

**Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 26. Mitt. [1]
Cyclokondensation von 4,5-substituierten Thiophen- bzw.
N-Alkylpyrrol-2,3-dionen mit *o*-Phenylendiamin**

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

^a Institut für Organische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

^b Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-7000 Stuttgart 80,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 18. März 1987. Angenommen 31. März 1987)

Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, 26 [1]. Cyclocondensation Reaction of 4,5-substituted Thiophene- and N-Alkylpyrrol-2,3-diones with o-Phenylendiamine

4-Benzoyl-5-phenylthiophene-2,3-dione (**1**) reacts with *o*-phenylendiamine to give the quinoxaline derivative **2** which cyclizes either to the furo[2,3-*b*]quinoxaline **4** or to the thieno[2,3-*b*]quinoxaline **5** depending on the reaction conditions. On the other hand, the pyrrol-2,3-diones **6** and *o*-phenylendiamine combine yielding the pyrrolidino[2,3-*b*][1,5]benzodiazepine derivatives **7**. The structures of all compounds were confirmed by IR and ¹³C NMR spectroscopic measurements based on X-ray structure determinations of **4/5** (mixed crystal) as well as **7b**. **4/5** crystallize triclinically in the space group P1 (Nr. 2) with two molecules per cell, while **7b** crystallizes monoclinically in space group P2₁/a (Nr. 14) with four molecules **7b** and four molecules DMSO per cell. The reaction pathways leading to the compounds **2**, **4**, **5**, and **7** are briefly discussed.

(*Keywords:* 3-Benzoyl-2-phenylthieno[2,3-*b*]quinoxaline; 1-Alkyl-5,10-dihydro-4,10-*a*-diphenyl-pyrrolidino[2,3-*b*][1,5]-benzodiazepin-2,3-dione; X-ray structure analysis; ¹³C NMR spectroscopy)

Einleitung

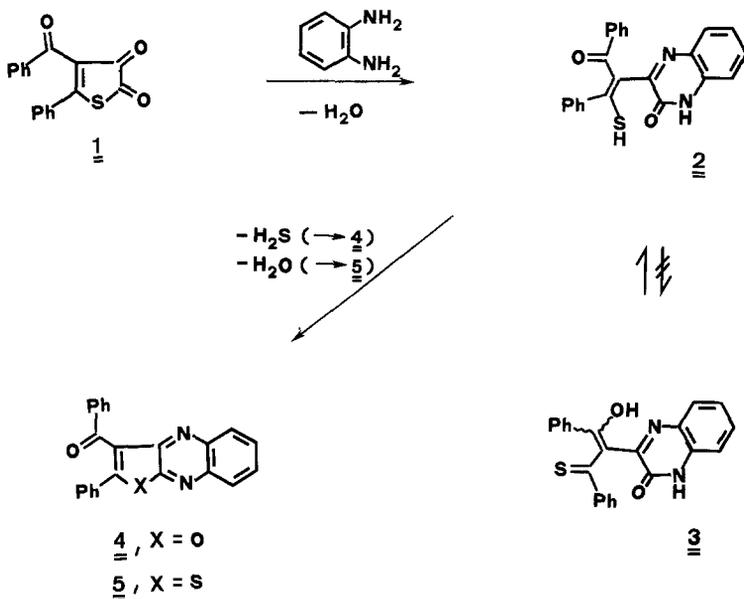
Das Chinoxalin-Ringerüst hat als Grundkörper biologisch aktiver Substanzen wie z. B. der Chinomycin-Antibiotika (Echinomycin) einiges Interesse gefunden [2]. Die klassische und auch heute noch meist

** Herrn em. Univ.-Prof. Dr. E. Ziegler zur Vollendung des 75. Lebensjahres mit besten Wünschen gewidmet.

verwendete einfache Synthesemöglichkeit für derartige Chinoxalin-Systeme besteht in der Umsetzung von offenkettigen oder cyclischen 1,2-Dicarbonylverbindungen mit 1,2-Diaminen vom Typ des *o*-Phenylendiamins [2]. Während die Kondensation bei Verwendung von „echten“ 1,2-Diketonen problemlos verläuft, ist dies bei Edukten mit nicht gleichwertiger Carbonylfunktion wie z. B. bei α -Oxocarbonsäurederivaten oder deren cyclischen Analoga (= heterocyclische 2,3-Dione) nicht immer der Fall [3–6]. Dies bestätigen auch eigene Erfahrungen mit 4-Alkyl-N-diaryl-amino-substituierten Pyrrol-2,3-dionen [3]. 4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dion reagiert hingegen in eindeutiger Weise mit *o*-Phenylendiamin unter Öffnung des Lactonringes zum entsprechenden Chinoxalin-Derivat, welches in einem weiteren Reaktionsschritt zum Furo[2,3-*b*]chinoxalin cyclisierbar ist [7]. Im folgenden sollen nun die Ergebnisse der Umsetzungen von *o*-Phenylendiamin mit dem Thiophen- bzw. N-Alkylpyrrol-2,3-dion-Analogen **1** bzw. **6** mitgeteilt werden.

