Synthese und Umsetzungen von 4-Acyl/Carbamoyl-N-aryl-3-chloro-pyrrol-2,5-dionen: Kristallstruktur eines auf Wasserstoffbrückenbindungen basierenden supramolekularen Bandes [1]

Synthesis and Reactions of 4-Acyl/Carbamoyl-N-aryl-3-chloro-pyrrol-2,5-diones:
Crystal Structure of a Supramolecular Ribbon Based on Hydrogen Bonds [1]

Rolf W. Saalfrank^{a,*}, Bernd Hörner^a, Stephan Reck^a, Jochen Nachtrab^a, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b, Hans Georg von Schnering^b

^a Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen

^b Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70506 Stuttgart

Z. Naturforsch. **51 b**, 1084–1098 (1996); eingegangen am 14. August 1995

2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurans, Pyrrol-2,5-diones, Intermolecular H-Bridges, X-Ray

Reaction of malondiamides **1** with oxalyl chloride (**2**) leads to the formation of 2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran hydrochlorides **3** and 2,3-dioxo-2,3-dihydro-furanes **4**, respectively. The structure of **3a** was established by X-ray diffraction. The β -oxo-dibenzylamides **5** react with **2** regioselectively to give the 2,3-dioxo-2,3-dihydrofurans **6**. Addition of water in 1,4-position to **6a** yields hydroxy-enol **7**, which forms bimolecular aggregates via intermolecular hydrogen bonds as shown by X-ray analysis. Intramolecular C,N-bisacylation of β -oxoamides **8** and malondiamides **11** with **2** leads to the pyrrol-2,5-diones **9** and **12**. Reaction of the enols **9** and **12** with thionyl chloride leads to 3-chloro-pyrrol-2,5-diones **13**. 3-Amino-pyrrol-2,5-diones **15** are obtained from **13** and amines **14**, while 1, ω -diamines **16** yield the bispyrrol systems **17**. X-ray diffraction analysis of **17g** reveals a supramolecular ribbon based on intermolecular hydrogen bonds between two different conformers of **17g** and in addition establishes unequivocally the imid-structures of **9** and **12**. Intermolecular cyclisation of **13** with amino-tetrazol **18** gives the azido-pyrrolo-pyrimidine-diones **20**, which reacts with triphenylphosphane to give phosphinimines **22**. The structure of **22a** was established by X-ray diffraction.

Einleitung

Wie wir bereits in einer früheren Arbeit beschrieben haben [1, 2], erhält man bei der Umsetzung von

* Sonderdruckanforderungen an
Prof. Dr. R. W. Saalfrank.

Malonsäure-di(alkyl/aryl)diamiden **1** mit Oxalylchlorid (**2**) 4-Di(alkyl/aryl)carbamoyl-5-di(alkyl/aryl)amino-2,3-dioxo-2,3-dihydrofurane als Hydrochloride **3** [3] oder als hydrochlorid-freie Verbindungen **4** [3].

Von dem Hydrochlorid **3c** liegt nunmehr eine Röntgenstruktur vor (Abb.1). Demnach erfolgt die Protonierung des primär entstehenden Furan-2,3-dions am Carbamoylsauerstoffatom in 4-Position, das aus der Ebene des Furangerüsts herausgedreht ist. Das am Sauerstoffatom fixierte Wasserstoffatom weist in Richtung Furangerüst auf das Chloridion, das über der Ebene des Furanringes steht. Der Abstand des Wasserstoffatoms zum Sauerstoffatom beträgt 110.7 pm und zum Chloridion 173.3 pm. **3c** kristallisiert mit einem Molekül Chloroform.

Setzt man die unsymmetrisch substituierten β -Oxocarbonsäure-dibenzylamide **5** mit Oxalylchlorid (**2**) um, so entstehen von den zwei möglichen konstitutionsisomeren 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofuranen regioselektiv ausschließ-

Abb. 1. Molekülstruktur von **3c** im Kristall mit der Benennung der Atome analog Tab. I - III (bis auf H-Hydroxy ohne H-Atome).

lich die 4-Dibenzylcarbamoyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofurane **6a** [3], **b**.

Beim Versuch, von **6a** röntgenfähige Kristalle zu erhalten, isolierten wir farblose Nadeln. Dabei handelt es sich aufgrund der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse um das Hydroxy-Enol **7**. Die Verbindung **7** entsteht offensichtlich aus **6a** durch 1,4-Addition des im Lösungsmittel Essigsäureethylester enthaltenen Wassers. Die Struktur von **7** (Abb. 2) bestätigt indirekt die Regiochemie der Umsetzungen von **6** mit **2** und zeigt, daß die C-5-Position des Furanringes als Ort geringer Elektrophilie für den Angriff von Nukleophilen geeignet ist. Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen und Berechnungen von Ziegler *et al.* über das Reaktionsverhalten von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran [4]. Verbindung **7** liegt im Kristall durch Ausbildung von intermole-

Abb. 2. Molekülstruktur des über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Dimers von **7** mit der Benennung der Atome analog Tab. IV - VI (bis auf H-Enol ohne H-Atome).

kularen Wasserstoffbrückenbindungen über die neu entstandene Enol-Funktion an Kohlenstoff C 3 und dem Lacton-Carbonyl-Sauerstoff als bimolekulares Aggregat vor. Der Abstand H(3)-O(2a) bzw. O(2)-H(3a) beträgt 191 pm.

Im Gegensatz zur Darstellung von Furan-2,3-dionen, die aus 1,3-Diketonen mit Oxalylchlorid (**2**) [5] zugänglich sind, ist zur Synthese von **3**, **4** und **6** eine Zugabe von MgCl₂ zur Steigerung der Reaktivität von **1** und **5** nicht erforderlich.

Während Malonsäure-di(alkyl/aryl)diamide **1** bzw. β -Oxocarbonsäure-di(alkyl/aryl)amide **5** bei Reaktion mit Oxalylchlorid (**2**) via C,O-Bisacylierung Furan-2,3-dione **3**, **4** und **6** bilden, zeigen β -Oxocarbonsäure-mono(alkyl/aryl)amide **8** bzw. Malonsäure-mono(alkyl/aryl)diamide **11** ein völlig anderes Reaktionsverhalten.

14,15	a	b	c	d	e	f
R ¹	Ph	Ph	t-Bu	Ph	Ph	NHBz
R ²	Ph	Ph	Ph	Bz	Bz	Bz
R ³	t-Bu	C ₅ H ₁₁	t-Bu	t-Bu	Bz	t-Bu

16,17	a	b	c	d	e
R ¹	Ph	t-Bu	t-Bu	t-Bu	t-Bu
R ²	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
R	-(CH ₂) ₂ -	o-C ₆ H ₄	1,2-(E)-C ₆ H ₁₀	-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₄ -

16,17	f	g	h	i
R ¹	t-Bu	t-Bu	t-Bu	t-Bu
R ²	Ph	Ph	Ph	Ph
R	p-C ₆ H ₄	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -	p-C ₆ H ₄ -CH ₂ -p-C ₆ H ₄	-(CH ₂) ₂ -

Die Umsetzung von **8** bzw. **11** mit Oxalylchlorid (**2**) liefert durch C,N-Bisacylierung die 4-Acyl-3-hydroxy-pyrrol-2,5-dione **9** bzw. die 4-Carbamoyl-3-hydroxy-pyrrol-2,5-dione **12** [6]. NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge liegen die Verbindungen **9** im Solvens CDCl₃ bei 20°C zu etwa

Abb. 3. Molekülstruktur von Monomer **17g** im Kristall mit der Benennung der Atome analog Tab. VII - IX (bis auf Enamin-H ohne H-Atome).

30% mit der korrespondierenden Enolform **10** im Gleichgewicht. Die direkte C,N-Bisacylierung unter Bildung von Imid-Systemen ist gegenüber der Reaktion aus der Enol-Form, die zu Furan-Derivaten führen würde, begünstigt.

