

15. *1,2-Dihydro-1-methyl-2-oxo-pyrimido[1,2-a]benzimidazol-4-(N-methyl)carboxamid (22)*. Eine Lösung von 10 g **7** in 150 ml Methylenchlorid versetzte man bei  $-15^\circ$  mit 20 ml wasserfreiem Methylamin und hielt das Gemisch 1 Std. bei  $-20^\circ$ . Beim Eingengen der Lösung bei  $-10^\circ$  erfolgte spontane Kristallisation von **22**, das nach Verdünnen der Lösung mit Äther abfiltriert wurde; 9,6 g. In fast allen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich. Kann aus Dimethylformamid/Äther umkristallisiert werden. Smp. 302–303°.  $C_{13}H_{12}N_4O_2$  (256,3).

16. *1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-3-methylamino-2-oxo-pyrimido[1,2-a]benzimidazol-4-(N-methyl)carboxamid (23)*. Eine Lösung von 10 g **7** in 100 ml Methylenchlorid liess man mit 50 ml wasserfreiem Methylamin 1 Std. bei Raumtemperatur stehen und verdampfte dann zur Trockne. Beim Anfeuchten des halbkristallinen Rückstandes mit Methanol kristallisierten 5,8 g reines **23**. Smp. 148–149°; bei weiterem Aufheizen Erstarren und erneutes Schmelzen bei  $250^\circ$ .  $C_{14}H_{17}N_5O_2$  (287,3). – NMR. (Pyridin- $D_5$ ): 2,3 (3) *d* (NH–CH<sub>3</sub>), 2,9 (3) *d* (NH–CH<sub>3</sub>), 3,4–3,65 (2) *m* (H-3 + H-4), 3,55 (3) *s* (N–CH<sub>3</sub>), 4,0–4,4 (1) *m* (NH–CH<sub>3</sub>), 7,1–8,0 (4) *m* (arom. H), 9,0 (1) *m* (CO–NH).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Ziegler & E. Nölken, *Mh. Chem.* 92, 1184 (1961).  
 [2] M. Ridi, S. Checchi & P. Papini, *Ann. Chim.* 44, 769 (1954).  
 [3] IG. Farben, DRP. 641 598.  
 [4] H. Ogura, M. Kawano, K. Kikuchi & T. Itoh, 3rd Intern. Congr. Heterocycl. Chemistry, 1971, Sendai.  
 [5] G. B. Crippa & G. Perroncito, *Gazz. chim. ital.* 65, 1067 (1935); H. Antaki & V. Petrow, *J. chem. Soc.* 1951, 551; L. M. Werbel, A. Curry, E. F. Elslager, C. A. Hess, M. P. Hutt & C. Youngstrom, *J. heterocycl. Chemistry* 6, 787 (1969); A. deCat & A. v. Dormael, *Bull. Soc. chim. Belges* 59, 573 (1950).  
 [6] A. W. Chow, D. R. Jakas, B. P. Trotter, N. M. Hall & J. R. E. Hoover, *J. heterocycl. Chemistry* 10, 71 (1973).  
 [7] D. W. Dunwell & D. Evans, *J. chem. Soc. Perkin I* 1973, 1588.  
 [8] H. P. Weber & F. Troxler, *Helv.* 57, 2364 (1974).  
 [9] C. W. Bird, *J. chem. Soc.* 1964, 5284.

## 257. Die Kristallstruktur von 1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-2-oxo-pyrimido[1,2-a]benzimidazol-4-carbonsäuremethylester

von Hans Peter Weber und Franz Troxler

Sandoz AG, Pharma Departement, Chemische Forschung, Basel, Schweiz

(23. VIII. 74)

*Summary.* The crystal structure of 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-2-oxo-pyrimido[1,2-a]benzimidazol-4-carboxylic acid-methylester was investigated by an X-ray analysis in order to determine unequivocally the positions of the substituents. The triclinic structure was solved by the multiresolution method and refined to an  $R = 0.0302$  with 1486 structure factors for 222 structural parameters.

Zur Abklärung der Stellung der drei Substituenten am tricyclischen Gerüst der Titelverbindung wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Herstellung und Eigenschaften siehe vorgehende Mitteilung [1] Verbindung **8**). Die Konformation der Molekel ist aus der stereoskopischen Abbildung ersichtlich (Fig. 1), die geometrischen Parameter sind in Fig. 2 zusammengestellt.

