

## Über Synthese und Struktur des *p*-Tolylbiguanid-Zimtaldehyd-Kondensates in ethanolischer Salzsäure

Hans Wolfgang Schramm<sup>1,\*</sup>, Manfred Schubert-Zsilavec<sup>1</sup> und Ferdinand Belaj<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Institut für Pharmazeutische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

<sup>2</sup> Institut für Anorganische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

### Synthesis and Structure of the Condensation Product of *p*-Tolylbiguanide-Cinnamaldehyde in Ethanolic Hydrochloric Acid

**Summary.** 4-Tolylbiguanide reacts with cinnamaldehyde in ethanolic hydrochloric acid at *pH* 1 to yield 4,6-diamino-1,2-dihydro-1-(4-methylphenyl)-2-styryl-1,3,5-triazin (**5**·HCl). The structure was established on the basis of NMR-techniques including two-dimensional experiments. A single crystal X-ray crystal structure analysis of **5** was carried out at 100 K: C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>·HCl, *M<sub>r</sub>* = 341.84, triclinic, *P* 1, *a* = 9.740(4), *b* = 10.055(4), *c* = 10.077(2) Å, *α* = 75.60(2)°, *β* = 88.92(2)°, *γ* = 66.61(2)°, *V* = 873.8(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *d<sub>x</sub>* = 1.299 g/cm<sup>3</sup>m, *μ* = 0.22 mm<sup>-1</sup>, *R* = 5.57%, *R<sub>w</sub>* = 5.56% (2 451 observations, 236 parameters).

**Keywords.** Cinnamaldehyde, reaction with *p*-tolylbiguanide; 4,6-Diamino-1,2-dihydro-*s*-triazine; [4,6-Diamino-1,2-dihydro-1-(4-methylphenyl)-2-styryl-1,3,5-triazin], synthesis; NMR-data; X-ray analysis.

### Einleitung

Aromatisch substituierte Biguanide reagieren mit Aldehyden und Ketonen [1–4] zu Dihydro-1,3,5-triazin-4,6-diaminen, mit *α,β*-ungesättigten Ketonen zu 1-Aryl-3-(3,4-dihydro-2-pyrimidinyl)-guanidinen [5], mit *α,β*-ungesättigten Estern hingegen uneinheitlich. Während Crotonsäureester zu Triazindiaminen [6] reagiert, werden bei der Reaktion von Zimtsäureethylester mit Arylbiguaniden ausschließlich 1-(1,4-Dihydro-6-hydroxy-4-phenyl-2-pyrimidinyl)-3-(aryl)-guanidine isoliert [7].

Das Ziel unserer Untersuchungen war es nun, teilhydrierte Pyrimidine mit basischer Seitenkette durch Umsetzung von Arylbiguaniden mit *α,β*-ungesättigten Aldehyden herzustellen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde zunächst Zimtaldehyd (**1**) mit *p*-Tolylbiguanid (**2**) zur Reaktion gebracht.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Aufklärung der Struktur der dabei erhaltenen Verbindung.