Zur zweifelsfreien Charakterisierung von **9/10** bzw. **12** werden diese Verbindungen mit Thionylchlorid unter Zusatz katalytischer Mengen Dimethylformamid umgesetzt [7]. Man erhält dabei 4-Acyl/carbamoyl-3-chloro-pyrrol-2,5-dione **13**. Die Umsetzung von **13** mit einem doppelten Überschuß an primären Aminen **14** kann in situ ohne vorherige chromatographische Reinigung erfolgen. Dabei entstehen die 4-Acyl/carbamoyl-3-amino-pyrrol-2,5-dione **15**.

Prinzipiell sind bei **15**, ähnlich wie bei **7**, die Voraussetzungen zur Dimerisierung über Wasserstoffbrückenbindungen gegeben. Wir waren nun daran interessiert, durch geeignete Verknüpfung von zwei Molekülen **13** zu selbstkomplementären Bausteinen zu gelangen, die über Wasserstoffbrückenbindungen [8] zum Aufbau supramolekularer Systeme befähigt sein sollten. Hierfür haben wir die 4-Acyl-3-chloro-pyrrol-2,5-dione **13** mit einer breiten Palette von 1,ω-Diaminen **16** umgesetzt und erhielten die verbrückenden Monomere **17**.

Eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse von **17g** bestätigt indirekt die Konstitution der Pyrrol-2,5-dione **9** und **12** (Abb. 3). Durch alternierende Verknüpfung zweier konformativ unterschiedlicher Bausteine **17** entsteht im Kristallver-

Abb. 4. Oben: Pictogramm der durch Verknüpfung der Monomere **17g** über Wasserstoffbrückenbindungen entstehenden Bandstruktur (bis auf Enamin-H ohne H-Atome). Unten: Stereoansicht der Bandstruktur.

band eine eindimensionale supramolekulare Bandstruktur [9]. Jede selbstkomplementäre monomere Einheit **17** verknüpft dabei über zwei Wasserstoffbrückenpaare jeweils zwischen den Amin-Protonen und den Keto-Sauerstoffen intermolekular zwei weitere Monomere (Abb. 4). Die Amin-Protonen und Keto-Sauerstoffe bilden dabei selbst intramolekulare H-Brücken aus. Der Sauerstoff ist somit μ_2 -gebunden. Die intermolekularen Abstände betragen für N(29)H(29)···O(12) 255 pm und für O(36)···H(5)N(5) 256 pm und sind somit relativ schwach [10]. Die Abstände der intramolekularen Wasserstoffbrücken betragen für N(29)H(29)···O(36) 186 pm und für N(5)H(5)···O(12) 199 pm.

Reaktion der Chloride **13** mit 5-Aminotetrazol **18** liefert die 2-Azido-pyrrolo[4,3-d]pyrimidin-5,7-dione **20**. Schlüsselintermediat ist dabei das Pyrrolo-dihydropyrimidin-tetrazol-Ringsystem **19**, das sich über spontane Tetrazol-Azid-Valenz-Isomerisierung und Aromatisierung [11] der Isolierung entzieht. Dabei entstehen die Azide **20**. Die Umsetzung von Azid **20** mit Triphenylphosphan führt

20	a	b	c	d	e	f
R ¹	t-Bu	m-OCH ₃ C ₆ H ₄	m-CH ₃ C ₆ H ₄	Ph	p-CH ₃ C ₆ H ₄	Ph
R ²	Ph	Bz	Bz	Bz	Bz	Ph

zum Phosphinimin **22**. Das intermediär entstehende Phosphazid **21** spaltet in Diethylether bei 0°C ein Mol Stickstoff ab [12]. Die röntgenographische Kristallstrukturanalyse (Abb. 5) von **22a** bestätigt indirekt den Strukturvorschlag für die Azide **20**.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock der Fa. WAGNER & MUNZ. - IR: Beckman Acculab 1,3 und 8. - ¹H-NMR: JEOL, JNM-PMX-60 und JEOL, JNM-GX-400 (TMS int.). - ¹³C-NMR: JEOL, JNM-GX-400 (100,5 MHz, TMS int.), Protonenbreitbandenkoppelt [13]. - ³¹P-NMR: JEOL, JNM-GX-400 (162 MHz, H₃PO₄ int.). - MS: VARIAN, MAT CH-48 und VARIAN, MAT 311 A, Direkteinlaß, 70 eV. - Die Elementaranalysen wurden mit einem HERAEUS CHN-Mikroautomat durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse von 3c: Von einem nadelförmigen, farblosen, transparenten Kristall (0,15 × 5,0 × 0,35 mm) wurden die Intensitäten von 8491 Reflexen

* Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59280 angefordert werden.

Tab. IV. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von **7**.

O(1)–C(2)	133.4(3)	O(1)–C(5)	148.1(3)
C(2)–O(2)	120.8(3)	C(2)–C(3)	147.3(3)
C(3)–O(3)	133.4(3)	C(3)–C(4)	133.2(3)
O(3)–H(3)	88.8(28)	C(4)–C(5)	152.3(3)
C(4)–C(6)	148.9(3)	C(5)–O(5)	138.5(2)
C(5)–C(50)	154.3(3)	O(5)–H(5)	83.1(30)
C(6)–O(6)	124.1(2)	C(6)–N(6)	133.9(3)
N(6)–C(7)	147.0(2)	N(6)–C(8)	147.8(3)
H(3)–O(2a)	191		

Tab. V. Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **7**.

C(2)–O(1)–C(5)	110.1(2)	O(1)–C(2)–O(2)	123.2(2)
O(1)–C(2)–C(3)	108.7(2)	O(2)–C(2)–C(3)	128.1(2)
C(2)–C(3)–O(3)	122.1(2)	C(2)–C(3)–C(4)	109.7(2)
O(3)–C(3)–C(4)	128.1(2)	C(3)–O(3)–H(3)	115.3(18)
C(3)–C(4)–C(5)	108.3(2)	C(3)–C(4)–C(6)	129.8(2)
C(5)–C(4)–C(6)	120.4(2)	O(1)–C(5)–C(4)	103.0(2)
O(1)–C(5)–O(5)	106.7(2)	C(4)–C(5)–O(5)	113.8(2)
O(1)–C(5)–C(50)	106.4(2)	C(4)–C(5)–C(50)	116.3(2)
O(5)–C(5)–C(50)	109.8(2)	C(5)–O(5)–H(5)	107.2(18)
C(4)–C(6)–O(6)	116.6(2)	C(4)–C(6)–N(6)	120.6(2)
C(4)–C(6)–O(6)	116.6(2)	C(4)–C(6)–N(6)	120.6(2)
C(6)–N(6)–C(8)	118.5(2)	C(7)–N(6)–C(8)	115.5(2)
N(6)–C(7)–C(9)	112.5(2)	N(6)–C(8)–C(15)	111.8(2)

A) 5-Alkyl/aryl-N,N-dialkyl/arylcarbamoyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran **6**: - Allgemeine Arbeitsweise: Zu einer siedenden Lösung von 10 mmol β -Oxosäureamid **5** in 100 ml Diethylether tropft man unter Rühren 1.31 ml (15 mmol) Oxalylchlorid (**2**) in 20 ml Diethylether, rührt 3 h unter Rückfluß, kühlt auf 0°C, filtriert das ausgefallene Produkt ab und wäscht dieses mit eiskaltem Diethylether. Abweichungen hiervon siehe konkrete Beispiele.