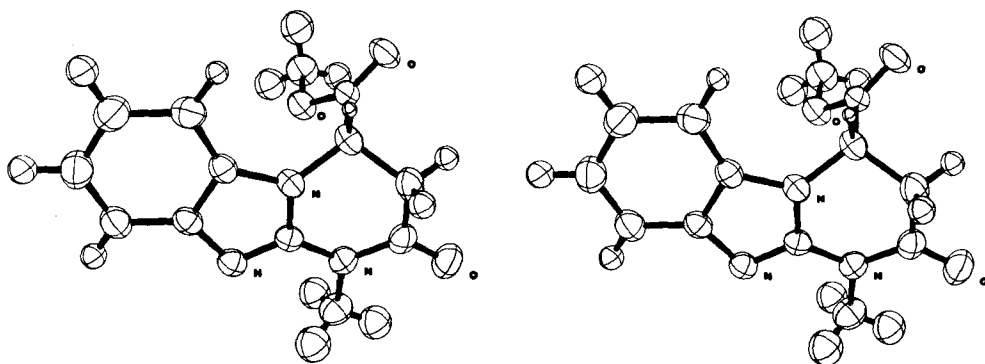


Fig. 1. *Stereoskopische Abbildung.* Die 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide für die anisotrop schwingenden C, N und O-Atome sind gezeichnet. Für die isotrop verfeinerten H-Atome wurden Kugelradien gewählt, die den effektiven B-Werten entsprechen ( $0.7 \leq B; \leq 5.0$ )

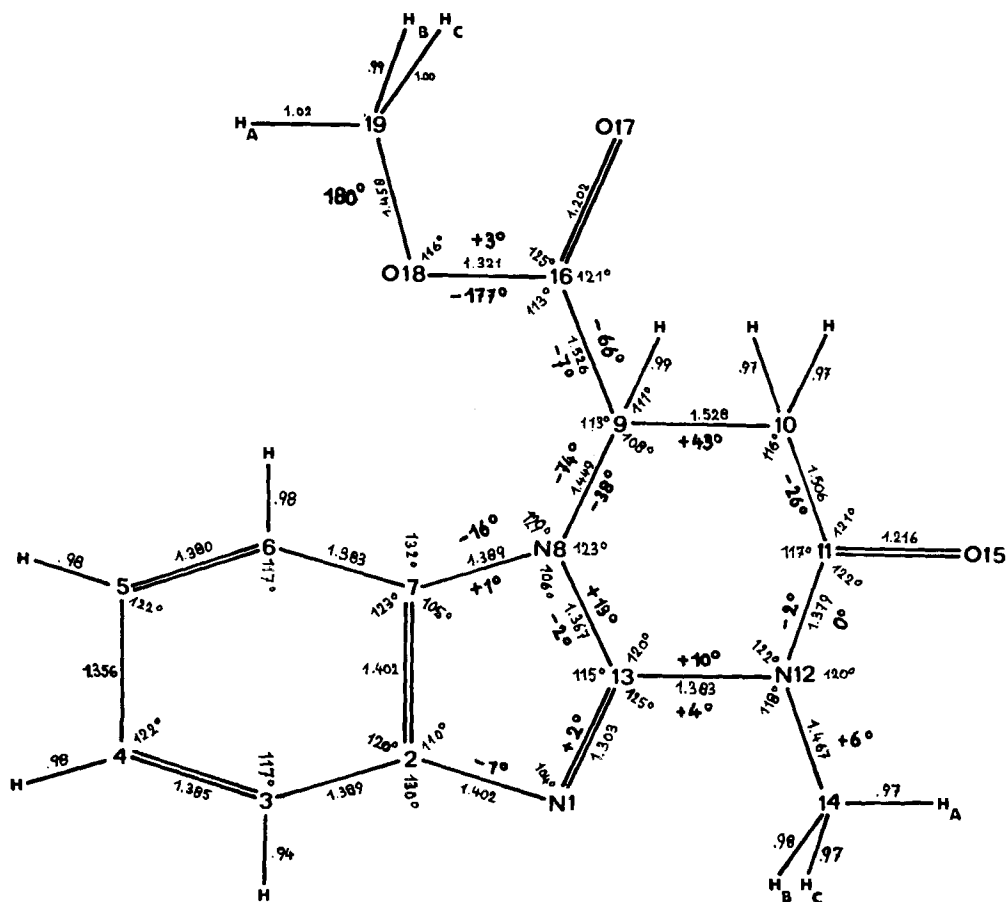


Fig. 2. *Bindungslängen und -winkel sowie einige Torsionswinkel der Molekel.* Die Standardabweichungen betragen im Mittel für Bindungen und Winkel zwischen den Nicht-H-Atomen  $\sigma(b) = 0,003 \text{ \AA}$ ,  $\sigma(\alpha) = 0,3^\circ$  und  $\sigma(\tau) = 0,5^\circ$ ;  $\sigma(\text{C-H}) \approx 0,03 \text{ \AA}$