### Ergebnisse und Diskussion

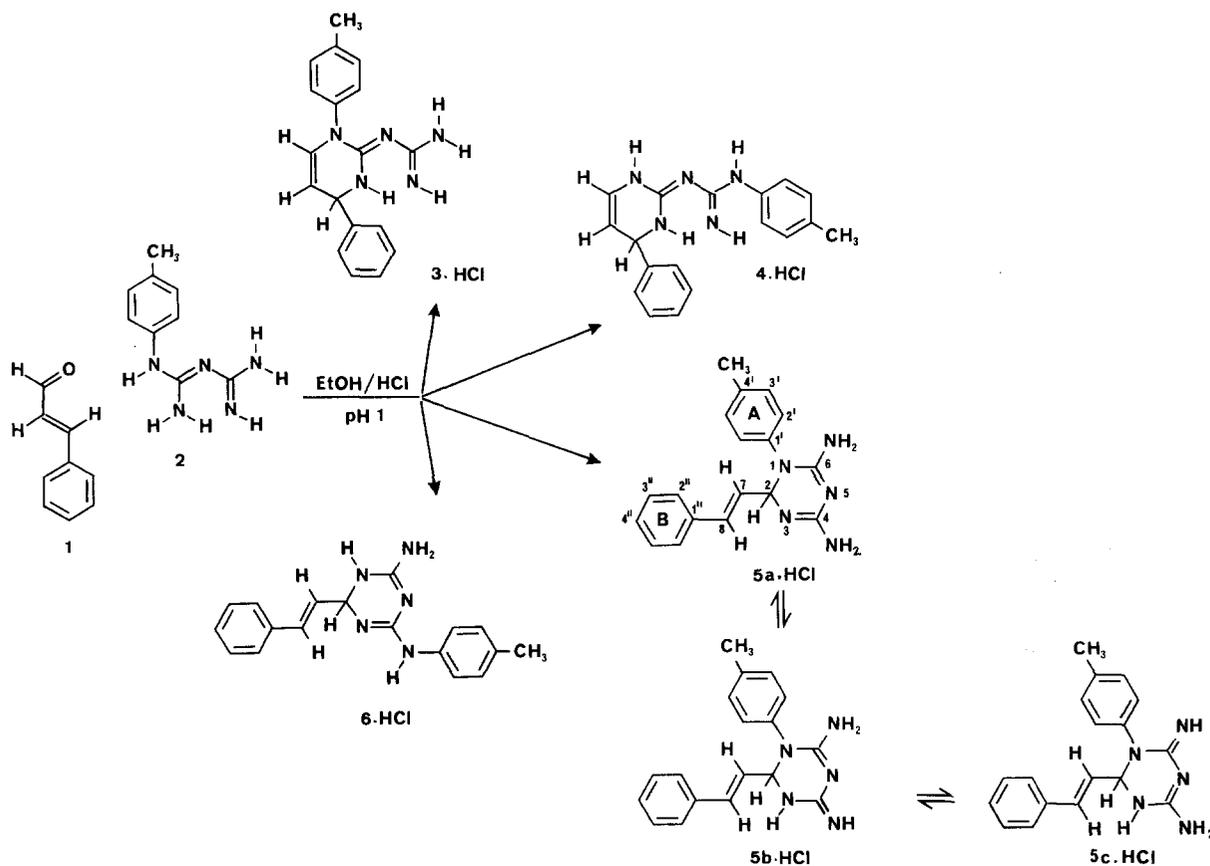
Vorerst wurde Zimtaldehyd (**1**) in schwach saurem Medium mit *p*-Tolylbiguanid (**2**, als Monohydrochlorid) unter variierten Bedingungen umgesetzt; es fand jedoch

keine Umsetzung statt. Hingegen erhält man in ethanolischer Salzsäure bei  $pH$  1 – unter diesen Bedingungen liegt das Biguanid **2** in der doppelt protonierten Form vor – bei der Reaktion von **1** mit **2** in der Siedehitze ein farbloses Hydrochlorid in hoher Ausbeute und Reinheit. Auf Grund der Elementaranalyse und des chemischen Verhaltens waren für die isolierte Verbindung a priori die Strukturen **3–6** in Betracht zu ziehen (s. Schema 1).

Wird der protonierte Carbonylkohlenstoff des Zimtaldehydes (**1**) vom sekundären Stickstoffatom N-1 des Biguanides (**2**·2 HCl) angegriffen und erfolgt Ringschluß durch Addition des Stickstoffes N-2 an den  $\beta$ -Kohlenstoff von **1**, bildet sich das 3,4-Dihydro-4-phenyl-1-(*p*-tolyl)-pyrimidinylidenguanidin (**3**). Erfolgt der Angriff des sterisch weniger gehinderten N-5 des Tolybiguanids **2**·2 HCl am Kohlenstoff C-1 von **1** und anschließend Ringschluß durch Anlagerung des Stickstoffatoms N-4 an den vinylogenen Kohlenstoff von **1**, entsteht das 1-(*p*-Tolyl)-3-(3,4-dihydro-4-phenyl-2-pyrimidinylden)-guanidin (**4**).

Bei zu geringer Reaktivität des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms des protonierten Zimtaldehydes (**1**) ist hingegen die Dihydrotriazinbildung in Betracht zu ziehen [6].

In diesem Fall reagiert der Carbonylkohlenstoff von **1** mit den sekundären Stickstoffatomen N-1 und N-5 des protonierten Biguanides **2**·2 HCl zum 4,6-Diamino-1,2-dihydro-1-(4-methylphenyl)-2-styryl-1,3,5-triazin (**5a**) oder seinen Tautomeren **5b** bzw. **5c**; bei der Reaktion der primären Stickstoffatome N-2 und N-5 mit dem C-1 des Zimtaldehydes (**1**) jedoch zum 6-Amino-1,2-dihydro-4-(4-methylphenylamino)-2-styryl-1,3,5-triazin (**6**).