Kristallstrukturanalyse von **7**: Beim Kristallisationsversuch von **6a** in Essigsäureethylester kristallisieren nadelförmige, farblose, transparente Kristalle von **7**. Von einem Einkristall ($0.1 \times 0.1 \times 1.1$ mm) wurden die Intensitäten von 4769 Reflexen gemessen. Die Auswertung erfolgte auf einer MicroVAX II - Rechenanlage mit dem Programm SHELXTL PLUS. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Quadrate führte bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen *R*-Werten. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Summenformel: C₂₃H₂₅NO₅; Molmasse: 395.45 - *a* = 1160.9(4), *b* = 1403.3(4), *c* = 645.0(1) pm; α = 90.19(2)°; β = 98.36(2)°; γ = 94.23(3)°; *V* = 1036.7(5) × 10⁶ pm³; *Z* = 2; *d* (ber.) = 1.209 g cm⁻³. - Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P $\bar{1}$. Diffraktometer: SIEMENS R3m/V - Strahlung: Mo-K α ; Monochromator: Graphit. - Meßme-

Tab. VI. Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [pm² × 10⁻¹] von **7** ($U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \alpha_i \alpha_j$).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
O(1)	11858(1)	3604(1)	3873(2)	58(1)
C(2)	11115(2)	4114(2)	2645(3)	50(1)
O(2)	11400(1)	4608(1)	1247(2)	59(1)
C(3)	9959(2)	3981(2)	3332(3)	45(1)
O(3)	9055(1)	4448(1)	2459(2)	53(1)
C(4)	10012(2)	3401(1)	4968(3)	44(1)
C(5)	11240(2)	3062(2)	5398(3)	50(1)
O(5)	11826(2)	3314(1)	7372(3)	63(1)
C(6)	9196(2)	3247(1)	6538(3)	47(1)
O(6)	9622(1)	3366(1)	8407(2)	61(1)
N(6)	8057(1)	3023(1)	5918(2)	48(1)
C(7)	7540(2)	2706(2)	3790(3)	51(1)
C(8)	7278(2)	2899(2)	7533(3)	56(1)
C(9)	6442(2)	3180(2)	3015(3)	55(1)
C(10)	6362(2)	4149(2)	3301(4)	70(1)
C(11)	5341(3)	4561(3)	2582(4)	91(1)
C(12)	4398(3)	4006(4)	1572(5)	114(2)
C(13)	4477(3)	3058(3)	1267(5)	106(2)
C(14)	5489(2)	2639(2)	1982(3)	75(1)
C(15)	7003(2)	1859(2)	7972(3)	53(1)
C(16)	5920(2)	1411(2)	7289(4)	76(1)
C(17)	5681(3)	464(3)	7699(5)	105(2)
C(18)	6513(4)	-42(3)	8821(6)	106(2)
C(19)	7587(3)	393(2)	9511(5)	92(1)
C(20)	7839(2)	1341(2)	9078(3)	67(1)
C(50)	11355(2)	1995(2)	4952(3)	56(1)
C(51)	10900(3)	1739(2)	2663(4)	83(1)
C(52)	10639(3)	1392(2)	6347(4)	82(1)
C(53)	12635(2)	1783(2)	5419(4)	82(1)

thode: Wyckoff - scan; Meßbereich [θ]: 1.75 - 27.5°. - Ausschnitt des reziproken Gitters: *h* = -15 bis 14, *k* = -18 bis 18, *l* = 0 bis 8. - Anzahl der gemessenen Intensitäten: 4769; Anzahl der unabhängigen Reflexe: 4767; Anzahl der Reflexe mit *F* > 3 σ (*F*): 3281. - Linearer Absorptionskoeffizient: 0.09 mm⁻¹ - Absorptionskorrektur: ψ - scan. - Verhältnis von Parametern/*F*₀: 12.11. - *R* = 0.062; *R*_w = 0.052, *w* = 1/ σ^2 (*F*). - Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind der Tab. IV bzw. Tab. V, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Tab. VI* zu entnehmen.

4-Dibenzylcarbamoyl-5-thiophenyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuran **6b**: Reaktionstemperatur 0°C, 16 h bei 20°C. Ausb. 2.80 g (70%), leuchtend gelbes Pulver (aus Dichlormethan/Petrolether), Schmp. 111°C. - IR (CHBr₃):

* Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404948 angefordert werden.

$\bar{\nu}$ = 1825 cm^{-1} , 1715 (2 C=O). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.41, 4.70 (je s, 2 H, CH_2), 7.03 - 8.02 (m, 13 H, 10 Ar.-H, 3 Thiophen-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 48.01, 51.65 (2 CH_2), 111.11 (=C), 127.36, 127.77, 127.94, 128.11, 128.50, 128.74, 128.79, 129.81, 135.44, 135.64, 137.15, 139.48 (8 Ar.-C, 4 Thiophen-C), 153.64, 161.61, 170.06, 173.38 (=C, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 403 [M^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}$ (403.42)

Ber. C 68.47 H 4.25 N 3.47 %,
Gef. C 66.31 H 4.94 N 3.39 %.

B) 4-Acyl-N-aryl-3-hydroxy-pyrrol-2,5-dione **9**. - *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer Lösung / Suspension von 10 mmol β -Oxoamid **8** in 100 ml Diethylether tropft man bei 0°C unter starkem Rühren 15 mmol Oxalylchlorid (**2**) (1.31 ml) in 20 ml Diethylether. Man läßt das Reaktionsgemisch während 16 h auf 20°C kommen, isoliert das ausgefallene Produkt, bzw. engt die Lösung auf ca. 40% des Ausgangsvolumens ein, überschichtet mit Hexan und kristallisiert das Produkt bei 8°C aus. Abweichungen hiervon siehe konkrete Beispiele.

4-Benzoyl-3-hydroxy-N-phenyl-pyrrol-2,5-dion **9a**:

Ausb. 2.67 g (91%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 162°C (Zers.). - IR (CHBr_3): $\bar{\nu}$ = 1775 cm^{-1} , 1735, 1650 (3 C=O), 1600 (C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ = 7.34 - 7.72 (m, 10 H, Ar.-H), 8.67 (br. s, 1 H, OH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, DMSO): δ = 101.42 (=C), 127.08, 127.71, 128.05, 128.83, 129.25, 132.12, 132.29, 137.28 (8 Ar.-C), 162.76, 169.19, 170.81, 184.92 (=C-OH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 293 [M^+].

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (293.07)

Ber. C 69.61 H 3.78 N 4.78 %,
Gef. C 69.34 H 3.76 N 4.71 %.

4-Benzoyl-N-benzyl-3-hydroxy-pyrrol-2,5-dion **9b**:

Ausb. 1.90 g (62%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 96°C. - IR (CHBr_3): $\bar{\nu}$ = 1780 cm^{-1} , 1725, 1670 (3 C=O), 1590 (C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.85 (s, 2 H, CH_2), 7.25 - 8.18 (m, 10 H, Ar.-H), 13.88 (br. s, 1 H, OH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, DMSO): δ = 40.41 (CH_2), 100.95 (=C), 127.34, 127.54, 127.88, 128.56, 129.16, 132.03, 136.75, 136.98 (8 Ar.-C), 164.12, 169.92, 173.12, 183.41 (=C-OH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 307 [M^+].

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ (307.08)

Ber. C 70.34 H 4.27 N 4.56 %,
Gef. C 69.34 H 4.35 N 4.71 %.

3-Hydroxy-N-phenyl-4-pivaloyl-pyrrol-2,5-dion **9c**:

Ausb. 1.69 g (62%), gelbe Kristalle (aus Chloroform / Hexan), Schmp. 108°C (Zers.). - IR (CHBr_3): $\bar{\nu}$ = 1770 cm^{-1} , 1715, 1650 (3 C=O), 1560 (C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.24 (s, 9 H, 3 CH_3), 7.34 - 7.47 (m, 5 H, Ar.-H), 12.10 (br. s, 1 H, OH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5

MHz, DMSO): δ = 25.52 (3 CH_3), 42.07 (C_q), 102.16 (=C), 126.98, 127.96, 128.86, 131.50 (4 Ar.-C), 163.06, 168.32, 170.83, 199.44 (=C-OH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 273 [M^+].

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ (273.10)

Ber. C 65.91 H 5.54 N 5.13 %,
Gef. C 66.07 H 5.54 N 5.24 %.

