	173.3 s	173.2 s
4c	80.4 d	34.5 d	97.7 s	159.7 s	169.2 s	168.7 s	172.6 s	172.5 s
4d	85.2 s	38.0 t	91.2 s	160.2 s	170.6 s	—	172.1 s	—
4e	82.2 d	30.2 t	91.2 s	160.1 s	170.4 s	169.7 s	173.4 s	—

Verb.	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13
4b	21.9 q	24.0 q	53.3 d	41.6 t	64.1 d	—	—
4c	14.8 q	12.3 q	60.2 d	40.2 d	65.8 d	21.6 q	10.5 q
4d	28.3 q	—	53.0 d	45.0 t	69.0 s	29.8 q	—
4e	28.6 t	9.3 q	53.1 d	41 ^{b)}	69.1 d	30.2 t	9.9 q

^{a)} Kennzeichnung der C-Atome durch die in Formel **4b–e** eingezeichnete Bezifferung. —
^{b)} Überlagert.

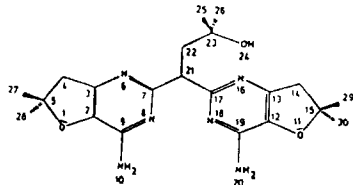
Die Datensammlung erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius) mit graphit-monochromatisierter Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 154.18$ pm) im Θ -2 Θ -scan-Verfahren (3 Standards nach 25 Reflexen). Aus dem Zellvolumen von $2.495 \cdot 10^9$ pm³ und der experimentellen Dichte von 1.1 g \cdot cm⁻³ ergeben sich 4 Moleküle **4d** pro Elementarzelle. Ferner enthält jede Elementarzelle zusätzlich 8 H₂O, so daß die röntgenographische Dichte 1.20 g \cdot cm⁻³ beträgt.

Insgesamt wurden 3600 $hk \pm l$ -Reflexe vermessen, von denen 914 als schwach ($\sigma(I)/I \geq 3.0$) angesehen wurden. Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkter Methoden (MULTAN)¹³ und Fourier-Analysen. Die Strukturverfeinerung wurde in alternierenden Zyklen mit dem Programmsystem SHELX 76¹⁴ durchgeführt und ein endgültiger R -Wert von 0.118, bei Gewichtung ($1/\sigma(F)^2$) 0.107 erreicht.

Tab. 7. Kristallographische Daten von **4d**

Kristallgröße (mm)	0.4 \times 0.15 \times 0.15	V (pm ³)	$2.495 \cdot 10^9$
Kristallsystem	triklin	d_r (g \cdot cm ⁻³)	1.20
Summenformel	C ₂₁ H ₃₀ N ₆ O ₃	Z	4 (+8 H ₂ O)
Molekülmasse	414.51	μ_{Ca} (cm ⁻¹)	5.47
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	Vermessener Bereich	$0 < \Theta \leq 45^\circ$
a (pm)	1292.7(12)	Unabhängige von Null	3600
b (pm)	1351.3(17)	verschiedene Reflexe	
c (pm)	1520.1(15)	Anzahl „unbeobachteter“	914
α (°)	71.19(9)	Reflexe ($\sigma(I)/I \geq 3.0$)	
β (°)	85.76(8)	R -Wert _{gewichtet}	0.107
γ (°)	83.35(9)		

Tab. 8. Ortskoordinaten der Atome von 4d (Standardabweichungen in Klammern)