Ergebnisse und Diskussion

4-Benzoyl-5-phenylthiophen-2,3-dion (**1**) reagiert mit *o*-Phenylendiamin bei 20 °C nahezu quantitativ unter Öffnung der Thiolacton-Gruppierung und anschließender Eliminierung von H₂O zum erwarteten Chinoxalin-2-on-Derivat **2**.



Die spektroskopischen Daten erlauben eine Unterscheidung der beiden Tautomeren **2** bzw. **3**:

Im ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** charakterisiert das Signal bei $\delta = 192.4$ ppm (t, 3.5 Hz) das Benzoyl-C, jenes bei 154.6 (s) das Lactam-C. Das triplettierte (3 Hz) Signal bei 138.6 ppm ist dem sp^2 -C-Atom zuzuordnen, welches die SH-Gruppe trägt. Das Fehlen von Signalen bei tieferem Feld als 200 ppm ist mit der tautomeren Struktur **3** nicht vereinbar, da Signale von C=S-Gruppierungen wohl im Bereich 220—250 ppm zu erwarten wären [8]. Im MS-Spektrum von **2** scheint der Molekülpeak mit geringer ($m/e = 384$, 5%), die strukturcharakteristischen Fragmentpeaks $m/e = 366$ ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$) bzw. 350 ($M^+ - \text{H}_2\text{S}$) jedoch mit sehr hoher Intensität (100% bzw. 85%) auf.

Dieses Verhalten weist auf die mögliche alternative Cyclisierung von **2** hin, wie sie auch in präparativem Maßstab durch Erhitzen in verschiedenen Lösungsmitteln realisierbar ist: Die gezielte H_2S -Abspaltung durch 2 h Erhitzen in *n*-Butanol führt zur Isolierung des bereits auf ähnlichem Weg [7] früher erhaltenen Furo[2,3-*b*]chinoxalins **4**, das Thieno[2,3-*b*]chinoxalin **5** resultiert durch 1.5 h Erhitzen von **2** in Ethanol/2*N* HCl unter Rückfluß. Die Strukturermittlung von **5**, insbesondere die Sicherstellung der Position des Schwefelatoms (*endo*- oder *exocyclic*) sowie gleichzeitig eine weitere Bestätigung der Konstitution von **4** gelang letztlich mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse eines Mischkristalls aus **4** und **5**:

Dieser kristallisierte aus einer gesättigten Lösung von **2** in d_6 -DMSO triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterkonstanten $a = 1095.6$ (3), $b = 1142.5$ (4), $c = 767.2$ (2) pm sowie $\alpha = 100.09$ (2)°, $\beta = 93.84$ (2)°, $\gamma = 110.3$ (5)°. Die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle beträgt 2, daraus berechnet sich die Dichte zu $d_c = 1.365$ g cm^{-3} . Das Verhältnis Schwefel/Sauerstoff liegt bei 65/35. **4** und **5** sind somit isomorph, alle Atome des kondensierten Ringsystems liegen erwartungsgemäß in einer Ebene. Nähere Details der Röntgenstrukturbestimmung wie Atomparameter, Bindungslängen und -winkel sind an anderer Stelle publiziert [9].

IR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten für **5** finden sich im experimentellen Teil.

Die Umsetzung der Pyrrol-2,3-dione **6** mit *o*-Phenylendiamin liefert dunkelrote Produkte, deren elementaranalytische Untersuchung zeigte, daß auch in diesen Fällen sich ein Mol **6** mit einem Mol des Diamins unter Eliminierung eines Mols H_2O verbunden hatten, was ein zu **1** analoges Reaktionsverhalten vermuten ließ. Das von **7b** exemplarisch aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum widerlegte jedoch diese Annahme, da einerseits das Benzoyl-C-Signal fehlte, andererseits bei $\delta = 77.6$ ppm offensichtlich ein sp^3 -C-Atom aufschien. Die zweifelsfreie Klärung dieser Strukturfrage gelang wiederum mit Hilfe einer Röntgenstrukturbestimmung von **7b**, die diesen Produkten **7** ein Pyrrolidino[2,3-*b*][1,5]benzodiazepin-Molekülgerüst zuwies.