3-Hydroxy-N-(2-methoxyphenyl)-4-(4-methyl)-

pentanoyl-pyrrol-2,5-dion **9d**: Ausb. 1.27 g (40%), gelbes Pulver (aus Chloroform / Petrolether), Schmp. 86°C. - IR (CHBr_3): $\bar{\nu}$ = 1780 cm^{-1} , 1730, 1670 (3 C=O), 1600 (C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.97 (d, J = 6.0 Hz, 6 H, 2 CH_3), 1.60 - 1.73 (m, 3 H, CH, CH_2), 2.96 (m, 2 H, CH_2CO), 3.79 (s, 3 H, OCH_3), 7.02 - 7.46 (m, 4 H, Ar.-H), 12.5 (br. s, 1 H, OH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 22.13 (2 CH_3), 27.91, 31.17 (2 CH_2), 34.08 (CH), 55.79 (OCH_3), 99.54 (=C), 112.20, 118.41, 120.82, 128.93, 131.20, 154.64 (6 Ar.-C), 160.77, 173.37, 176.65, 190.24 (=C-OH, 3 C=O). Enolform **10d**: - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.95 (d, J = 6.0 Hz, 6 H, 2 CH_3), 1.60 - 1.73 (m, 3 H, CH, CH_2), fällt mit **9d** zusammen), 2.96 (m, 2 H, CH_2CO , fällt mit **9d** zusammen), 3.80 (s, 3 H, OCH_3), 7.02 - 7.46 (m, 4 H, Ar.-H, fällt mit **9d** zusammen), 12.51 (br. s, 1 H, OH, fällt mit **9d** zusammen). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 22.08 (2 CH_3), 28.00, 31.54 (2 CH_2), 34.88 (CH), 55.75 (OCH_3), 102.76 (=C), 112.09, 119.17, 120.76, 129.25, 130.98, 154.81 (6 Ar.-C), 160.39, 164.70, 184.39, 191.56 (=C-OH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 317 [M^+].

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ (317.29)

Ber. C 64.33 H 6.04 N 4.42 %,
Gef. C 64.40 H 5.55 N 4.42 %.

4-(3-Methyl)benzoyl-N-benzyl-3-hydroxy-pyrrol-

2,5-dion **9e**: Die Reaktionslösung wird auf 50 ml eingengt, mit Hexan überschichtet und das Produkt bei -20°C kristallisiert. - Ausb. 1.50 g (47%), gelbe Kristalle (aus Dichlormethan / Hexan), Schmp. 124°C. - IR (CHBr_3): $\bar{\nu}$ = 1770 cm^{-1} , 1710, 1660 (3 C=O), 1580 (C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.41 (s, 3 H, CH_3), 4.84 (s, 2 H, CH_2), 7.24 - 8.00 (m, 9 H, Ar.-H), 13.82 (br. s, 1 H, OH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 21.23 (CH_3), 42.00 (CH_2), 97.86 (=C), 127.11, 128.29, 128.67, 128.79, 128.87, 130.13, 130.25, 134.80, 135.80, 138.26 (10 Ar.-C), 161.09, 174.66, 176.16, 180.37 (=C-OH, 3 C=O). - Enolform **10e**: - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.43 (s, 3 H, CH_3), 4.82 (s, 2 H, CH_2), 7.24 - 8.00 (m, 9 H, Ar.-H, fällt mit **9e** zusammen), 13.82 (br. s, 1 H, OH, fällt mit **9e** zusammen). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 21.22 (CH_3 , fällt mit **9e** zusammen), 41.83 (CH_2), 101.53 (=C), 128.05, 128.14, 129.82, 130.92, 135.36 (10 Ar.-C, fünf Signale fallen mit **9e** zusammen), 160.80, 164.63, 182.10, 186.56 (=C-OH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 321 [M^+].

C₁₉H₁₅O₄N (321.30)

Ber. C 71.01 H 4.71 N 4.36 %,

Gef. C 71.05 H 5.06 N 4.36 %.

4-(3-Methoxy)benzoyl-N-benzyl-3-hydroxy-pyrrol-2,5-dion **9f**: Die Reaktionslösung wird auf 40 ml eingengt, mit Petrolether überschichtet und das Produkt bei 8°C kristallisiert. - Ausb. 1.22 g (36%), gelbe Kristalle (aus Chloroform / Petrolether), Schmp. 95°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3120 cm⁻¹ (OH), 1790, 1740, 1680 (3 C=O), 1560 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.89 (s, 3 H, CH₃), 4.87 (s, 2 H, CH₂), 7.20 - 7.88 (m, 9 H, Ar.-H), 14.05 (br. s, 1 H, OH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 42.18 (CH₂), 55.61 (CH₃), 98.04 (=C), 114.08, 122.33, 128.44, 128.77, 128.91, 128.97, 129.51, 129.55, 131.47, 134.81 (10 Ar.-C), 159.40, 174.79, 176.41, 180.12 (=C-OH, 3 C=O). - Enolform (**10f**): - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.89 (s, 3 H, CH₃, fällt mit **9f** zusammen), 4.84 (s, 2 H, CH₂), 7.20 - 7.88 (m, 9 H, Ar.-H, fällt mit **9f** zusammen), 14.05 (br. s, 1 H, OH, fällt mit **9f** zusammen). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 41.97 (CH₂), 55.58 (CH₃), 101.78 (=C), 115.32, 121.60, 123.36, 128.16, 129.22, 129.26, 131.10, 135.40, 160.81 (10 Ar.-C, ein Signal fällt mit **9f** zusammen), 161.12, 164.70, 181.84, 186.72 (=C-OH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 337 [M⁺].

C₁₉H₁₅O₅N (337.28)

Ber. C 67.66 H 4.48 N 4.15 %,

Gef. C 67.88 H 4.78 N 4.28 %.

4-(4-Methyl)benzoyl-N-benzyl-3-hydroxy-pyrrol-2,5-dion **9g**: Ausb. 2.25 g (70%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 170°C (Zers.). - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1770 cm⁻¹, 1720, 1665 (3 C=O), 1650 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (s, 3 H, CH₃), 4.87 (s, 2 H, CH₂), 7.27 - 8.15 (m, 9 H, Ar.-H), 13.85 (br. s, 1 H, OH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 22.05 (CH₃), 42.11 (CH₂), 97.63 (=C), 127.65, 128.41, 128.97, 129.30, 130.19, 131.07, 134.94, 146.74 (8 Ar.-C), 161.29, 174.79, 176.45, 180.27 (=C-OH, 3 C=O). Enolform **10g**: - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (s, 3 H, CH₃, fällt mit **9g** zusammen), 4.84 (s, 2 H, CH₂), 7.27 - 8.15 (m, 9 H, Ar.-H, fällt mit **9g** zusammen), 13.85 (br. s, 1 H, OH, fällt mit **9g** zusammen). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 22.05 (CH₃, fällt mit **9g** zusammen), 41.95 (CH₂), 101.29 (=C), 127.19, 128.16, 128.78, 128.98, 135.49, 146.83 (8 Ar.-C, zwei Signale fallen mit **9g** zusammen), 161.01, 165.01, 181.91, 186.66 (=C-OH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 321 [M⁺].

C₁₉H₁₅O₄N (321.29)

Ber. C 71.03 H 4.70 N 4.36 %,

Gef. C 70.70 H 4.88 N 4.35 %.

C) N-Aryl-4-carbamoyl-3-hydroxy-pyrrol-2,5-dione **12**: - *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer siedenden Lösung von 10 mmol Malonsäuredialkyl/arylamid **11** in 100 ml

Diethylether tropft man unter Rühren 15 mmol Oxalylchlorid (**2**) in 20 ml Diethylether, rührt 3 h unter Rückfluß, kühlt auf 0°C, filtriert das ausgefallene Produkt ab und wäscht dieses mit eiskaltem Diethylether.

3-Hydroxy-N-phenyl-4-phenylcarbamoyl-pyrrol-2,5-dion **12a**: Ausb. 2.50 g (81%), gelbe Kristalle (aus Chloroform), Schmp. 142°C (Zers.). - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1710 cm⁻¹, 1655, 1595 (3 C=O), 1555 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ = 6.97 - 7.63 (m, 10 H, Ar.-H), 8.65, 10.29 (je br. s, 2 H, OH, NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, DMSO): δ = 93.46 (=C), 119.13, 122.64, 126.98, 128.66, 128.86, 128.94, 132.41, 139.41 (8 Ar.-C), 161.02, 164.70, 170.10, 171.38 (=C-OH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 308 [M⁺].

C₁₇H₁₂O₄N₂ (308.29)

Ber. C 66.23 H 3.92 N 9.09 %,

Gef. C 66.41 H 4.11 N 9.44 %.