Schema 1

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR (in ppm, TMS) von **5** in  $\text{DMSO}-d_6$ 

C-Nr.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$		C-Nr.	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	
		5a	5b			5a	5b
6		157.56 <sup>a</sup>	157.62 <sup>b</sup>	2'	7.27		127.90
4		156.78 <sup>a</sup>	156.83 <sup>b</sup>	2''	7.45		126.95
1'			138.44	7	6.42		125.02
4'			135.03 <sup>c</sup>	2	5.52		69.49
1''			134.98 <sup>c</sup>	C <sup>4'</sup> -CH <sub>3</sub>	2.31		20.70
8	6.52		133.88	NH	6.69		
3'	7.28		130.62	NH <sub>2</sub>	7.72		
3''	7.33		128.69	NH	7.89		
4''	7.30		128.59				

$^3J_{\text{H}-2, \text{H}-7} = 7.30 \text{ Hz};$   $^3J_{\text{H}-7, \text{H}-8} = 15.76 \text{ Hz}$

a, b, c Zuordnung nicht bewiesen

Zur Ermittlung von Konstitution und Konformation des Zimtaldehyd-Biguanid-Kondensates wurde neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.

### Spektroskopische Untersuchungen

Da das zu untersuchende Molekül zwei Phenylreste (A und B, siehe Schema 1) mit zum Teil überlappenden Protonen- bzw. dicht nebeneinander liegenden Kohlenstoffresonanzen zeigt, konnte die Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale nur durch mehrere zweidimensionale NMR-Experimente (*HH-COSY*, *HC-COSY*) getroffen werden. Die dabei ermittelten Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

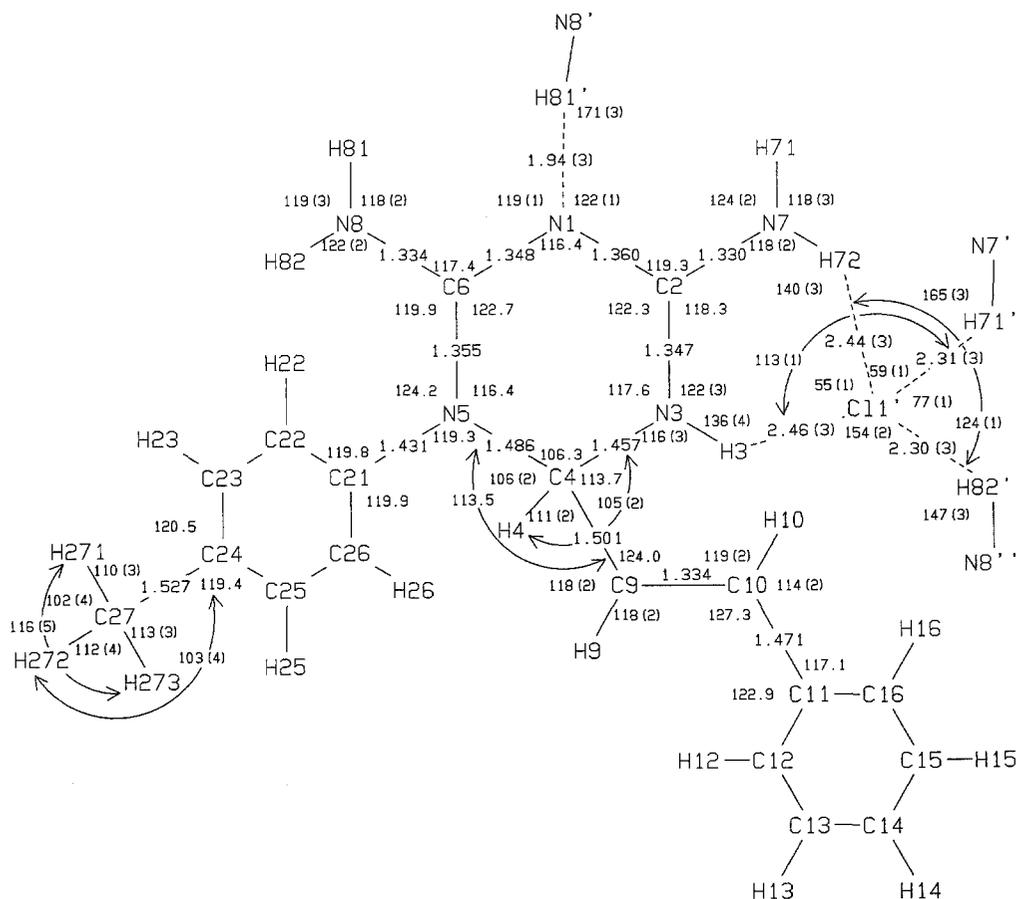
Für die Strukturzuordnungen erwies sich neben dem Protonenspektrum auch das *long-range HH-COSY*-Experiment als besonders aussagekräftig: In Übereinstimmung mit den postulierten Strukturen **3–6** beobachtet man im Protonenspektrum ein Dreispinsystem mit chemischen Verschiebungen von 5.52 ppm, 6.42 ppm und 6.52 ppm. Gegen die Strukturvarianten **3** und **4** sprechen jedoch sowohl das im *long-range HH-COSY*-Spektrum beobachtete Kreuzsignal von den *ortho*-Protonen bei 7.45 ppm des Aromaten B zum olefinischen Proton bei 6.52 ppm als auch die Kopplungskonstante von 15.76 Hz der beiden olefinischen Protonen.