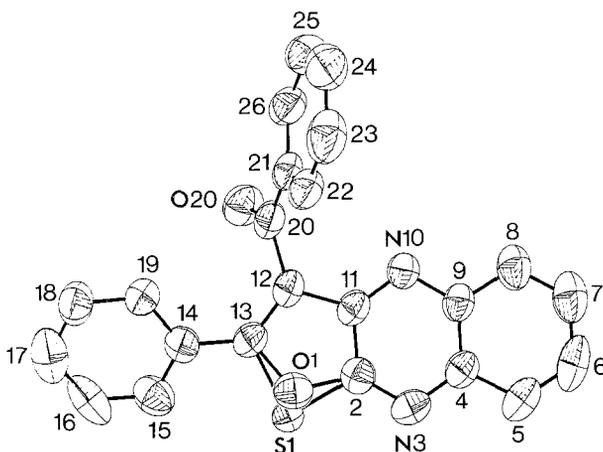


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Mischkristalls 4/5 mit Benennung der Atome des Grundgerüsts

N-1 = N-10
 C-3 = C-9
 C-4 = C-8
 C-5 = C-7
 C-6 = C-6
 N-8 = N-5
 C-9 = C-4
 C-11 = C-3
 C-12 = C-2
 N-13 = N-1
 O-25 = O-2
 O-26 = O-3

7b kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr.14) mit den Gitterkonstanten $a = 2737.3(5)$, $b = 1148.5(4)$, $c = 833.4(3)$ pm sowie $\beta = 91.81(3)^\circ$. Die Elementarzelle enthält $Z = 4$ Moleküle **7b** sowie 4 Lösungsmittelmoleküle (*DMSO*). Die berechnete Dichte beträgt 1.272 g cm^{-3} .

Bedingt durch drei vicinale sp^2 -Kohlenstoffe, liegen die Atome des Pyrrolidion-Ringes in einer Ebene. Das zweite planare Teilsystem in **7b** wird durch die Atome N-5, N-10, C-4 und den kondensierten Sechsring gebildet. Aus dieser Ebene sind die Atome C-3a und C-10a ausgelenkt (Abb. 3).

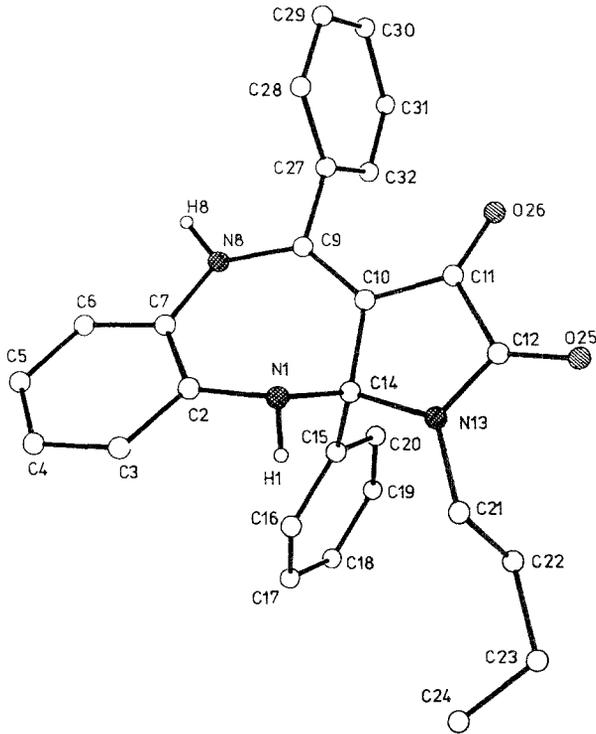


Abb. 2. Stereographische Projektion des Moleküls **7b** mit Benennung der Atome (Heteroatome sind gekennzeichnet: *N* kariert, *O* schraffiert)