N-Benzyl-4-benzylcarbamoyl-3-hydroxy-pyrrol-2,5-dion **12b**: Ausb. 2.79 g (83%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 151°C (Zers.). - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3280 cm⁻¹ (NH), 1760, 1690, 1640 (3 C=O), 1490 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ = 4.45, 4.57 (je s, 4 H, 2 CH₂), 7.22 - 7.34 (m, 10 H, Ar.-H), 8.20, 8.31 (je br. s, 2 H, OH, NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, DMSO): δ = 40.08, 42.55 (2 CH₂), 90.34 (=C), 127.14, 127.28, 128.48, 128.53, 137.14, 138.56 (8 Ar.-C, zwei Signale sind überlagert), 163.13, 164.53, 170.47, 172.56 (=C-OH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 336 [M⁺].

C₁₉H₁₆O₄N₂ (336.34)

Ber. C 67.85 H 4.80 N 8.33 %,

Gef. C 67.08 H 4.86 N 8.51 %.

D) 4-Acyl-N-aryl-3-chloro-pyrrol-2,5-dione **13**: - *Allgemeine Arbeitsweise*: Eine Lösung von 2 mmol 3-Hydroxymaleinimid **9** bzw. **12** in 20 ml CH₂Cl₂ wird auf 0°C abgekühlt und mit 2.2 mmol SOCl₂ versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch auf 20°C kommen und gibt 0.1 ml trockenes DMF zu. Nach 16 h Rühren gießt man die Reaktionslösung auf Eis, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 5 ml CH₂Cl₂, trocknet die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und filtriert das Trockenmittel ab.

Diese Rohproduktlösung wird für **13c-g** direkt zur Synthese von **15**, **17** und **20** eingesetzt.

In den Fällen **13a,b** wurde die Rohproduktlösung auf wenige ml des Ausgangsvolumens eingengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt [14].

3-Chloro-N-phenyl-4-pivaloyl-pyrrol-2,5-dion **13a**: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.71. - Ausb. 0.51 g (87%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 89°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1780 cm⁻¹, 1720, 1690 (3 C=O), 1620 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (s, 9 H, 3 CH₃), 7.34 - 7.48 (m, 5 H, Ar.-H). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ =

25.67 (3 CH₃), 45.29 (C_q), 125.93, 128.56, 129.31, 130.61 (4 Ar-C), 134.98, 138.49 (=C, =C-Cl), 162.95, 164.87, 202.96 (3 C=O). - EI-MS, m/z = 291 [M⁺].

C₁₅H₁₄O₃NCl (291.70)

Ber. C 61.76 H 4.84 N 4.80 %,
Gef. C 61.80 H 4.92 N 4.92 %.

4-Benzoyl-N-benzyl-3-chloro-pyrrol-2,5-dion 13b:

Chromatographie (Petrolether / Essigsäureethylester 1:1), R_f = 0.79. - Ausb. 0.32 g (50%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 110°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1775 cm⁻¹, 1715 (2 C=O), 1605 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.92 (s, 2 H, CH₂), 7.26 - 7.87 (m, 10 H, Ar-H). - EI-MS, m/z = 325 [M⁺].

C₁₈H₁₂O₃NCl (325.72)

Ber. C 66.37 H 3.71 N 4.30 %,
Gef. C 66.35 H 4.03 N 4.28 %.

E) 4-Acyl/carbamoyl-3-amino-N-aryl-pyrrol-2,5-dione 15: - *Allgemeine Arbeitsweise:* Die getrocknete organische Phase von **13** (siehe D) wird mit 4 mmol primärem Amin **14** versetzt und 16 h bei 20°C gerührt. Nach Einengen der Lösung auf wenige ml des Ausgangsvolumens erhält man das Produkt durch Säulenchromatographie [14].

4-Benzoyl-3-tert.-butylamino-N-phenyl-pyrrol-2,5-dion 15a: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.71. - Ausb. 0.40 g (60%), gelbe Mikrokristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 160°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1770 cm⁻¹, 1715, 1615 (3 C=O), 1585 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.67 (s, 9 H, 3 CH₃), 7.35 - 7.72 (m, 10 H, Ar-H), 11.52 (s, 1 H, NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 29.70 (3 CH₃), 56.26 (C_q), 98.41 (=C), 126.73, 127.55, 128.03, 128.58, 128.89, 131.21, 131.54, 138.70 (8 Ar-C), 157.51, 161.42, 166.28, 191.88 (=C-N, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 348 [M⁺].

C₂₁H₂₀O₃N₂ (348.37)

Ber. C 72.40 H 5.79 N 8.04 %,
Gef. C 71.91 H 6.68 N 8.00 %.

4-Benzoyl-3-pentylamino-N-phenyl-pyrrol-2,5-dion 15b:

Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.60. - Ausb. 0.40 g (55%), gelbes Pulver (aus Essigsäureethylester / Hexan), Schmp. 114°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3250 cm⁻¹ (NH), 1770, 1720, 1630 (3 C=O), 1615 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.94 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 1.42 (m, 4 H, 2 CH₂), 1.77 (m, 2 H, CH₂), 4.06 (dt, J = 7.33, 6.83, 2 H, N-CH₂), 7.34 - 7.76 (m, 10 H, Ar-H), 10.68 (br. s, 1 H, NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.90 (CH₃), 22.25, 28.74, 30.05 (3 CH₂), 40.76 (N-CH₂), 97.56 (=C), 126.65, 127.60, 128.02, 128.71, 128.93, 131.14, 131.65, 138.58 (8 Ar-C), 156.33, 162.47, 166.13, 191.60 (=C-NH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 362 [M⁺].

C₂₂H₂₂O₃N₂ (362.40)

Ber. C 72.91 H 6.12 N 7.73 %,
Gef. C 71.91 H 6.05 N 7.54 %.

3-tert.-Butylamino-4-pivaloyl-N-phenyl-pyrrol-2,5-dion 15c: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.79. - Ausb. 0.23 g (35%), gelbe Mikrokristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 168°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1770 cm⁻¹, 1710, 1610 (3 C=O), 1580 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.34, 1.62 (je s, 9 H, 3 CH₃), 7.36 - 7.49 (m, 5 H, Ar-H), 11.80 (s, 1 H, NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 25.91, 29.71 (je 3 CH₃), 43.66, 56.00 (je C_q), 97.89 (=C), 126.94, 128.03, 128.95, 131.43 (4 Ar-C), 157.96, 161.61, 166.42, 204.33 (=C-NH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 328 [M⁺].

C₁₉H₂₄O₃N₂ (328.38)

Ber. C 69.49 H 7.37 N 8.53 %,
Gef. C 70.91 H 7.18 N 7.54 %.

4-Benzoyl-N-benzyl-3-tert.-butylamino-pyrrol-2,5-dion 15d: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.73. - Ausb. 0.43 g (60%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 114°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1760 cm⁻¹, 1710, 1610 (3 C=O), 1590 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.61 (s, 9 H, 3 CH₃), 4.69 (s, 2 H, CH₂), 7.25 - 7.68 (m, 10 H, Ar-H), 11.46 (s, 1 H, NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 29.69 (3 CH₃), 41.45 (CH₂), 56.07 (C_q), 98.73 (=C), 127.58, 127.82, 128.53, 128.66, 128.75, 131.51, 136.22, 138.83 (8 Ar-C), 158.14, 162.05, 166.95, 191.47 (=C-NH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 362 [M⁺].

C₂₂H₂₂O₃N₂ (362.40)

Ber. C 72.91 H 6.12 N 7.73 %,
Gef. C 71.90 H 6.69 N 8.46 %.

4-Benzoyl-N-benzyl-3-benzylamino-pyrrol-2,5-dion 15e: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.71. - Ausb. 0.52 g (70%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 111°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3180 cm⁻¹ (NH), 1760, 1720, 1640 (3 C=O), 1600 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.69 (s, 2 H, N-CH₂), 5.20 (d, J = 6.3 Hz, 2 H, NH-CH₂), 7.23 - 7.71 (m, 10 H, Ar-H), 10.73 (br. s, 1 H, NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 41.34, 48.16 (2 CH₂), 98.27 (=C), 127.60, 127.82, 127.89, 128.40, 128.67, 129.11, 131.73, 135.98, 136.09, 138.49 (12 Ar-C, zwei Signale sind überlagert), 156.17, 163.41, 166.71, 191.19 (=C-NH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 396 [M⁺].

