

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 30. Mitt.: B. Müller & Ch. Tamm, *Helv.* 58, 483 (1975).
 [2] D. Arigoni, D. E. Cane, B. Müller & Ch. Tamm, *Helv.* 56, 2946 (1973).
 [3] W. O. Godfredsen, J. F. Grove & Ch. Tamm, *Helv.* 50, 1666 (1967).
 [4] J. Gutzwiller, R. Mauli, H. P. Sigg & Ch. Tamm, *Helv.* 48, 157 (1965).
 [5] H. J. Van Der Linde, *Tetrahedron* 29, 3925 (1973).
 [6] Vgl. C. A. Grob & P. W. Schiess, *Angew. Chem.* 79, 1 (1967); C. A. Grob, *ibid.* 81, 543 (1969).
 [7] Vgl. H. Budzihewicz, C. Djerassi & D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day Inc., San Francisco, Cambridge, London, Amsterdam 1967, S. 153.
 [8] R. Schumacher, J. Gutzwiller & Ch. Tamm, *Helv.* 54, 2080 (1971).

65. Die Kristallstruktur von 2,5-Diäthyl-7-(1-methyl-2-imidazolyl)-1H-pyrrolo[3,4-c]pyridin-1,3,6 (2H,5H)-trion

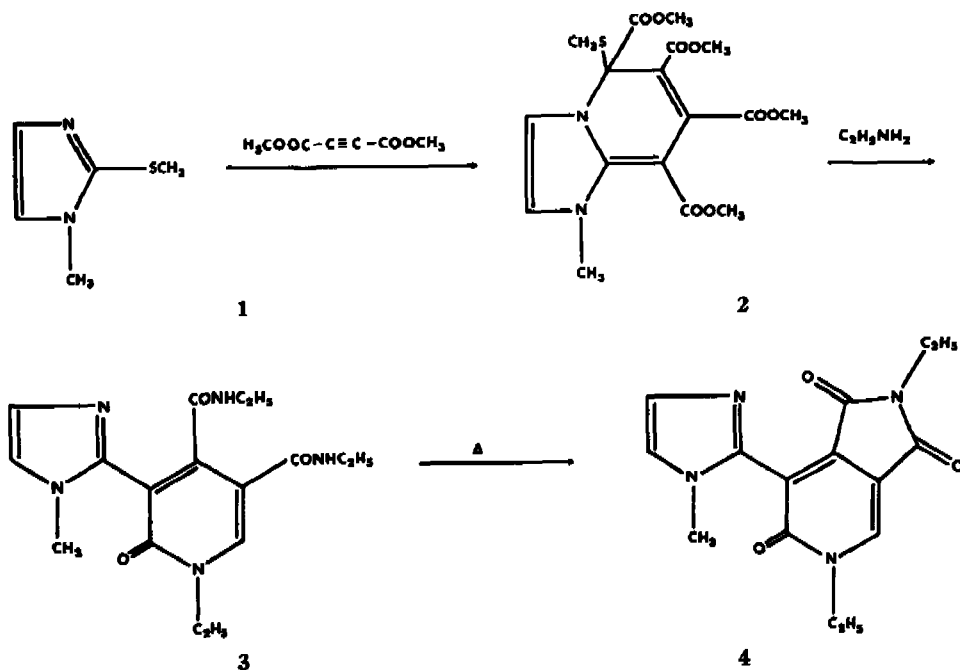
von Hans Peter Weber, Trevor J. Petcher, André Jaunin und Franz Troxler

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

(22. I. 75)

Summary. The crystal structure of the title compound was determined by an X-ray analysis. The solution proceeded *via* the Faltmolekel method and the refinement with 1140 significant structure factors led to $R = 0.060$ for 262 structural parameters.

Die Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester an 1-Methyl-2-methylthio-imidazol (1) und die anschliessende Reaktion des Produktes 2 mit Äthylamin wurde in einer vorgängigen Arbeit beschrieben [1]. Die Struktur des Aminierungs-



produktes **3** (**15** in [1]) liess sich durch spektroskopische Untersuchungen nicht eindeutig abklären, weshalb eine Röntgenstrukturanalyse von **4** durchgeführt wurde.