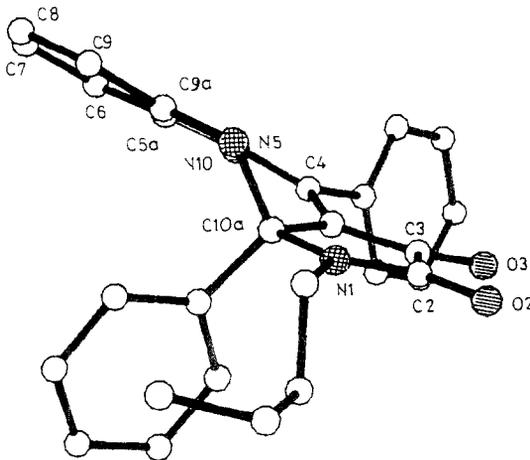
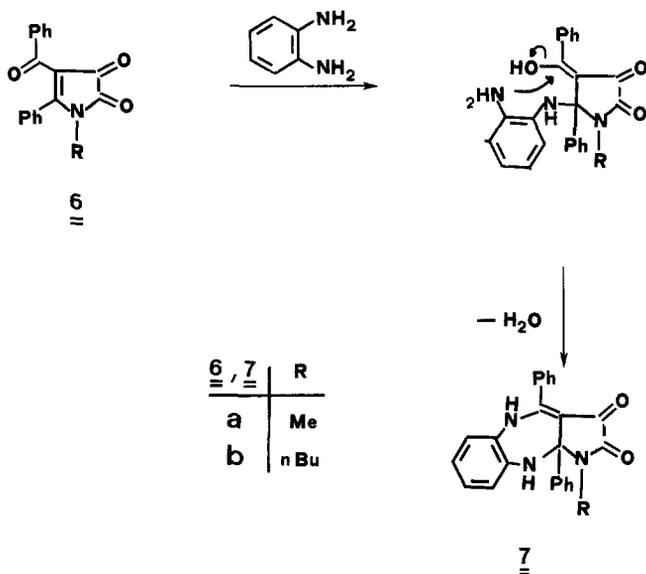


Abb. 3. Spezielle stereographische Projektion von **7b** mit nomenklaturgemäßer Benennung der Atome

Offensichtlich infolge von Konjugationseffekten zwischen dem Pyrroldion-System und den Atomen C-4 und N-5 weichen die endocyclischen Atomabstände in diesen Bereichen teilweise beträchtlich von den klassischen Bindungslängen ab [10].



Die Strukturanalogie von **7 a, b** ist durch nahezu identische IR-Spektren angezeigt (**7 a**: C=O-Absorptionsbanden bei 1700, 1660 cm^{-1} ; **7 b**: 1700, 1665 cm^{-1}). Basierend auf der gesicherten Struktur von **7 b**, ist die Zuordnung der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten problemlos: Die Signale bei $\delta = 176.8$ (s) bzw. 164.8 (t, 3 Hz) sind den Carbonyl-C-Atomen C-3 bzw. C-2 zuzuordnen, während die beiden Multipletts bei 154.6 und 154.2 ppm von den quartären C-Atomen C-5a bzw. C-9a stammen müßten. Das Tripletts bei 141.2 (t, 4 Hz) für das C-4 stimmt mit Literaturwerten gut überein [11], ebenso die Werte für das von zwei Stickstoff-Atomen flankierte sp^3 -C-Atom (77.6 ppm) [11, 12].

Die Bildung von **7** verläuft offenbar über einen nucleophilen Angriff des Diamins an C-5 des Pyrroldions. Für ein derartiges Additionsverhalten von primären Aminen und anderen Nucleophilen an Pyrrol-2,3-dione vom Typ **6** gibt es zahlreiche Beispiele [1, 13]. Das so gebildete Primäraddukt stabilisiert sich durch weiteren nucleophilen Ringschluß und Eliminierung von H_2O an der ursprünglichen Benzoyl-Gruppe in **6**. Ursache für die gegenüber **1** sowie auch dem analogen Furan-2,3-dion [7]

geänderte Reaktionsweise der Pyrrolidione **6** mit *o*-Phenylendiamin ist wohl die größere Stabilität von Lactam-Bindungen gegenüber nucleophilen Angriffen im Vergleich zu Lacton- bzw. Thiolacton-Gruppierungen. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß Pyrrolo-[2,3-*b*] [1,5]benzodiazepine ganz allgemein aufgrund beruhigender und blutdrucksenkender Wirkungen erhebliches pharmakologisches Interesse gefunden haben [14].

Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer Mod 1106. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 298. ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 200 (*TMS* interner Standard). Massenspektren: MAT 111. Schmelzpunkte Apparat nach Dr. *Tottoli* (Fa. Büchi), nicht korrigiert.