C₂₅H₂₀O₃N₂ (396.42)

Ber. C 75.75 H 5.08 N 7.07 %,
Gef. C 75.61 H 5.37 N 7.08 %.

N-Benzyl-4-benzylcarbamoyl-3-tert.-butylamino-pyrrol-2,5-dion 15f: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.72. - Ausb. 0.26 g (34%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 101°C. -

IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3360 cm⁻¹ (NH), 1760, 1695, 1635 (3 C=O), 1610 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.53 (s, 9 H, 3 CH₃), 4.51 (d, J = 5.9 Hz, 2 H, NH-CH₂), 4.64 (s, 2 H, N-CH₂), 7.24 - 7.35 (m, 10 H, Ar-H), 7.85, 9.84 (je br. s, 2 H, NH-t-Bu, NH-CH₂). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 29.72 (3 CH₃), 41.53, 42.29 (2 CH₂), 54.92 (C_q), 91.15 (=C), 127.30, 127.49, 127.78, 128.42, 128.66, 136.35, 138.39 (8 Ar-C, zwei Signale sind überlagert), 154.27, 163.39, 165.16, 170.00 (=C-NH, 3 C=O). - EI-MS, m/z = 391 [M⁺].

C₂₃H₂₅O₃N₃ (391.44)

Ber. C 70.57 H 6.44 N 10.73 %,

Gef. C 69.43 H 6.07 N 10.21 %.

F) *Diamino-bis-3(4-acetyl-N-phenyl-pyrrol-2,5-dione)* **17**: - *Allgemeine Arbeitsweise*: Die getrocknete organische Phase von **13** (siehe D) wird mit 2 mmol Diamin **16** versetzt und 16 h bei 20°C gerührt. Nach Einengen der Lösung auf wenige ml des Ausgangsvolumens erhält man das Produkt durch Säulenchromatographie [14].

Ethylendiamino-bis-3(4-benzoyl-N-phenyl-pyrrol-2,5-dion) **17a**: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.61. - Ausb. 0.83 g (68%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 213°C (Zers.). - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3220 cm⁻¹ (NH), 1765, 1715, 1635 (3 C=O), 1600 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.39 (d, J = 6.3 Hz, 4 H, 2 CH₂), 7.30 - 7.71 (m, 20 H, Ar-H), 10.82 (br. s, 2 H, 2 NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 44.41 (2 CH₂), 98.84 (2 =C), 126.61, 127.69, 127.96, 128.09, 128.86, 130.79, 132.05, 138.08 (16 Ar-C), 156.28, 162.75, 165.91, 191.60 (2 =C-NH, 6 C=O). - EI-MS, m/z = 610 [M⁺].

C₃₆H₂₆O₆N₄ (610.57)

Ber. C 70.82 H 4.29 N 9.18 %,

Gef. C 70.56 H 5.02 N 8.74 %.

Orthophenylendiamino-bis-3(N-phenyl-4-pivaloyl-pyrrol-2,5-dion) **17b** [15]: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.60. - Ausb. 0.62 g (50%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 129°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3250 cm⁻¹ (NH), 1770, 1720, 1630 (3 C=O), 1615 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.31, 1.42 (je s, 9 H, 3 CH₃), 7.34 - 7.88 (m, 14 H, Ar-H), 11.81, 12.50 (je s, 2 H, 2 NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 25.36, 25.69 (6 CH₃), 43.52, 43.98 (2 C_q), 94.53, 100.01 (2 =C), 126.21, 126.46, 126.87, 127.03, 127.74, 127.80, 128.22, 128.77, 128.86, 128.91, 129.00, 130.85, 133.13, 136.02 (14 Ar-C), 140.86, 148.15, 154.85, 162.11, 165.45, 166.11, 204.86, 205.24 (2 =C-NH, 6 C=O). - EI-MS, m/z = 618 [M⁺].

C₃₆H₃₄O₆N₄ (618.63)

Ber. C 69.89 H 5.54 N 9.06 %,

Gef. C 70.54 H 5.89 N 9.22 %.

trans-(±)-1,2-Diaminocyclohexan-bis-3(N-phenyl-4-pivaloyl-pyrrol-2,5-dion) **17c**: Chromatographie (Petrolether / Essigsäureethylester 4:1), R_f = 0.66. - Ausb. 0.54 g (43%), gelbe Nadeln (aus Chloroform / Petrolether), Schmp. 184°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1760 cm⁻¹, 1710, 1630 (3 C=O), 1620 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (s, 18 H, 6 CH₃), 1.46 - 2.26 (m, 8 H, 4 CH₂), 5.12 (dt, J = 3.7 Hz, 2 H, CH), 7.37 - 7.49 (m, 10 H, Ar-H), 10.69 (d, J = 20.5 Hz, 2 H, 2 NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.33 (2 CH₂), 25.74 (6 CH₃), 33.10 (2 CH₂), 43.63 (2 C_q), 57.53 (2 CH), 97.91 (2 =C), 126.70, 128.03, 128.88, 131.01 (8 Ar-C), 156.17, 163.09, 165.82, 204.26 (2 =C-NH, 6 C=O). - EI-MS, m/z = 624 [M⁺].

C₃₆H₄₀O₆N₄ (624.68)

Ber. C 69.22 H 6.45 N 8.97 %,

Gef. C 69.42 H 6.71 N 8.97 %.

1,3-Diaminopropan-bis-3(N-phenyl-4-pivaloyl-pyrrol-2,5-dion) **17d**: Chromatographie (Petrolether / Essigsäureethylester 1:1), R_f = 0.88. - Ausb. 0.64 g (55%), hellgelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 162°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1770 cm⁻¹, 1720, 1635 (3 C=O), 1585 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (s, 18 H, 6 CH₃), 2.15 (t, J = 6.6 Hz, 2 H, CH₂), 4.12 (dt, J = 6.8 Hz, 4 H, 2 CH₂), 7.31 - 7.46 (m, 10 H, Ar-H), 10.89 (br. s, 2 H, 2 NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.71 (6 CH₃), 31.26 (2 CH₂), 41.87 (2 CH₂), 43.55 (2 C_q), 97.98 (2 =C), 126.77, 128.07, 128.95, 131.10 (8 Ar-C), 156.71, 162.80, 166.07, 204.24 (2 =C-NH, 6 C=O). - EI-MS, m/z = 584 [M⁺].

C₃₃H₃₆O₆N₄ (584.61)

Ber. C 67.80 H 6.21 N 9.58 %,

Gef. C 67.58 H 6.66 N 9.26 %.

1,4-Diaminobutan-bis-3(N-phenyl-4-pivaloyl-pyrrol-2,5-dion) **17e**: Chromatographie (Petrolether / Essigsäureethylester 6:1), R_f = 0.66. - Ausb. 0.71 g (60%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 186°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3180 cm⁻¹ (NH), 1760, 1710, 1630 (3 C=O), 1575 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.33 (s, 18 H, 6 CH₃), 1.85 (m, 4 H, 2 CH₂), 4.07 (m, 4 H, 2 CH₂), 7.30 - 7.66 (m, 10 H, Ar-H), 10.91 (br. s, 2 H, 2 NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 25.72 (6 CH₃), 27.42 (2 CH₂), 43.54 (2 CH₂), 97.52 (2 =C), 126.79, 128.07, 128.97, 131.14 (8 Ar-C), 156.76, 162.73, 166.07, 204.24 (2 =C-NH, 6 C=O). - EI-MS, m/z = 598 [M⁺].

C₃₄H₃₈O₆N₄ (598.64)

Ber. C 68.21 H 6.40 N 9.54 %,

Gef. C 67.82 H 6.49 N 9.21 %.