Ebenfalls gegen diese Strukturvarianten sprechen die durchgeführten NOE-Differenzmessungen: Beim Anregen der *ortho*-Protonen des Aromaten B erkennt man im Differenzspektrum das Dublett bzw. das Doppeldublett der olefinischen Protonen (siehe Schema 1). Sättigen der Resonanzen der olefinischen Protonen führt umgekehrt zu einer Verstärkung der Signale der *ortho*-Protonen des Phenylringes B. Die räumliche Nähe der untersuchten Substituenten kann jedoch nur mit der Styrylpartialstruktur von **5** und **6** in Einklang gebracht werden.

Gegen den Strukturvorschlag **6** spricht die Unempfindlichkeit der untersuchten Verbindung gegenüber Oxidationsmitteln. Dies zeigt sich unter anderem darin, daß

es, nach Zugabe von 0.3 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zur  $\text{DMSO}-d_6$ -Meßlösung und darauffolgender Wartezeit von einer Stunde, bei nochmaliger Aufnahme des Kohlenstoffspektrums zu keiner Änderung der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffresonanzen kommt [8]. Demnach ist der untersuchten Verbindung die Struktur **5** zuzuschreiben.

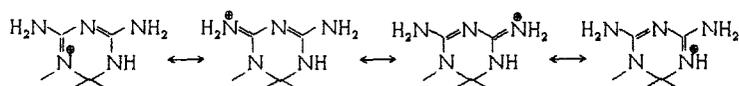
Aus den NH-Resonanzen im Integrationsverhältnis von 1:2:1 geht weiters hervor, daß **5** in  $\text{DMSO}-d_6$  vorwiegend in der Iminoform **5b** oder **5c** vorliegt. Dieser Befund steht auch im Einklang mit dem Massenspektrum: Neben dem Molekülionenpeak bei  $m/z=305$  (54%) wird das Ion mit  $m/z=303$  (100% [ $M-2\text{H}$ ]) beobachtet. Bei Vorliegen der Form **5a** sollte jedoch – aufgrund der hohen Aromatisierungstendenz der Diaminoform **5a** – ein Ion mit  $m/z=304$  [ $M-1\text{H}$ ] auftreten, was jedoch nicht beobachtet werden konnte (für das MS von **5b** siehe Exp. Teil).



**Abb. 1.** Schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel in **5**. Die Standardabweichungen betragen 0.003–0.005 Å bzw. 0.2–0.3°, falls nicht anders angegeben. Bindungsparameter, die während der Verfeinerungen durch Randbedingungen fixiert wurden (C–H-Abstände 1.08 Å, N–H-Abstände 1.02 Å, Winkel in den Phenylringen 120°) sind nicht angeführt

### Kristallstrukturanalyse von **5**

Die Kristallstrukturanalyse zeigte eindeutig, daß bei der Reaktion von **1** mit **2** nicht eines der erwarteten Dihydropyrimidinderivate **3** oder **4**, sondern das Diamino-*s*-triazin-Derivat **5** erhalten wurde. Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel, sowie die von der chemischen Nomenklatur verschiedene Benennung der Atome. Eine Suche in der Cambridge Structural Database [9] lieferte 5 Kristallstrukturen nichtkondensierter Diamino-*s*-triazin-Derivate. Die Bindungsparameter des Diamino-*s*-triazin-Fragmentes von **5** zeigen keine signifikanten Abweichungen von den Mittelwerten der Bindungsparameter der durch die Suche erhaltenen Verbindungen. Wie in **5** ist in keiner der gefundenen Kristallstrukturen ein H-Atom an das zwischen den beiden Aminogruppen liegende, sondern an das andere, nicht-substituierte Ring-N-Atom gebunden. Bemerkenswert ist in **5**, sowie in den anderen 5 Kristallstrukturen die Übereinstimmung der 6 C–N-Bindungsabstände um C2 und C6, wobei die beiden exocyclischen C–N-Bindungen signifikant noch kürzer sind. Zum Vergleich beträgt der C–N-Abstand im Anilin 1.39 Å. Das zeigt, daß für das Kation in **5** die folgenden 4 mesomeren Grenzstrukturen anzunehmen sind:

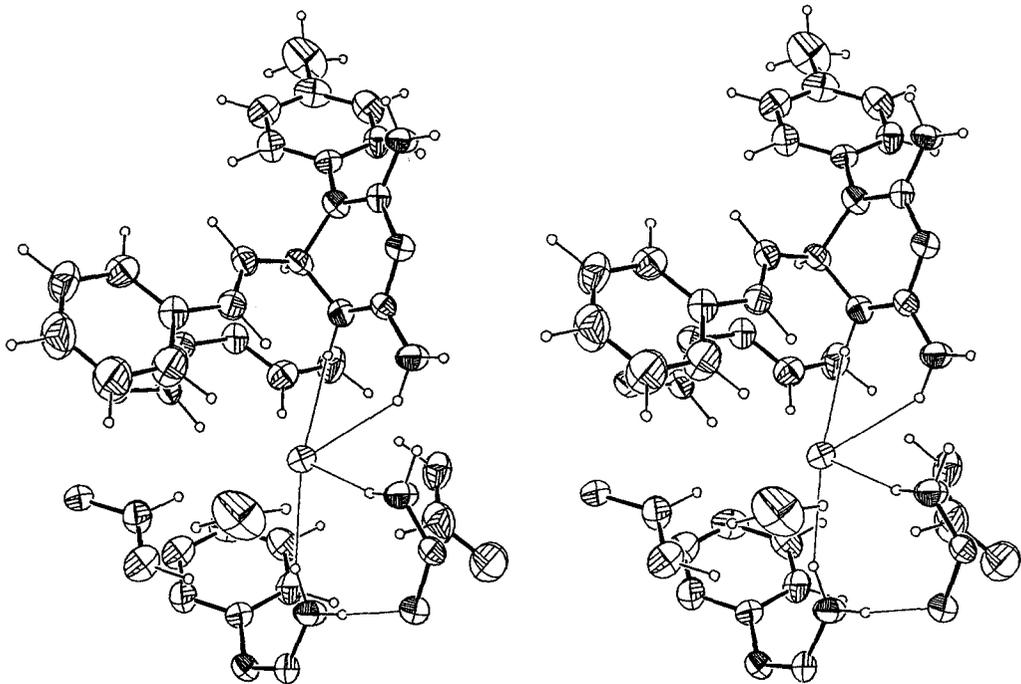


In **5** sind die Fragmente A (N1, C2, N3, N7), B (C4, N5, C6, C21) und C (N5, C6, N1, N8) innerhalb der Fehlergrenzen planar (auch die an N3, N7 und N8 gebundenen Wasserstoffatome zeigen keine signifikanten Abweichungen von der Planarität), das Fragment D (N3, C4, C9, C10) ist beinahe planar; der Phenylring P (C11–C16) und der *p*-Tolylring T (C21–C26) wurden planar verfeinert. Die Winkel zwischen den Normalen auf die so definierten „least-squares“-Ebenen betragen: A–B 32.4(2)°, A–C 12.3(2)°, B–C 20.1(2)°, A–D 87.8(2)°, B–D 74.5(2)°, D–P 8.1(2)°, B–T 47.3(2)°.

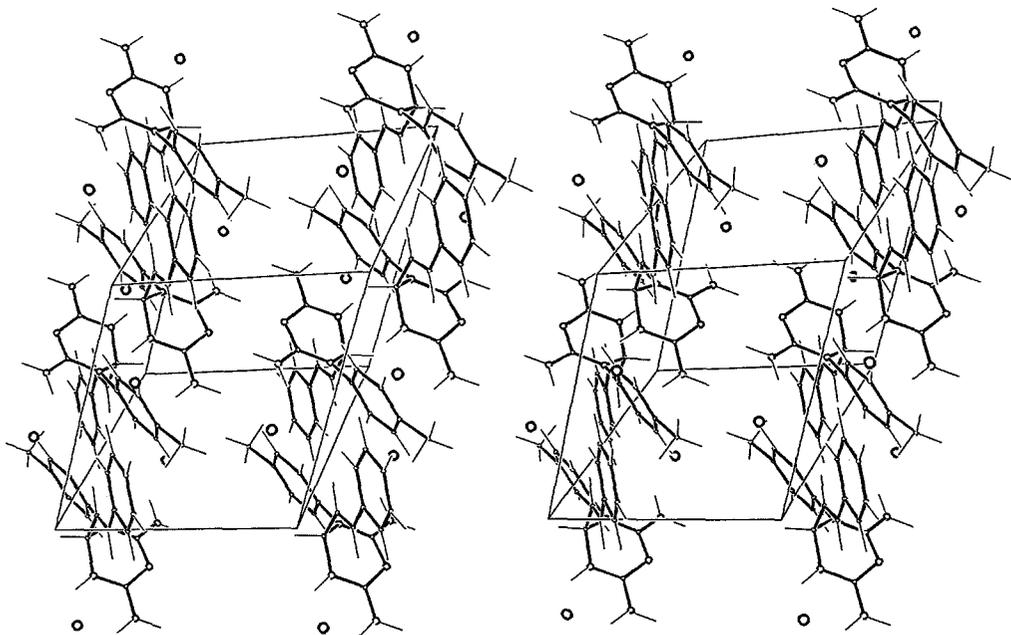
Abb. 2 zeigt eine stereoskopische ORTEP-Zeichnung des Kations sowie des Cl<sup>–</sup>-Ions zusammen mit allen Atomen, die weniger als 5 Å vom Anion entfernt sind, Abb. 3 ein Stereopackungsbild der Kristallstruktur von **5**: von den 5 an Stickstoff gebundenen H-Atomen sind 4 (H3, H71, H72, H82) im Abstand von 2.30(3)–2.46(3) Å an das Chloridion koordiniert, weitere Koordinationspartner gibt es erst ab 2.77 Å (H-Atome an C gebunden). Das fünfte H-Atom H81 bildet zu N1 eine vermutlich starke Wasserstoffbrückenbindung aus, und zwar so, daß ein Kation mit seinen Enantiomeren durch zwei Wasserstoffbrücken (dazwischen liegt ein Symmetriezentrum; vgl. Zentrum der Abb. 3) verbunden ist.