3-(1-Benzoyl-2-mercapto-2-phenylethylenyl)-chinoxalin-2(1*H*)-on (**2**)

Man versetzt eine Lösung von 0.21 g (0.75 mmol) **1** in Toluol bei 20 °C unter Rühren mit 0.08 g *o*-Phenylendiamin, ebenfalls gelöst in Toluol. Nach 30 min fallen 0.27 g (98% d. Th.) einer rötlichbraunen Substanz an, die aus *n*-Butanol in Nadeln kristallisiert; Schmp. 187—190 °C.

C₂₃H₁₆N₂O₂S (384.4). Ber. C 71.88 H 4.17 N 7.29 S 8.34.
Gef. C 71.54 H 4.31 N 7.10 S 8.40.

IR (KBr): 1 670, 1 575 (b, CO, CC).

¹³C-NMR (*d*₆-DMSO): 192.4 (t, 3.5 Hz), 154.6 (s), 147.0 (s), 144.8, 138.6 (t, 3 Hz), 138.0, 118.0 (s).

MS (70 eV): *m/e*(%) = 384 (*M*⁺, 5), 366 (100), 350 (85).

3-Benzoyl-2-phenyl-furo[2,3-*b*]chinoxalin (**4**)

Nach 2 h Erhitzen von 0.35 g **2** in siedendem *n*-Butanol kristallisieren beim Abkühlen 0.15 g (47% d. Th.) einer gelben, fluoreszierenden Substanz, die mit einem Literaturpräparat [7] identisch ist.

3-Benzoyl-2-phenyl-thieno[2,3-*b*]chinoxalin (**5**)

Ein Gemisch von 0.66 g (1.7 mmol) **2**, 3.3 ml 2*N* HCl und 5 ml Ethanol wird 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten der Lösung versetzt man mit wenig H₂O, wodurch eine gelbe Substanz ausfällt, die aus *n*-Butanol umkristallisierbar ist. Ausbeute 0.35 g (56% d. Th.); Schmp. 182—184 °C.

C₂₃H₁₄N₂OS (366.4). Ber. C 75.41 H 3.83 N 7.65 S 8.74.
Gef. C 75.29 H 3.88 N 7.47 S 8.51.

IR (KBr): 1 670 (s, CO), 1 600 (s, CC).

¹³C-NMR (*d*₆-DMSO): 191.3, 149.1, 148.6, 140.0, 138.6, 135.0, 110.3 (quartäre C).

1-Methyl-5,10-dihydro-4,10a-diphenyl-pyrrolidino[2,3-b][1,5]benzodiazepin-2,3-dion (7a)

0.23 g (0.8 mmol) **6a** und 0.12 g (1.1 mmol) *o*-Phenylendiamin werden 4–5 h bei 20 °C in Toluol gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wäscht man den Rückstand mit Ether und kristallisiert aus Methanol/H₂O um. Es resultieren 0.17 g (56% d. Th.) rote Kristalle, die bei 241–243 °C schmelzen.

C₂₄H₁₉N₃O₂ (381.2). Ber. C 75.59 H 4.99 N 11.02.
Gef. C 75.30 H 5.02 N 10.85.

IR (KBr): 3 400—3 200 (NH), 3 000 (CH), 1 700, 1 660 (s, CO).

1-Butyl-5,10-dihydro-4,10a-diphenyl-pyrrolidino[2,3-b][1,5]benzodiazepin-2,3-dion (7b)

0.34 g (1 mmol) **6b** und 0.12 g (1.11 mmol) *o*-Phenylendiamin ergeben wie bei der Herstellung von **7a** beschrieben 0.29 g (67% d. Th.) an roter Substanz, die, aus Dioxan/H₂O umkristallisiert, bei 204–206 °C schmilzt.

C₂₇H₂₅N₃O₂ (423.3). Ber. C 76.60 H 5.91 N 9.93.
Gef. C 76.42 H 5.92 N 9.85.

IR (KBr): 3 400—3 200 (NH), 3 000 (CH), 1 700, 1 665 (s, CO).

¹³C-NMR (*d*₆-DMSO): 176.8 (s), 164.8 (t, 3 Hz), 154.6, 154.2 (m), 141.2 (t, 4 Hz), 113.2 (s), 77.6 (m).