**Kristallographische Daten.** -  $C_{13}H_{13}N_3O_3$ ,  $M = 259,3$ , aus Methanol kristallisiert, bildet farblose, trikline Parallelepipede. Raumgruppe  $P\bar{1}$ :  $a = 6,155(1)$ ,  $b = 10,233(2)$ ,  $c = 10,676(2)$  Å,  $\alpha = 110,16(3)$ ,  $\beta = 101,90(3)$ ,  $\gamma = 94,30(3)^\circ$ ,  $V = 610$  Å<sup>3</sup>, mit  $Z = 2$  Molekeln pro Zelle. Berechnete Dichte  $1,41$  g/cm<sup>3</sup>, experimentelle Dichte  $1,40(2)$  g/cm<sup>3</sup>; linearer Absorptionskoeffizient für  $MoK\alpha$ -Strahlung  $\mu = 1,12$  cm<sup>-1</sup>.

Die Intensitätsmessungen wurden mit einem Kristall mit den ungefähren Kantenlängen  $0,2 \times 0,3 \times 0,3$  mm auf einem CAD4-Diffraktometer mit  $MoK\alpha$ -Strahlung durchgeführt (Graphitmonochromator,  $\omega: 2\theta - \text{Scan}$ ,  $\Delta(2\theta) = 1,0^\circ + 0,7 \text{ tg}(\theta)$ , 6000 Zählimpulse pro Reflex bei  $t_{\text{max}} = 120$  s). 2115 unabhängige Reflexe im Bereich  $1,5^\circ \leq \theta \leq 25,0^\circ$  wurden gemessen, wovon 1487 Reflexe eine Intensität  $I \geq 3\sigma(I)$  aufwiesen ( $\sigma(I) = (P + B)^{1/2} + 0,02 \cdot I$ ). Datenreduktion auf absolute  $|F|$ -Werte ergab  $\bar{B} = 2,8$  Å<sup>2</sup>,  $\langle |E| \rangle = 0,762$ ,  $\langle |E^2 - 1| \rangle = 1,002$ ,  $\langle |E^2| \rangle = 0,979$ . Es wurde keine Absorptionskorrektur angebracht.

Die Struktur wurde nach der «Multisolution»-Methode [2] gelöst und durch LS-Rechnungen verfeinert. Die Stellung der Wasserstoffatome wurde aus einer  $AF$ -Fouriersynthese ermittelt und als isotrop schwingende Atome in die Verfeinerung eingeschlossen. Bei Konvergenz der 222 Strukturparameter, des Maßstabfaktors und eines isotropen Extinktionsparameters\*) wurde für die 1487 signifikanten Strukturfaktoren ein  $R = 0,0302$  erreicht. Die orthonormierten Koordinaten (Å) der Molekel, bezogen auf ein Achsensystem mit X und Y in der LS-Ebene durch den Phenylring, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Eine Tabelle der Strukturfaktoren und der kristallographischen Strukturparameter kann vom Autor angefordert werden.

**Diskussion.** - Die durch das LS-Verfahren berechneten Standardabweichungen der Atomlagen betragen im Durchschnitt für die C, N und O-Atome  $0,002$  Å, für H-Atome  $0,025$  Å. Diese Werte erscheinen realistisch in Anbetracht der mittleren Ab-

Tab. 1. Orthonormierte Koordination in A, bezogen auf ein Achsensystem mit X und Y in der LS-Ebene durch den Phenylring. Die in der LS-Verfeinerung der Struktur berechneten Standardabweichungen der Atompositionen betragen im Mittel für C, N und O etwa  $0,002$  Å, für H etwa  $0,03$  Å