Paraphenylendiamino-bis-3(N-phenyl-4-pivaloyl-pyrrol-2,5-dion) **17f**: Chromatographie (Petrolether / Essigsäureethylester 1:1), R_f = 0.88. - Ausb. 0.86 g (70%),

rote Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 224°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3200 cm⁻¹ (NH), 1775, 1720, 1625 (3 C=O), 1575 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (s, 18 H, 6 CH₃), 7.26 - 7.45 (m, 14 H, Ar-H), 12.28 (br. s, 2 H, 2 NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 25.73 (6 CH₃), 43.93 (2 C_q), 100.31 (2 =C), 125.45, 126.66, 128.06, 128.92, 130.99, 135.32 (12 Ar-C), 153.84, 161.64, 166.12, 205.67 (2 =C-NH, 6 C=O). - EI-MS, m/z = 618 [M⁺].

C₃₆H₃₄O₆N₄ (618.63)

Ber. C 69.90 H 5.54 N 9.06 %,

Gef. C 68.70 H 5.80 N 8.62 %.

Paraxyloldiamino-bis-3(N-phenyl-4-pivaloyl-pyrrol-2,5-dion) 17g: Chromatographie (Petrolether / Essigsäureethylester 1:1), R_f = 0.88. - Ausb. 0.97 g (75%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 174°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3180 cm⁻¹ (NH), 1765, 1720, 1680 (3 C=O), 1580 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (s, 18 H, 6 CH₃), 5.19 (d, J = 6.3 Hz, 4 H, 2 CH₂), 7.35 - 7.49 (m, 14 H, Ar-H), 11.07 (br. s, 2 H, 2 NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 25.71 (6 CH₃), 43.57 (2 C_q), 47.74 (2 CH₂), 97.82 (2 =C), 126.79, 128.11, 128.80, 128.98, 131.12, 136.53 (12 Ar-C), 156.01, 162.86, 166.11, 204.24 (2 =C-NH, 6 C=O). - EI-MS, m/z = 646 [M⁺].

C₃₈H₃₈O₆N₄ (646.68)

Ber. C 70.58 H 5.92 N 8.66 %,

Gef. C 70.49 H 5.89 N 8.58 %.

Kristallstrukturanalyse von 17g: Von einem gelben, transparenten Kristall (0.15 × 0.75 × 0.9 mm) wurden die Intensitäten von 8043 Reflexen gemessen. Die Auswertung erfolgte auf einer MicroVAX II - Rechenanlage mit dem Programm SHELXTL PLUS. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Quadrate führte bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R-Werten. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Summenformel: C₃₈H₃₈N₄O₆; Molmasse: 646.68. - a = 1083.4(2), b = 1089.8(2), c = 1553.0(1) pm; α = 75.99(1)°, β = 70.53(1)°, γ = 81.32(2)°; V = 1672.4(6) × 10⁶ pm³; Z = 2; d (ber.) = 1.248 g cm⁻³. - Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P $\bar{1}$. Diffraktometer: SIEMENS P4 - Strahlung: Mo-K α ; Monochromator: Graphit. - Meßmethode: x-scan; Meßbereich [θ]: 1.75 - 27.5°. - Ausschnitt des reziproken Gitters: h = 0 bis 13, k = -13 bis 13, l = -19 bis 20. - Anzahl der gemessenen Intensitäten: 8043; Anzahl der unabhängigen Reflexe: 7639; Anzahl der Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 6151. - Linearer Absorptionskoeffizient: 0.09 mm⁻¹ - Absorptionskorrektur: ψ -scan. - Verhältnis von Parametern / F_0 : 13.95. - R = 0.052; R_w = 0.053, w =

Tab. VII. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von **17g**.

C(2)–C(4)	150.8(3)	C(8)–O(17)	120.5(2)
C(4)–N(5)	147.3(2)	N(9)–C(10)	136.1(2)
N(5)–H(5)	86.5(22)	N(9)–C(18)	143.2(2)
N(5)–C(6)	130.9(2)	C(10)–O(24)	120.7(2)
C(6)–C(7)	139.5(2)	C(11)–O(12)	123.1(2)
C(6)–C(10)	151.7(3)	C(11)–C(13)	152.8(2)
C(7)–C(8)	145.0(3)	C(13)–C(14)	152.3(3)
C(7)–C(11)	146.2(3)	C(13)–C(15)	152.6(4)
C(8)–N(9)	143.5(2)	C(13)–C(16)	152.6(3)
H(5)–O(12)	199		

Tab. VIII. Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **17g**.

C(2)–C(4)–N(5)	110.7(2)	N(9)–C(8)–O(17)	120.4(2)
C(4)–N(5)–H(5)	117.0(13)	C(8)–N(9)–C(10)	111.9(2)
C(4)–N(5)–C(6)	128.9(2)	C(8)–N(9)–C(18)	122.8(1)
H(5)–N(5)–C(6)	113.8(13)	C(10)–N(9)–C(18)	125.3(1)
N(5)–C(6)–C(7)	127.6(2)	C(6)–C(10)–N(9)	104.7(1)
N(5)–C(6)–C(10)	123.2(1)	C(6)–C(10)–O(24)	128.8(2)
C(7)–C(6)–C(10)	109.1(1)	N(9)–C(10)–O(24)	126.4(2)
C(6)–C(7)–C(8)	107.0(2)	C(7)–C(11)–O(12)	117.4(1)
C(6)–C(7)–C(11)	121.9(2)	C(7)–C(11)–C(13)	123.6(2)
C(8)–C(7)–C(11)	131.0(1)	O(12)–C(11)–C(13)	118.9(2)
C(7)–C(8)–N(9)	107.1(1)	N(9)–C(18)–C(19)	119.4(1)
C(7)–C(8)–O(17)	132.4(2)	N(9)–C(18)–C(23)	119.8(2)

$1/\sigma^2(F)$. - Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind der Tab. VII bzw. Tab. VIII, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Tab. IX* zu entnehmen.

Bisparadiphenylaminomethan-bis-3(N-phenyl-4-pivaloyl-pyrrol-2,3-dion) 17h: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.69. - Ausb. 0.78 g (55%), gelbes Pulver (aus Dichlormethan / Petrolether), Schmp. 160°C (Zers.). - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 3200 cm⁻¹ (NH), 1765, 1720, 1630 (3 C=O), 1620 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (s, 18 H, 6 CH₃), 4.00 (s, 2 H, CH₂), 7.17 - 7.68 (m, 18 H, Ar-H), 12.28 (br. s, 2 H, 2 NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 25.80 (6 CH₃), 40.94 (2 CH₂), 43.85 (2 C_q), 99.68 (2 =C), 125.15, 126.72, 128.02, 128.91, 129.46, 131.12, 134.30, 140.24 (16 Ar-C), 154.36, 161.67, 166.24, 204.57 (2 =C-NH, 6 C=O). - EI-MS, m/z = 708 [M⁺].

C₄₃H₄₀O₆N₄ (708.76)

Ber. C 72.87 H 5.69 N 7.90 %,

Gef. C 72.61 H 5.95 N 7.75 %.

Ethylendiamino-bis-3(N-phenyl-4-pivaloyl-pyrrol-2,3-dion) 17i: Chromatographie (Petrolether / Essigsäureethylester 1:1), R_f = 0.80. - Ausb. 0.68 g (60%), gelbe Kri-

* Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404947 angefordert werden.

Tab. IX. Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von **17g** ($U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \alpha_i \alpha_j$).