Röntgenstrukturanalyse des Mischkristalls 4/5: siehe [9]

Röntgenstrukturanalyse von 7b

Für die Datensammlung am automatischen Vierkreisdiffraktometer P3 (Syntex) wurde ein roter Kristall mit den Abmessungen 0.2 × 0.4 × 0.1 mm verwendet. Die Intensitäten von 5 342 unabhängigen Reflexen *hkl* wurden nach dem ω -Verfahren (MoK α , Graphitmonochromator) mit einem Scan-Bereich von 1° gemessen. Es wurden 3 684 Reflexe *hkl* mit $F \geq 3\sigma(F)$ erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL 83 [15] auf einer Eclipse S/250. Mit Hilfe Direkter Methoden ließen sich die Phasenbeziehungen von 414 Struktur Faktoren und damit der größte Teil der Atompositionen des Molekülgerüsts festlegen. Anschließend dreidimensionale *Fouriersynthesen* sicherten die Positionen aller Nichtwasserstoffatome. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab schließlich $R = 0.050$ bei anisotroper Beschreibung und unter Einschluß der Wasserstoffatome. Deren Positionen wurden geometrisch berechnet und mit konstantem, isotropem U bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52327, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tabelle 1 enthält die Ortsparemeter und die thermischen Parameter, die Bindungsabstände sind Tabelle 2, die wesentlichen Bindungswinkel Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

	x	y	z	U
N(1)	1716(1)	5529(2)	6143(3)	37(1)*
C(2)	1370(1)	6272(3)	6822(4)	39(1)*
C(3)	1450(1)	7469(3)	6768(5)	52(1)*
C(4)	1129(1)	8256(3)	7402(5)	64(1)*
C(5)	718(2)	7858(4)	8134(7)	64(2)*
C(6)	626(1)	6682(3)	8181(5)	56(1)*
C(7)	938(1)	5886(3)	7498(4)	41(1)*
N(8)	775(1)	4717(2)	7508(4)	46(1)*
C(9)	983(1)	3702(3)	7155(5)	39(1)*
C(10)	1468(1)	3543(3)	6853(4)	37(1)*
C(11)	1672(1)	2526(3)	6123(4)	43(1)*
C(12)	2197(1)	2851(3)	5727(4)	39(1)*
N(13)	2278(1)	3946(3)	6251(3)	36(1)*
C(14)	1855(1)	4469(3)	7045(4)	33(1)*
C(15)	2008(1)	4710(3)	8803(4)	34(1)*
C(16)	2198(1)	5779(3)	9283(5)	46(1)*
C(17)	2384(2)	5940(4)	10836(5)	59(2)*
C(18)	2390(2)	5037(4)	11918(4)	67(1)*
C(19)	2202(2)	3976(4)	11463(4)	61(1)*
C(20)	2002(1)	3816(3)	9931(5)	45(1)*
C(21)	2764(1)	4472(2)	6268(3)	41(1)*
C(22)	3113(1)	3938(3)	7516(5)	51(1)*
C(23)	3618(1)	4500(4)	7499(5)	64(2)*
C(24)	3630(2)	5720(5)	8088(8)	86(2)*
O(25)	2490(1)	2230(2)	5046(3)	52(1)*
O(26)	1506(1)	1567(2)	5807(3)	68(1)*
C(27)	639(1)	2702(3)	7130(4)	44(1)*
C(28)	688(1)	1851(3)	8277(5)	65(1)*
C(29)	361(2)	943(3)	8331(6)	78(2)*
C(30)	-7(1)	856(3)	7200(6)	85(2)*
C(31)	-64(1)	1699(4)	6052(6)	85(2)*
C(32)	255(1)	2636(3)	6013(4)	65(1)*
S	634(1)	5199(1)	2964(2)	69(1)*
S ⁻	648(3)	4988(7)	1688(13)	105(4)*
O	225(1)	5323(3)	1680(4)	76(1)*
O ⁻	228(7)	5036(18)	3027(52)	118(13)*
C(33)	1079(2)	6187(4)	2389(5)	100(2)*
C(34)	941(2)	3893(4)	2446(7)	125(2)*

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor

Tabelle 2. Bindungslängen (pm)