N (1)	1,4438	-2,3704	0,0024	O (17)	-3,3665	-3,8088	2,2121
C (2)	0,8337	-1,1078	-0,0037	O (18)	-1,3583	-2,8702	2,5512
C (3)	1,4123	0,1550	0,0046	C (19)	-1,5740	-2,9383	3,9916
C (4)	0,5609	1,2468	-0,0019	H (3)	2,3515	0,2469	0,0131
C (5)	-0,8267	1,0966	-0,0017	H (4)	0,9492	2,1441	-0,0075
C (6)	-1,4171	-0,1512	0,0026	H (5)	-1,4072	1,8830	0,0047
C (7)	-0,5630	-1,2393	0,0001	H (6)	-2,3905	-0,2669	-0,0112
N (8)	-0,7931	-2,6091	-0,0028	H (9)	-2,7794	-2,8514	-0,0958
C (9)	-2,0128	-3,3265	0,3088	H (10 A)	-2,5532	-5,3169	0,1170
C (10)	-1,8798	-4,7352	-0,2667	H (10 B)	-2,0253	-4,6778	-1,2254
C (11)	-0,5442	-5,4017	-0,0684	H (19 A)	-0,7578	-2,5228	4,3953
N (12)	0,5494	-4,5770	0,0908	H (19 B)	-1,6870	-3,8837	4,2782
C (13)	0,4389	-3,2002	0,0247	H (19 C)	-2,4083	-2,3983	4,2186
C (14)	1,8929	-5,1500	0,2320	H (14 A)	1,7980	-6,0987	0,0846
O (15)	-0,4343	-6,6125	-0,0986	H (14 B)	2,2759	-4,9224	1,1039
C (16)	-2,3285	-3,3619	1,8019	H (14 C)	2,4843	-4,7902	-0,4422

\*) Endwert  $G = 2,5$  (2), unter Annahme einer mittleren, isotropen Weglänge von  $F = 0,02$  cm [3].

weichung von  $0,0028 \text{ \AA}$  der 6 C-Atome des Phenylringes von der LS-Ebene durch diesen Ring (s. Tab. 1). Auch die Varianz der 6 C–H Bindungslängen in den beiden Methylgruppen,  $451 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ , aus der sich eine Standardabweichung von  $0,02 \text{ \AA}$  für eine H-Lage errechnet, deutet auf eine relativ hohe Genauigkeit der Struktur und wenig systematischen Fehler in den Daten hin.

Das Benzimidazolringsystem ist flach, nur C(13) weicht ein wenig, aber signifikant, nämlich  $0,025 \text{ \AA}$ , aus der Phenylringebene ab (s. Tab. 1). Der Phenylring weist eine leicht gestreckte Form entlang C(3) ... C(6) auf, die vielleicht signifikant ist. Die N(1)–C(13) Doppelbindung folgt deutlich aus den drei C(13)–N Bindungslängen (s. Fig. 2), aber auch aus dem völligen Fehlen von Anzeichen für ein N(1)-Wasserstoffatom in der  $\Delta F$ -Fouriersynthese. N(8) hat eine leicht pyramidale Konformation (Abstand von der Ebene durch C(13), C(7) und C(9) beträgt  $0,12 \text{ \AA}$ ), wogegen N(12) beinahe planar ist (Abstand von der Ebene durch C(13), C(14) und C(11) beträgt  $0,03 \text{ \AA}$ ).