Die durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die Strukturen des Kondensates aus **1** mit **2** im stark sauren Medium als 1,2-Dihydro-*s*-triazinhydrochlorid (**5a**·HCl) im Kristall und als tautomeres 4-Imino-*s*-triazinaminhydrochlorid (**5b**·HCl) in *DMSO-d*<sub>6</sub>-Lösung. Stellvertretend für die zutreffende Form werden die Kondensate **5** in dieser Arbeit als 4,6-Diamino-1,2-dihydro-1-(4-methylphenyl)-2-styryl-1,3,5-triazinhydrochlorid (**5a**·HCl) bezeichnet.

Dieser (bei aliphatischen Ketonen mit Arylbiguaniden in der Literatur [1, 4] beschriebene) Reaktionsverlauf war für vinyloge Aldehyde unerwartet, da insbe-



**Abb. 2.** Stereographische Projektion des Kations von **5**, sowie aller Atome, deren Abstand vom Chloridion weniger als 5 Å beträgt. Die Wasserstoffatome wurden mit willkürlichen Radien, die übrigen Atome mit den beobachteten Temperaturellipsoiden (90% Wahrscheinlichkeit) gezeichnet; die Stickstoffatome wurden durch eine engere Schraffur markiert



**Abb. 3.** Stereopackungsbild der Kristallstruktur von **5**. Die Atome wurden mit willkürlichen Radien gezeichnet, die kristallographischen Achsen haben die Orientierung: *a* nach links, *b* nach unten, *c* nach vorne

**Tabelle 2.** Relative Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope bzw. äquivalente isotrope Temperaturfaktor-koeffizienten ( $\cdot 10^3$ ,  $U$ -Werte in  $\text{\AA}^2$ ) von **5**. Der isotrope Temperaturfaktor hat die Form  $T = \exp(-8\pi^2 U_{iso} \sin^2 \Theta / \lambda^2)$ ; die Werte für  $U_{iso}$  wurden für die Nicht-Wasserstoffatome als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors berechnet

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}$
N1	6263(3)	4135(3)	6637(3)	128(16)
C2	6809(4)	4069(4)	7895(3)	118(19)
N3	8240(3)	3186(3)	8406(3)	129(17)
H3	8637(52)	3100(56)	9367(22)	658(166)
C4	9066(4)	1949(4)	7806(3)	133(18)
H4	10237(11)	1702(38)	8020(33)	135(92)
N5	8733(3)	2567(3)	6291(3)	124(16)
C6	7280(4)	3464(4)	5827(3)	118(18)
N7	5921(3)	4938(3)	8636(3)	166(17)
H71	4801(10)	5568(41)	8374(40)	359(86)
H72	6336(42)	4824(47)	9599(19)	359(86)
N8	6812(3)	3723(3)	4516(3)	160(17)
H81	5710(14)	4392(43)	4195(41)	437(95)
H82	7492(41)	3209(44)	3851(34)	437(95)
C9	8739(4)	585(4)	8359(3)	150(19)
H9	9270(42)	-356(27)	7922(36)	297(113)
C10	7859(4)	458(4)	9370(3)	152(20)
H10	7303(43)	1405(27)	9794(37)	325(115)
C11	7639(2)	-897(2)	10092(2)	141(19)
C12	8397(2)	-2287(2)	9814(2)	178(21)
C13	8170(2)	-3538(2)	10565(2)	219(22)
C14	7185(2)	-3400(2)	11595(2)	280(25)
C15	6427(2)	-2009(2)	11873(2)	320(28)
C16	6654(2)	-758(2)	11122(2)	244(23)
H12	9160	-2394	9016	347(52)
H13	8758	-4615	10349	347(52)
H14	7009	-4368	12176	347(52)
H15	5664	-1902	12671	347(52)
H16	6066	318	11338	347(52)
C21	9940(2)	2246(2)	5426(2)	116(18)
C22	10094(2)	3418(2)	4443(2)	164(20)
C23	11348(2)	3130(2)	3689(2)	201(22)
C24	12448(2)	1671(2)	3919(2)	191(22)
C25	12294(2)	500(2)	4902(2)	190(21)
C26	11040(2)	787(2)	5656(2)	173(20)
H22	9243	4547	4265	322(59)
H23	11468	4037	2928	322(59)
H25	13146	-630	5080	322(59)
H26	10921	-120	6417	322(59)
C27	13859(5)	1352(6)	3146(4)	345(27)
H271	13940(75)	2397(36)	2642(63)	1117(140)
H272	13575(70)	1013(71)	2291(46)	1117(140)
H273	14852(41)	496(56)	3772(51)	1117(140)
Cl1	2302(1)	7131(1)	8335(1)	160(5)