Kristallographische Daten. - Monoklin-prismatische, gelbe Kristalle der Verbindung **3** ($C_{15}H_{16}N_4O_8$, $M = 300.3$) wurden durch langsames Verdampfen einer äthanolischen Lösung gewonnen. Aus Präzessionsaufnahmen wurden Symmetrie und Zellkonstanten ermittelt: Monokline Raumgruppe Ic , $a = 8,14$ (1), $b = 16,79$ (2), $c = 10,61$ (1), Å, $\beta = 94,3$ (1)°, $V = 1495$ Å³ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Zelle, berechnet aufgrund der gemessenen Dichte $D_x = 1,33$ (1) g/cm³ ($D_e = 1,34$ g/cm³). Die innenzentrierte monokline Zelle wurde der konventionellen C -zentrierten Zelle mit einem β -Winkel von 142° aus messtechnischen Gründen vorgezogen. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem linearen Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung durchgeführt: 1253 unabhängige Reflexe im Bereich $\sin\theta/\lambda \leq 0,55$ Å⁻¹ wurden erfasst, wovon 1140 eine signifikante Intensität von $I \geq 3\sigma(I)$ aufwiesen [$\sigma(I) = (P + B)^{1/2}$]. Die Reduktion der Intensitäten auf absolute F -Werte ergab folgende statistischen Werte: $\bar{B} = 2,4$ Å², $\langle |E| \rangle = 0,832$, $\langle |E^2 - 1| \rangle = 0,808$ und $\langle |E^2| \rangle = 0,945$. Es wurde keine Absorptionskorrektur angebracht.

Strukturanalyse. - Die Struktur wurde nach der Faltmolekelmethode [2] gelöst. Als Bezugsgruppe wurde der Succinimidring verwendet, dessen Existenz als molekulares Fragment der Verbindung gesichert war. Sowohl die Rotations- als auch die Translationsfunktion (letztere nur als eindimensionale Funktion in y -Richtung) zeigten durch deutliche Minima Orientierung und Lage des Imidringes an. Eine Strukturfaktorrechnung mit dem Fragment in der gefundenen Lage und eine anschliessende F_0 -Fourier-Synthese liessen sodann den Rest der Struktur erkennen. Die Verfeinerung der Struktur nach dem Prinzip der kleinsten Quadratsumme (LS) wurde bei Konvergenz aller Parameter mit einem Faktor $R = 0,060$ für alle (1140) signifikanten Strukturfaktoren abgeschlossen. Als Atomparameter wurden nebst den Koordinaten anisotrope Temperaturfaktoren für die schwereren und isotrope Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome eingeführt, als Datenparameter ein Maßstabsfaktor und ein isotroper Extinktionskoeffizient [3], total 264 Parameter. Die Positionen der H-Atome wurden aufgrund einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt. Ein Computerausdruck der Strukturfaktorrechnung, der Koordinaten, der Temperaturfaktoren und der molekularen Geometrie kann auf Anfrage zugeschickt werden.

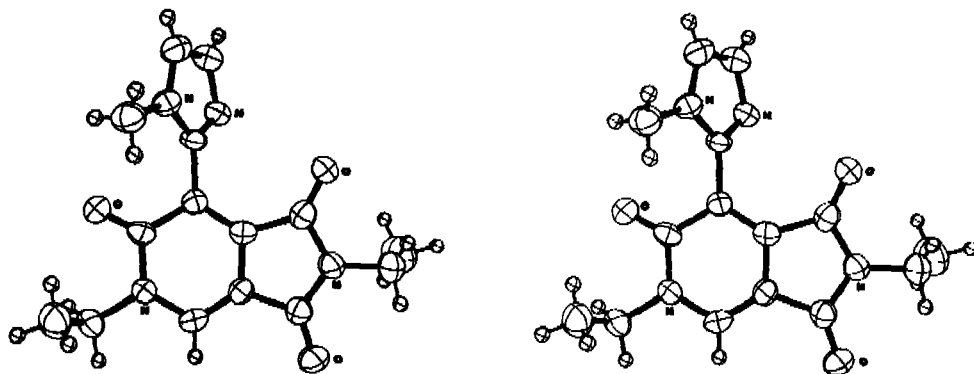


Fig. 1. Stereoskopische Abbildung der Molekel mit den 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden der thermischen Schwingung für C, N, O. Die Wasserstoffatome haben einheitliche B-Werte von 1 Å²