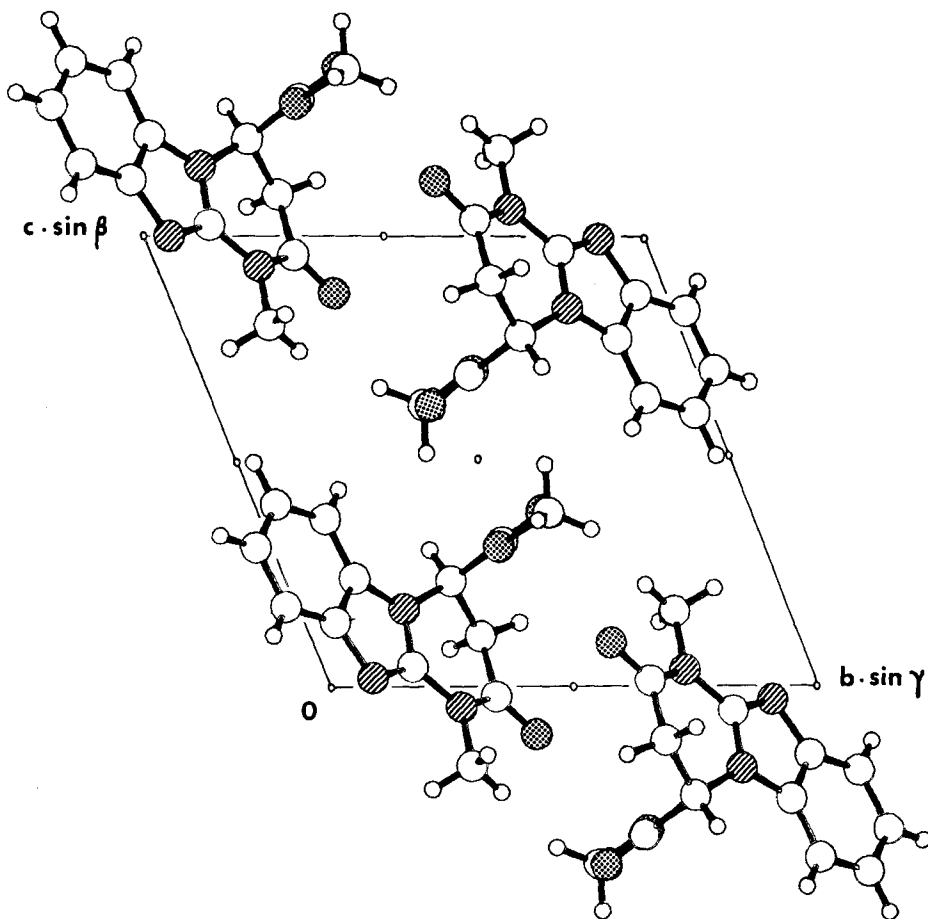


Fig. 3. Packungsdiagramm (Projektion parallel der a-Achse)

Die Methoxycarbonylgruppe ist ziemlich flach; die mittlere Abweichung der C- und O-Atome durch die LS-Ebene (inklusive C(9)) beträgt 0,014 Å. Diese Ebene steht ungefähr senkrecht zur Benzimidazolebene. Die Wasserstoffatome der C(19)-Methylgruppe sind so angeordnet, dass der Torsionswinkel C(16)–O(18)–C(19)–H(19A) = 180°(2) ist. Bei der Methylgruppe am N(12) ist jedoch der Torsionswinkel C(11)–N(12)–C(14)–H(14A) = 6°(2), wodurch dieses Wasserstoffatom gegen die Keto-Gruppe gerichtet ist (Abstand H(14A) ... O(15) = 2,30(2) Å, C(14) ... O(15) = 2,768(3) Å).

Die Packung der Molekel ist in Fig. 3 dargestellt. Es sind keine ungewöhnlich kurzen intermolekularen Abstände in der Struktur.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Troxler & H. P. Weber, *Helv. 57*, 2356 (1974).  
 [2] G. Germain & M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr. B 24*, 91–94 (1968).  
 [3] P. Coppens & W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr. A 26*, 71–83 (1970).

## 258. Recherches sur la biochimie des champignons inférieurs VIII<sup>1)</sup> Synthèse chimique de pigments diquinoniques

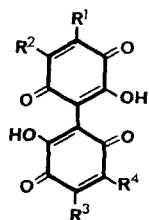
par **Julius Kalamar<sup>2)</sup>**, **Eric Steiner**, **Etienne Charollais** et **Théodore Posternak**

Laboratoires de Chimie Biologique et Organique Spéciale de l'Université de Genève

(29. VIII. 74)

*Summary.* New simplified syntheses of two natural *p*-diquinonic pigments, phoenicine and oosporeine, have been described. By similar procedures, the syntheses of two other related diquinones have been carried out: 3,3',6,6'-tetrahydroxy-biphenyl-di-*p,p'*-quinone and 3,3',6,6'-tetrahydroxy-4-methyl-biphenyl-di-*p,p'*-quinone. The latter structure had been assigned to pyxiferine, which had been reported to be contained in the lichen *Pyxine coccifera*.

On connaît actuellement une série de pigments fongiens dérivés du biphenyle, qui possèdent une structure, symétrique ou non, de polyhydroxy-diquinones. Leur constitution générale est la suivante:



VII Phoenicine:  $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$ ;  $R^2 = R^4 = \text{H}$

XXVI Oosporéine:  $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$ ;  $R^2 = R^4 = \text{OH}$

XXV Pyxiférine:  $R^1 = \text{CH}_3$ ;  $R^3 = \text{H}$ ;  $R^2 = R^4 = \text{OH}$  (?)

XXIV Tétrahydroxy-biphényldiquinone:  $R^1 = R^3 = \text{H}$ ;  $R^2 = R^4 = \text{OH}$

Diboviquinones:  $R^1 = -(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_x-\text{H}$

$R^3 = -(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_y-\text{H}$

$R^2 = R^4 = \text{OH}$

symétriques:  $x = y = 4$

asymétriques:  $x = 3$ ;  $y = 4$

<sup>1)</sup> Communications VI et VII: [1].

<sup>2)</sup> Adresse actuelle: Chaire de Technologie organique, 88037 Bratislava, Tchécoslovaquie.