sonders im stark sauren Medium die Aminalbildung zum Dihydro-s-triazin (**5**) eine untergeordnete Rolle spielen sollte.

Der Bildungsmechanismus im sauren Medium und die Reaktion beim  $pH$  der Biguanidbase wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein [8].

### Experimenteller Teil

IR-Spektren wurden auf einem Perkin Elmer 1720-X in KBr aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit Geräten des Typs Bruker AC-360 ( $^1\text{H}$ : 360.13 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 90.54 MHz) sowie Bruker AM-

500 ( $^1\text{H}$ : 500.13 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125.75 MHz) in 5 mm Meßzellen bei 21 °C Probenkopftemperatur aufgenommen. Die zweidimensionalen NMR-Experimente wurden mit den vom Gerätehersteller bereitgestellten Programmen durchgeführt. Die Massenspektren wurden auf einem Varian-Mat-312 bei 70 eV mit Direkt-Einlaß-System gemessen.

*4,6-Diamino-1,2-dihydro-1-(4-methylphenyl)-2-styryl-1,3,5-triazinhydrochlorid (5·HCl)*

11.35 g (0.05 mol) *p*-Tolylbiguanid·HCl und 6.6 g (0.05 mol) Zimtaldehyd werden in 20 ml Ethanol abs. suspendiert und mit ethanolischer Salzsäure (bei –10 °C gesättigt) auf *pH* 1 gebracht und 4 h unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird der gebildete Niederschlag 2 × mit 10 ml kaltem Ethanol abs. durchgerührt und aus Ethanol-Wasser (2 : 1) umkristallisiert. Es fallen 13.1 g (77%) reines 5·HCl in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 231 °C aus. DC (Kieselgel, Chloroform-Methanol 80 : 20):  $R_f = 0.27$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{Cl}$  (341.84). Ber. C 63.24, H 5.90, N 20.49, Cl 10.37; gef. C 62.97, H 5.84, N 20.39, Cl 10.17. IR: 3 450(m), 3 310(s), 3 240(s), 3 140(s) (N–H)-Valenz, 3 060(s), 3 040(m), 2 920(m), 2 860(m) (C–H)-Valenz, 1 669(s), 1 636(s) (C=N)-Valenz, 1 555(s), 1 536(s) (N–H)-Def., 1 594(s), 1 559(s), 1 489(s) (C=C)-Valenz, 969(m), 820(m), 785(m) (C–H)-Def. MS:  $m/z$  (rel. Int.)  $M^+$  302(78), 260(11), 220(10), 215(10), 202(70), 173(12), 158(11), 133(19), 132(23), 131(19), 115(15), 107(25), 106(24), 91(77), 77(22), 65(13), 43(18), 36(13).

*4,6-Diamino-1,2-dihydro-1-(4-methylphenyl)-2-styryl-1,3,5-triazin (5)*

3.41 g (0.01 mol) 5·HCl wird in 150 ml Natriummethanolatlösung (aus 0.23 g Natrium in 150 ml Ethanol abs.) 1 h unter Rückfluß erhitzt und der Niederschlag aus Ethanol umkristallisiert. Es fallen 1.14 g (37%) reines 5 in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 140 °C aus. DC (Kieselgel, Chloroform-Methanol 80 : 20):  $R_f = 0.17$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5 \cdot 1$  Ethanol (303.38). Ber. C 68.35, H 7.17, N 19.93; gef. C 68.32, H 7.26, N 19.95. IR: 3 495(m), 3 390(m), 3 200(w) (N–H)-Valenz, 3 060(m), 3 020(m), 2 960(m), 2 920(m), 2 860(m) (C–H)-Valenz, 1 675(m), 1 620(s) (C=N)-Valenz, 1 520(s) (N–H)-Def., 1 605(s), 1 580(s), 1 505(m) (C=C)-Valenz, 960(m), 820(m), 755(m) (C–H)-Def.