N(1)-H(1)	84.5(25)	N(1)-C(2)	140.6(4)
N(1)-C(14)	147.4(4)	C(2)-C(3)	139.3(5)
C(2)-C(7)	139.8(5)	C(3)-C(4)	137.8(5)
C(4)-C(5)	137.4(6)	C(5)-C(6)	137.5(6)
C(6)-C(7)	138.7(5)	C(7)-N(8)	141.6(4)
N(8)-H(8)	77.0(28)	N(8)-C(9)	133.5(5)
C(9)-C(10)	137.0(5)	C(9)-C(27)	148.5(5)
C(10)-C(11)	143.8(5)	C(10)-C(14)	150.7(5)
C(11)-C(12)	153.2(5)	C(11)-O(26)	121.7(4)
C(12)-N(13)	134.8(4)	C(12)-O(25)	122.5(4)
N(13)-C(14)	148.0(5)	N(13)-C(21)	145.9(4)
C(14)-C(15)	153.6(5)	C(15)-C(16)	138.7(5)
C(15)-C(20)	139.2(5)	C(16)-C(17)	138.8(6)
C(17)-C(18)	137.4(6)	C(18)-C(19)	137.2(6)
C(19)-C(20)	138.5(5)	C(21)-C(22)	152.0(5)
C(22)-C(23)	152.4(5)	C(23)-C(24)	148.5(7)
C(27)-C(28)	137.1(5)	C(27)-C(32)	138.4(5)
C(28)-C(29)	137.6(5)	C(29)-C(30)	136.0(6)
C(30)-C(31)	136.6(6)	C(31)-C(32)	138.8(6)
S-S ⁻	109.2(11)	S-O	153.2(4)
S-O ⁻	113.2(20)	S-C(33)	174.3(5)
S-C(34)	177.8(5)	S ⁻ -O	122.2(9)
S ⁻ -O ⁻	163.0(35)	S ⁻ -C(33)	189.4(10)
S ⁻ -C(34)	160.9(10)	O-O ⁻	117.0(42)

Tabelle 3. Bindungswinkel (°)

H(1)-N(1)-C(2)	112.1(18)	H(1)-N(1)-C(14)	111.5(18)
C(2)-N(1)-C(14)	117.5(3)	N(1)-C(2)-C(3)	118.6(3)
N(1)-C(2)-C(7)	123.9(3)	C(3)-C(2)-C(7)	117.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)	122.2(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119.5(3)
C(4)-C(5)-C(6)	119.6(4)	C(5)-C(6)-C(7)	121.3(4)
C(2)-C(7)-C(6)	119.8(3)	C(2)-C(7)-N(8)	125.1(3)
C(6)-C(7)-N(8)	115.0(3)	C(7)-N(8)-H(8)	110.7(21)
C(7)-N(8)-C(9)	133.5(3)	H(8)-N(8)-C(9)	115.7(21)
N(8)-C(9)-C(10)	125.5(3)	N(8)-C(9)-C(27)	113.7(3)
C(10)-C(9)-C(27)	120.8(3)	C(9)-C(10)-C(11)	125.3(3)
C(9)-C(10)-C(14)	124.6(3)	C(11)-C(10)-C(14)	109.7(3)
C(10)-C(11)-C(12)	105.9(3)	C(10)-C(11)-O(26)	132.7(3)
C(12)-C(11)-O(26)	121.4(3)	C(11)-C(12)-N(13)	107.7(3)
C(11)-C(12)-O(25)	126.1(3)	N(13)-C(12)-O(25)	126.2(3)
C(12)-N(13)-C(14)	113.6(3)	C(12)-N(13)-C(21)	122.0(3)
C(14)-N(13)-C(21)	123.6(3)	N(1)-C(14)-C(10)	111.0(3)
N(1)-C(14)-N(13)	107.5(3)	C(10)-C(14)-N(13)	103.0(3)
N(1)-C(14)-C(15)	113.3(3)	C(10)-C(14)-C(15)	113.5(3)
N(13)-C(14)-C(15)	107.8(3)	C(14)-C(15)-C(16)	121.5(3)
C(14)-C(15)-C(20)	120.1(3)	C(16)-C(15)-C(20)	118.0(3)
C(15)-C(16)-C(17)	120.6(4)	C(16)-C(17)-C(18)	120.6(4)
C(17)-C(18)-C(19)	119.5(4)	C(18)-C(19)-C(20)	120.4(4)
C(15)-C(20)-C(19)	120.8(4)	N(13)-C(21)-C(22)	113.1(3)
C(21)-C(22)-C(23)	111.9(3)	C(22)-C(23)-C(24)	114.1(4)
C(9)-C(27)-C(28)	119.6(3)	C(9)-C(27)-C(32)	121.3(3)
C(28)-C(27)-C(32)	119.0(3)	C(27)-C(28)-C(29)	120.9(3)
C(28)-C(29)-C(30)	120.1(4)	C(29)-C(30)-C(31)	120.0(4)
C(30)-C(31)-C(32)	120.5(4)	C(27)-C(32)-C(31)	119.5(3)
S ⁻ -S-0	52.3(5)	S ⁻ -S-0 ⁻	94.2(22)
0-S-0 ⁻	49.4(21)	S ⁻ -S-C(33)	80.3(5)
0-S-C(33)	104.5(2)	0 ⁻ -S-C(33)	144.8(13)
S ⁻ -S-C(34)	63.0(5)	0-S-C(34)	104.5(2)
0 ⁻ -S-C(34)	110.2(12)	C(33)-S-C(34)	98.2(2)
S-S ⁻ -0	82.7(6)	S-S ⁻ -0 ⁻	43.8(12)
0-S ⁻ -0 ⁻	45.7(12)	S-S ⁻ -C(33)	65.1(4)
0-S ⁻ -C(33)	110.7(6)	0 ⁻ -S ⁻ -C(33)	102.1(11)
S-S ⁻ -C(34)	79.8(6)	0-S ⁻ -C(34)	135.2(7)
0 ⁻ -S ⁻ -C(34)	96.4(11)	C(33)-S ⁻ -C(34)	98.6(5)
S-0-S ⁻	45.0(5)	S-0-0 ⁻	47.2(10)
S ⁻ -0-0 ⁻	85.8(11)	S-0 ⁻ -S ⁻	42.0(12)
S-0 ⁻ -0	83.4(23)	S ⁻ -0 ⁻ -0	48.4(14)
S-C(33)-S ⁻	34.7(3)	S ⁻ -H(33c)-C(33)	77.2(4)
S-C(34)-S ⁻	37.2(4)		