	x/a	y/b	z/c
C 28	0.792 (2)	0.420 (2)	0.408 (3)
C 29	0.232 (4)	0.420 (2)	0.034 (3)
C 30	0.115 (4)	0.220 (6)	-0.057 (4)
O 61	0.435 (2)	-0.321 (1)	0.211 (1)
O 62	-0.050 (2)	0.775 (1)	0.649 (2)
H 041	0.646	0.226	0.514
H 042	0.728	0.243	0.472
H 101	0.422	0.097	0.314
H 102	0.602	0.082	0.423
H 141	0.282	0.303	-0.119
H 142	0.364	0.036	-0.013
H 201	0.517	0.339	-0.123
H 202	0.459	0.526	0.056
H 211	0.317	0.534	0.182
H 221	0.250	0.468	0.345
H 241	0.153	0.401	0.166
H 251	0.093	0.559	0.364
H 252	0.053	0.432	0.391
H 253	-0.025	0.542	0.322
H 261	0.173	0.586	0.126
H 262	0.178	0.647	0.212
H 263	0.057	0.640	0.169
H 271	0.712	0.349	0.596
H 272	0.582	0.385	0.563
H 273	0.670	0.482	0.540
H 281	0.854	0.374	0.452
H 282	0.805	0.503	0.389
H 283	0.798	0.399	0.344
H 291	0.240	0.036	-0.013
H 292	0.149	0.080	0.062
H 293	0.284	0.068	0.080
H 301	0.125	0.181	-0.110
H 302	0.117	0.302	-0.089
H 303	0.039	0.204	-0.023
H 611	0.447	0.728	0.279
H 612	0.442	0.698	0.175
H 621	0.076	0.794	0.609
H 622	0.000	0.862	0.652
O 01	0.608 (1)	0.466 (1)	0.386 (1)
C 02	0.547 (3)	0.409 (2)	0.354 (2)
C 03	0.575 (2)	0.304 (2)	0.388 (2)
C 04	0.666 (2)	0.279 (2)	0.446 (2)
C 05	0.688 (2)	0.390 (2)	0.448 (2)
N 06	0.468 (2)	0.460 (2)	0.301 (2)
C 07	0.412 (2)	0.379 (2)	0.274 (2)
N 08	0.433 (2)	0.293 (2)	0.300 (2)
C 09	0.516 (2)	0.243 (2)	0.354 (2)
N 10	0.530 (2)	0.136 (2)	0.378 (2)
O 11	0.174 (2)	0.236 (2)	0.076 (1)
C 12	0.247 (3)	0.300 (2)	0.079 (3)
C 13	0.321 (3)	0.311 (2)	0.010 (3)
C 14	0.302 (3)	0.251 (2)	-0.052 (2)
C 15	0.206 (3)	0.197 (3)	-0.003 (3)
N 16	0.239 (2)	0.343 (2)	0.147 (2)
C 17	0.319 (3)	0.403 (2)	0.138 (2)
N 18	0.393 (2)	0.424 (2)	0.073 (2)
C 19	0.395 (3)	0.378 (2)	0.005 (2)
N 20	0.471 (2)	0.404 (2)	-0.060 (2)
C 21	0.318 (2)	0.450 (2)	0.218 (2)
C 22	0.229 (2)	0.439 (2)	0.291 (2)
C 23	0.122 (2)	0.439 (2)	0.257 (2)
O 24	0.066 (1)	0.429 (1)	0.224 (1)
C 25	0.055 (3)	0.509 (2)	0.340 (3)
C 26	0.135 (2)	0.601 (2)	0.183 (3)
C 27	0.658 (3)	0.402 (2)	0.543 (2)

- ¹⁾ 39. Mittel.: H. Wamhoff, M. Ertas und S. M. S. Atta, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1910.
²⁾ Aus Diplomarbeit und Dissertation H. A. Thiemig, Univ. Bonn 1978/82; ferner aus der Dissertation E. Friedrichs, Univ. Bonn 1984.
³⁾ H. Wamhoff und H. A. Thiemig, *Chem. Ber.* **118**, 4473 (1985).
⁴⁾ H. Wamhoff in R. N. Castle und S. W. Schneller (eds.), *Lect. Heterocycl. Chem.* **5**, 61 (1980).
⁵⁾ H. Wamhoff, *Adv. Heterocycl. Chem.* **38**, 299 (1985).
⁶⁾ H. Wamhoff, *Chem. Ber.* **102**, 2739 (1969); J. Lehmann und H. Wamhoff, ebenda **106**, 3533 (1973); H. Wamhoff und L. Lichtenthäler, ebenda **111**, 2297 (1978).
⁷⁾ R. K. Robins, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 784 (1956); P. Schmidt und J. Druey, *Helv. Chim. Acta* **39**, 986 (1956); V. I. Shvedov, V. K. Ryzhkova und A. N. Grinev, *Khim. Geterosikl. Soedin.* **1967**, 459 [*Chem. Abstr.* **68**, 59519 (1968)]; W. Ried und R. Gießle, *Liebigs Ann. Chem.* **713**, 143, 149 (1968); K. Gewald und H. J. Jänsch, *J. Prakt. Chem.* **315**, 779 (1973).
⁸⁾ Vgl. E. C. Taylor und A. McKillop, *Adv. Org. Chem.* **7**, 270ff. (1970); K. Gewald, *Chem. Ber.* **99**, 1002 (1966); H. J. Roth und K. Eger, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **308**, 252 (1975); J. Prousek, A. Jourašek und J. Kovač, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **45**, 1581 (1980); B. Dhawan und P. L. Southwick, *Org. Prep. Proc. Int.* **5**, 379 (1981).
⁹⁾ W. Brügel, K. Dury, G. Stengel und H. Suter, *Angew. Chem.* **68**, 440 (1956); M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, S. 72, Thieme, Stuttgart 1979.

- ¹⁰⁾ R. E. Sievers, *Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents*, S. 39, Academic Press, New York 1973.
- ¹¹⁾ ^{11a)} R. Huisgen, Privatmitteil. (*K. Bast*, Dissertation, Univ. München, 1962). — ^{11b)} D. R. Sutherland und G. Tennant, *J. Chem. Soc. C* 1971, 706. — ^{11c)} A. Kreuzberger und K. Burgwitz, *Chem.-Ztg.* 104, 175 (1980).
- ¹²⁾ H. Wamhoff und C. von Waldow, *Chem. Ber.* 110, 1730 (1977); *Hisamitsu Pharm. Co., Inc.* (Erf. K. Yamazaki und K. Matsuda), *Jap. Pat.* 7307,637 (7.3.1973) [*Chem. Abstr.* 79, 53363 (1973)].
- ¹³⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson, *MULTAN 80: A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data*. York 1980.
- ¹⁴⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination*. Cambridge 1976.

[53/85]