Diskussion. - Eine stereoskopische Ansicht der Molekel mit den Vibrationsellipsoiden ist in Fig. 1 gegeben. Die wichtigsten geometrischen Parameter und die Numerierung der Atome sind in Fig. 2 zusammengestellt. Die Zellkoordinaten (*Ic*-System) mit den LS-berechneten Standardabweichungen sowie orthogonale Koordinaten in Å, bezogen auf ein molekulares Achsensystem in der Pyridinebene, sind in Tabelle 1 gegeben. Ein kritischer Vergleich der beobachteten Bindungslängen mit theoretisch erwarteten Werten für C-C, C-O und C-N-Bindungen zeigt, dass die LS-berechneten Standardabweichungen wohl etwas zu tief liegen, was auf die Blockdiagonal-Approximation der LS-Berechnungen zurückzuführen ist. Realistische, mittlere Standardabweichungen für die Atompositionen sind etwa $\sigma(\text{C}) = 0,010$, $\sigma(\text{N}) = 0,009$, $\sigma(\text{O}) = 0,008$, $\sigma(\text{H}) = 0,10$ Å (s. auch Fig. 2).

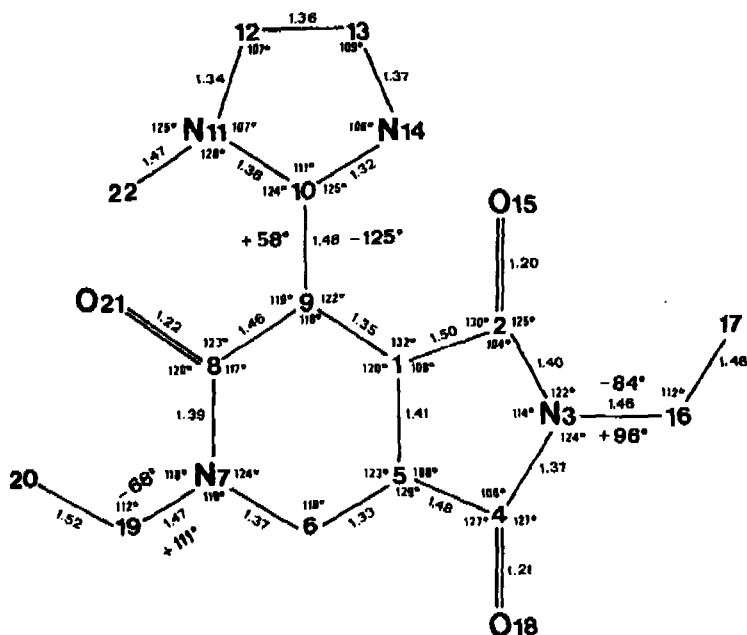


Fig. 2. Bindungslängen, Bindungswinkel und einige Torsionswinkel. Realistische, mittlere Standardabweichungen für Parameter zwischen schwereren Atomen betragen für Bindungen 0,014 Å, für Bindungswinkel 1,3° und für Torsionswinkel 1,8°

Der Succinimidring ist innerhalb der Fehlergrenzen flach, die mittlere Abweichung der fünf Ringatome aus der LS-Ebene beträgt 0,012 Å. Die fünf direkt an den Ring gebundenen Atome weichen z. T. signifikant von der Ebene ab, C(6) -0,118, C(9) 0,044, O(15) -0,158, C(16) 0,044 und O(18) -0,018 Å. Die N-Äthylgruppe steht beinahe senkrecht zur Ringebene. Die C(16)-C(17)-Bindung erscheint mit 1,48 Å etwas verkürzt, was auf die starke thermische Schwingung des C(17)-Atoms zurückzuführen ist (s. stereoskopische Darstellung der Schwingungsellipsoide in Fig. 1).