Literatur

- [1] 25. Mitt.: a) *Akcamur Y, Kollenz G* (1987) *Org Prep Proc Int* 19(1): 52; b) *Akcamur Y, Penn G, Ziegler E, Sterk H, Kollenz G, Peters K, Peters E-M, von Schnering HG* (1986) *Monatsh Chem* 117: 231
- [2] a) *Cheeseman GWH* (1963) Recent advances in quinoxaline chemistry. In: *Katritzky AR, Boulton AJ* (eds) *Advances in heterocyclic chemistry*, vol 2. Academic Press, New York, p 203; b) *Cheeseman GWH, Werstink ESG* (1978) Quinoxaline chemistry: developments 1963—1975. In: *ibid* vol 22, p 367
- [3] *Kollenz G* (1972) *Liebigs Ann Chem* 762: 13; dort weitere Literaturhinweise
- [4] *Joshi KC, Chand P, Dandia A* (1984) *Ind J Chem Sect B* 23 (8): 743
- [5] *Bernier JL, Henichart JP* (1979) *J Heterocycl Chem* 16: 717
- [6] *Schneller SW, Sun JH* (1977) *Heterocycles* 6: 137
- [7] *Ott W, Ziegler E, Kollenz G* (1976) *Synthesis* 7: 477
- [8] *Kalinowski HO, Kessler H* (1974) *Org Magn Res* 6: 307
- [9] *Peters K, Peters E-M, von Schnering HG, Kollenz G, Terpetschnig E, Ott W* (1986) *Z Kristallogr* 177: 301
- [10] a) *Hine J* (1975) *Structural effects on equilibria in organic chemistry*, 1st edn. Wiley-Interscience, New York; b) *Häfelinger G* (1975) *General and theoretical aspects of amidines and imidic acid derivatives*. In: *Patai S* (ed) *The chemistry of amidines and imidates*, 1st edn. Wiley, New York, p 4
- [11] *Kollenz G, Penn G, Ott W, Peters K, Peters E-M, von Schnering HG* (1984) *Chem Ber* 117: 1310
- [12] *Kollenz G* (1978) *Monatsh Chem* 109: 249
- [13] a) *Kollenz G, Ott W, Ziegler E, Peters K, von Schnering HG, Quast H* (1980) *Liebigs Ann Chem* 1980: 1801; b) *Penn G* (1984) *Dissertation*, Univ Graz, Kap 1; c) *Terpetschnig E* (1986) *Diplomarbeit*, Univ Graz, Kap 1, 2 und 3
- [14] a) *Schulte E* (1975) *Dtsch Apoth Ztg* 115: 1828; b) *Watthly JWH, Stanton J* (1984) Azepines, part 2. In: *Weissberger A, Taylor EC* (eds) *The chemistry of heterocyclic compounds*, vol 43. Wiley-Interscience, New York, p 262
- [15] *Sheldrick GM* (1983) SHELXTL. An integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data. Universität Göttingen