*Kristallstrukturanalyse von 5*

Von einem farblosen Kristall (0.24 × 0.45 × 0.48 mm) wurde die Kristallstruktur bei 100 K wie folgt bestimmt: Modifiziertes STOE 4-Kreis Diffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ); Bestimmung der Zellkonstanten durch „least-squares“-Anpassung an die Diffraktometerwinkel von 54 sorgfältig zentrierten Reflexen; Datensammlung aller Reflexe einer Hemisphäre mit  $2\Theta < 56^\circ$  ( $\sin \Theta/\lambda < 0.661 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\omega$ -Scan, Scanbreite 1.2°); Datenreduktion (LP-Korrektur) der 4 549 gemessenen, davon 2 688 signifikanten Reflexe [Signifikanzkriterium  $I > 2.5 \sigma(I)$ ]; Mittelung der äquivalenten zu 2 451 symmetrieunabhängigen Reflexen; Strukturlösung mit Direkten Methoden [10 a] lieferte alle Nicht-Wasserstoffatompositionen, die anisotrop verfeinert wurden [10 b]; Durchführung einer empirischen Absorptionskorrektur mit DIFABS [10 c] nach Miteinbeziehung der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome an berechneten Positionen; eindeutige Lokalisation der 5 an N3, N7 und N8 gebundenen Wasserstoffatome. Da auch ein Konjugationssystem mit einem Wasserstoffatom gebunden an N1 statt an N3 möglich ist, wurde – allerdings eindeutig erfolglos – versucht, ein Wasserstoffatom, gebunden an N1, zu verfeinern. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus [alle C–H-Abstände auf 1.08 Å, alle N–H-Abstände auf 1.02 Å fixiert, Phenylringe als regelmäßige Sechsecke mit C–C-Abständen von 1.395 Å, gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome der Amino-, Methyl- und Phenylgruppen, Gewichtung  $w = 1/\sigma^2(F)$ ] zeigte eine berechnete Differenz-Fourier-Synthese keine Maxima über  $0.43 \text{ e\AA}^{-3}$ , die *R*-Faktoren betragen bei 2 451 Observablen und 236 Parametern  $R = 5.57\%$  und  $R_w = 5.56\%$ . Die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Für die diversen Berechnungen wurden die Computerprogramme in Lit. [10] verwendet.

## Dank

Die Autoren danken Herrn Univ. Prof. Dr. E. Haslinger, Laboratorium für Organische Chemie (NW II) der Universität Bayreuth, für die eingeräumten Meßzeiten am 500 MHz-Kernresonanzspektrometer. Herrn Dr. J. Reiner, Zentrale Analytik der Universität Bayreuth, sei für die Aufnahme des Massenspektrums gedankt. F. B. dankt Herrn Ass.-Prof. Doz. Dr. Ch. Kratky, Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz, für die Überlassung des Diffraktometers.

## Literatur

- [1] Carrington H. C., Crowther A. F., Stacey G. J. (1954) *J. Chem. Soc.*: 1017
- [2] Baker B. R., Ho B. T. (1954) *J. Heterocyc. Chem.* **2**: 72
- [3] Curd F. H. S., Rose F. L., Hendry J. A. (1948) *J. Chem. Soc.*: 1945
- [4] Modest E. J., Levine P. (1956) *J. Org. Chem.* **21**: 14
- [5] Schramm H. W., Wendelin W., Holanik O. (1982) *Sci. Pharm.* **50**: 279
- [6] Thurston J. T. (1949) US Patent 2,461,943; (1949) *Chem. Abstr.* **43**: 3854
- [7] Sokolovskaya S. V., Sokolova V. N., Magidson O. Y. (1957) *J. Gen. Chem. USSR* **27**: 839
- [8] Schramm H. W. (in Vorbereitung) *Sci. Pharm.*
- [9] Allen F. H., Kennard O., Taylor R. (1983) *Acc. Chem. Res.* **16**: 146
- [10] (a) Sheldrick G. M. (1986) SHELXS-86, A Computer Program for Crystal Structure Solution. Univ. of Göttingen; (b) Sheldrick G. M. (1976) SHELX-76, A Computer Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge, England; (c) DIFABS: Walker N., Stuart D. (1983) *Acta Crystallogr.* **A 39**: 158; (d) PLATON: Spek A. L. (1982) In: Sayre D. (ed.) *Computational Crystallography*. Clarendon Press, Oxford, p. 528; (e) Johnson C. K. (1965) ORTEP. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA

*Eingegangen 8. Januar 1991. Angenommen 14. März 1991.*