Der zentrale Pyridinring schliesst koplanar an den Succinimidring an. Der Pyridinring weist eine leichte, aber signifikante Faltung des Ringes entlang C(5)...C(8) auf (s. dazu Tabelle 1, orthonormierte Koordinaten). Die Äthylgruppe steht in einem Winkel von etwa 69° zur Pyridinebene und ist gegen die benachbarte Ketogruppe

Tabelle 1. Zellkoordinaten (x, y, z) mit den LS-berechneten Standardabweichungen in Klammern. Die Koordinaten für C, N, O sind mit 10^4 , die für H mit 10^3 zu multiplizieren. Orthonormierte Koordinaten (X, Y, Z) in $\text{\AA} \times 10^3$, bezogen auf ein Achsensystem mit X und Y in der LS-Ebene durch den Pyridinring

	x	y	z	X	Y	Z
C(1)	-1473(7)	1647(3)	-1401(5)	-828	1105	18
C(2)	-522(7)	1255(3)	-612(5)	-1395	2487	106
N(3)	321(6)	1720(2)	284(4)	-276	3321	23
C(4)	87(7)	2521(3)	141(5)	914	2659	-50
C(5)	-1050(7)	2613(3)	-959(5)	573	1220	-30
C(6)	-1571(7)	3279(3)	-1529(5)	1389	164	9
N(7)	-2631(5)	3205(2)	-2543(4)	822	-1077	23
C(8)	-3220(7)	2479(3)	-2994(5)	-546	-1296	-32
C(9)	-2542(6)	1760(3)	-2395(5)	-1411	-116	12
C(10)	-3112(7)	973(3)	-2848(5)	-2874	-295	-27
N(11)	-2991(6)	714(2)	-4011(4)	-3577	-1025	874
C(12)	-3627(8)	-24(3)	-4081(6)	-4872	-955	521
C(13)	-4111(8)	-209(3)	-2956(6)	-4944	-171	-583
N(14)	-3784(6)	424(2)	-2189(4)	-3678	234	-920
O(15)	-357(6)	551(2)	-736(4)	-2515	2853	319
C(16)	1353(9)	1366(4)	1281(6)	-397	4774	13
C(17)	363(13)	1121(5)	2302(8)	-675	5283	-1350
O(18)	714(6)	3041(2)	771(4)	2012	3153	-90
C(19)	-3171(8)	3929(3)	-3216(6)	1698	-2257	121
C(20)	-2472(9)	3973(4)	-4458(6)	1550	-2960	1453
O(21)	-4308(5)	2460(2)	-3812(4)	-977	-2424	-175
C(22)	-2336(9)	1147(3)	-5032(6)	-3057	-1788	2013
H(6)	-114(5)	372(2)	-130(4)	2222	287	125
H(12)	-349(8)	-31(4)	-467(6)	-5464	-1205	1032
H(13)	-473(7)	-63(3)	-263(6)	-5631	44	-1212
H(161)	182(7)	97(3)	98(5)	-1020	4969	541
H(162)	203(9)	179(3)	147(6)	439	4997	317
H(171)	110(12)	75(5)	278(8)	-996	6199	-1192
H(172)	-48(10)	72(4)	200(7)	-1528	4890	-1698
H(173)	3(5)	157(2)	252(3)	55	5059	-1732
H(191)	-294(6)	438(2)	-269(4)	2599	-1992	-101
H(192)	-423(8)	391(3)	-341(5)	1449	-2886	-442
H(201)	-311(9)	437(4)	-483(7)	1985	-3776	1287
H(202)	-147(7)	409(3)	-439(5)	1931	-2535	2068
H(203)	-260(7)	353(3)	-485(5)	736	-3092	1649
H(221)	-174(6)	155(3)	-480(5)	-2252	-1571	2235
H(222)	-174(8)	83(3)	-544(6)	-3568	-1674	2702
H(223)	-327(7)	133(3)	-532(5)	-2995	-2545	1594

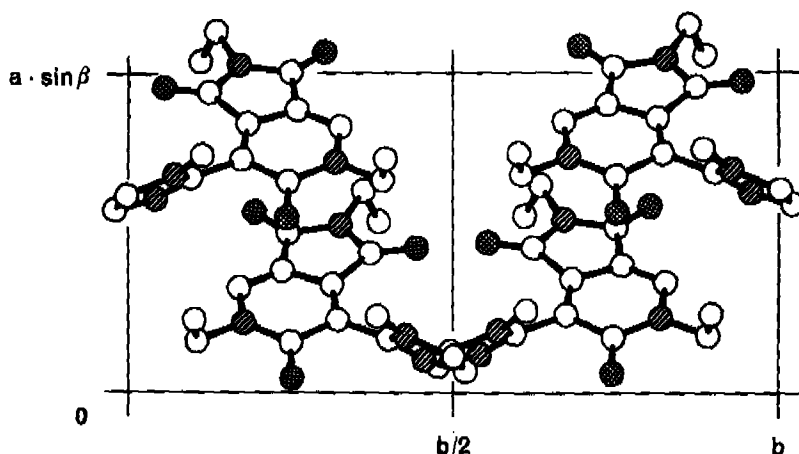


Fig. 3. Packungsdiagramm (○ = C, ⊗ = O, ▨ = N)

geneigt, was zu einem relativ kurzen intramolekularen Abstand O(21)...H(203) von 2,6(1) Å führt. Die H-Atome der endständigen Methylgruppe sind um *ca.* 15° aus der idealen «staggered» Stellung gedreht, wodurch ein zu naher Kontakt mit O(21) der Ketogruppe vermieden wird.

Der Imidazolring ist flach, die mittlere Abweichung der Ringatome von der LS-Ebene beträgt 0,002 Å. Der Ring steht mit einer Neigung von *ca.* 50° zum Pyridinring. Der Abstand der N-Methylgruppe zur Ketogruppe beträgt 3,09 Å und die Stellung der H-Atome ist so, dass die Torsionswinkel C(10)-N(11)-C(22)-H = 16, 139 und -95(4)° betragen.

Die Packung der Molekel ist aus Fig. 3 ersichtlich. Es existieren keine ungewöhnlich kurzen intermolekularen Abstände; alle intermolekularen Kontakte zwischen schwereren Atomen sind > 3,2 Å, zwischen schwereren und H-Atomen > 2,6 Å, und zwischen H-Atomen > 2,3 Å.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Troxler, H. P. Weber, A. Jaumin & H. R. Loosli, *Helv.* 57, 750 (1974).
 [2] R. Huber 'Crystallographic Computing', Munksgaard, Copenhagen, 96 (1969).
 [3] P. Coppens & W. C. Hamilton, *Acta crystallogr. A* 26, 71 (1970).

66. Enäther als Reaktionspartner von Organometallen II¹⁾

Hydroxyäthyl-allene und andere Folgeprodukte aus Dihydrofuran-Derivaten

von Bruno Schaub und Manfred Schlosser

Institut de Chimie Organique de l'Université, Rue de la Barre 2, 1005 Lausanne

(17. XII. 74)

Summary. Upon treatment with organolithium compounds, 2-alkyl-4,5-dihydrofurans undergo ring opening through β -elimination leading to the corresponding 3,4-dien-1-ol. If 3-chloro-2-methyl-4,5-dihydrofuran serves as a substrate, however, no 3-chloro-3,4-dien-1-ol can be isolated though it acts as a reaction intermediate. Its formation is slow compared to subsequent replacement of halogen by the organic moiety of the alkyllithium reagent. Thus penta-3,4-dien-1-ols are formed, which may isomerize, however, under certain reaction conditions affording terminal acetylenes. These as well as their allene precursors can be converted with sodium in ammonia into pent-4-en-1-ol or, respectively, pent-3-en-1-ol derivatives.

Sperrige Lithiumamide greifen Oxirane **1** nicht unmittelbar am Dreiring an, sondern entreissen in Nachbarstellung ein Proton [2] [3]. Anstatt zur Anlagerung kommt es somit zu einer ringöffnenden β -Eliminierung, die einen eleganten, vermutlich auch von der Natur benutzten Weg von Alkenen zu Allylalkoholen öffnet. Wie stehen die Aussichten, gleichartige Ringöffnungen an den um zwei Kohlenstoffatome reicheren 2-Alkyl-4,5-dihydrofuranen **2** [1] herbeizuführen und auf diese Weise zu Hydroxyäthyl-allenen **3** zu gelangen?

¹⁾ I. Mitteilung: s. [1].