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	4344(2)	-640(2)	879(1)	48(1)
C(2)	4967(2)	424(1)	787(1)	42(1)
C(3)	5623(2)	1058(2)	-102(1)	49(1)
C(4)	4942(2)	880(2)	1635(1)	51(1)
N(5)	3884(2)	1889(1)	1838(1)	48(1)
C(6)	3975(2)	3095(2)	1772(1)	41(1)
C(7)	2954(2)	4045(2)	1916(1)	43(1)
C(8)	3542(2)	5206(2)	1807(1)	47(1)
N(9)	4936(1)	4911(1)	1569(1)	48(1)
C(10)	5272(2)	3670(2)	1517(1)	46(1)
C(11)	1591(2)	3801(2)	2097(1)	47(1)
O(12)	1364(1)	2707(1)	2150(1)	63(1)
C(13)	460(2)	4834(2)	2175(2)	57(1)
C(14)	-801(2)	4254(2)	2309(2)	94(1)
C(15)	279(2)	5415(2)	3014(2)	81(1)
C(16)	734(2)	5838(2)	1272(2)	76(1)
O(17)	3079(1)	6268(1)	1876(1)	67(1)
C(18)	5842(2)	5842(2)	1389(1)	46(1)
C(19)	5768(2)	6457(2)	2079(1)	53(1)
C(20)	6616(2)	7380(2)	1895(2)	64(1)
C(21)	7526(2)	7678(2)	1034(2)	72(1)
C(22)	7599(2)	7052(2)	354(2)	81(1)
C(23)	6757(2)	6129(2)	523(1)	66(1)
O(24)	6371(1)	3166(1)	1306(1)	66(1)
C(25)	621(2)	-524(2)	663(1)	49(1)
C(26)	-353(2)	444(1)	831(1)	40(1)
C(27)	-964(2)	965(2)	158(1)	47(1)
C(28)	-766(2)	989(2)	1702(1)	52(1)
N(29)	-138(2)	294(2)	2395(1)	51(1)
C(30)	-611(2)	-587(2)	3139(1)	43(1)
C(31)	37(2)	-1273(2)	3760(1)	45(1)
C(32)	-916(2)	-2039(2)	4517(1)	55(1)
N(33)	-126(2)	-1810(1)	4284(1)	56(1)
C(34)	-2013(2)	-946(2)	3467(1)	49(1)
C(35)	1405(2)	-1120(2)	3624(1)	46(1)
O(36)	1974(1)	-336(1)	2937(1)	63(1)
C(37)	2150(2)	-1852(2)	4291(1)	51(1)
C(38)	3588(2)	-1530(2)	3889(1)	66(1)
C(39)	1537(2)	-1433(2)	5229(1)	72(1)
C(40)	2122(2)	-3278(2)	4417(2)	68(1)
O(41)	-864(1)	-2736(2)	5236(1)	80(1)
C(42)	-3319(2)	-2299(2)	4931(1)	53(1)
C(43)	-4197(2)	-1563(2)	5490(2)	73(1)
C(44)	5313(2)	-2056(3)	6152(2)	78(1)
C(45)	5535(2)	-3273(2)	6255(2)	73(1)
C(46)	4677(3)	-4001(2)	5681(2)	93(1)
C(47)	560(2)	-3513(2)	5020(2)	83(1)
O(48)	2868(1)	-559(1)	3111(1)	66(1)

stalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 215°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu} = 3170 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1755, 1710, 1620 (3 C=O), 1575 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.30$ (s, 18 H, 6

CH₃), 4.25 (m, 4 H, 2 CH₂), 7.33 - 7.68 (m, 10 H, Ar.-H), 10.84 (br. s, 2 H, 2 NH). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 25.69$ (6 CH₃), 43.66 (2 CH₂), 43.90 (2 C_q), 98.64 (2 =C), 126.79, 128.18, 128.97, 130.99 (8 Ar.-C), 156.86, 162.99, 166.04, 204.42 (2 =C-NH, 6 C=O). - EI-MS, $m/z = 570$ [M⁺].

C₃₂H₃₄O₆N₄ (570.59)

Ber. C 67.36 H 6.00 N 9.82 %,

Gef. C 67.56 H 6.06 N 9.91 %.

G) 4-Alkyl/aryl-N-aryl-2-azido-pyrrolo[3,4-d]pyrimidin-5,7-dione **20**: - Allgemeine Arbeitsweise: Die getrocknete organische Phase von **13** (siehe D) wird mit 4 mmol getrockneter Aminotetrazol-Lösung in DMF versetzt (man löst 0.41 g Aminotetrazol-Monohydrat (**18**) in etwa 5 ml DMF und trocknet durch einstündiges Rühren über MgSO₄) und 16 h bei 20°C gerührt. Nach Einengen der Lösung auf wenige ml des Ausgangsvolumens erhält man das Produkt durch Säulenchromatographie [14].

2-Azido-4-tert.-butyl-N-phenyl-pyrrolo[3,4-d]pyrimidin-5,7-dion **20a**: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), $R_f = 0.67$. - Ausb. 0.26 g (40%), leicht gelbe Mikrokristalle (aus Chloroform / Hexan), Schmp. 105°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu} = 2160 \text{ cm}^{-1}$, 2130 (N₃), 1785, 1730 (2 C=O), 1595, 1540 (C=C, C=N). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.54$ (s, 9 H, 3 CH₃), 7.41 - 7.68 (m, 5 H, Ar.-H). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 27.88$ (3 CH₃), 39.95 (C_q), 116.32 (=C), 126.63, 128.78, 129.28, 130.76 (4 Ar.-C), 162.99, 163.42, 164.21, 166.27, 180.38 (=C-N, C-N₃, 2 C=O, C=N). - EI-MS, $m/z = 322$ [M⁺].

C₁₆H₁₄O₂N₆ (322.31)

Ber. C 59.62 H 4.38 N 26.07 %,

Gef. C 59.69 H 4.52 N 24.78 %.

2-Azido-N-benzyl-4-(3-methoxy)phenyl-pyrrolo[3,4-d]pyrimidin-5,7-dion **20b**: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), $R_f = 0.65$. - Ausb. 0.35 g (45%), farblose Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 165°C (Zers.). - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu} = 2180 \text{ cm}^{-1}$, 2160 (N₃), 1790, 1730 (2 C=O), 1600 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.90$ (s, 3 H, CH₃), 4.90 (s, 2 H, CH₂), 7.13 - 7.93 (m, 9 H, Ar.-H). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 42.29$ (CH₂), 55.52 (CH₃), 115.45 (=C), 119.37, 123.12, 128.25, 128.82, 128.97, 129.61, 134.34, 135.36, 159.62 (10 Ar.-C, zwei Signale fallen zusammen), 163.88, 164.08, 164.56, 165.65, 166.36 (=C-N, C-N₃, 2 C=O, C=N). - EI-MS, $m/z = 386$ [M⁺].

C₂₀H₁₄O₃N₆ (386.34)

Ber. C 62.18 H 3.65 N 21.75 %,

Gef. C 62.08 H 3.98 N 21.35 %.

2-Azido-N-benzyl-4-(3-methyl)phenyl-pyrrolo[3,4-d]pyrimidin-5,7-dion **20c**: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), $R_f = 0.65$. - Ausb. 0.26 g (35%), farblose Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 156°C

(Zers.). - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2130 cm⁻¹ (N₃), 1780, 1720 (2 C=O), 1590 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.47 (s, 3 H, CH₃), 4.90 (s, 2 H, CH₂), 7.26 - 8.08 (m, 9 Ar.-H). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.45 (CH₃), 42.26 (CH₂), 115.39 (=C), 127.98, 128.24, 128.45, 128.82, 128.97, 130.98, 133.10, 133.90, 135.40, 138.47 (10 Ar.-C), 163.99, 164.56, 166.22, 166.42 (=C-N, C-N₃, 2 C=O, C=N, zwei Signale fallen zusammen). - EI-MS, m/z = 370 [M⁺].

C₂₀H₁₄O₂N₆ (370.35)

Ber. C 64.86 H 3.81 N 22.69 %,

Gef. C 65.35 H 4.19 N 21.67 %.

2-Azido-N-benzyl-4-phenyl-pyrrolo[3,4-d]pyrimidin-5,7-dion **20d**: Chromatographie (Cyclohexan / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.64. - Ausb. 0.28 g (40%), farblose Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 188°C (Zers.). - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2170 cm⁻¹, 2140 (N₃), 1780, 1720 (2 C=O), 1590 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.90 (s, 2 H, CH₂), 7.25 - 8.31 (m, 10 H, Ar.-H). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 42.29 (CH₂), 115.41 (=C), 128.27, 128.60, 128.84, 128.98, 130.67, 133.10, 133.13, 135.36 (8 Ar.-C), 163.94, 164.06, 164.57, 165.94, 166.49 (=C-N, C-N₃, 2 C=O, C=N). - EI-MS, m/z = 356 [M⁺].

C₁₉H₁₂O₂N₆ (356.32)

Ber. C 64.04 H 3.39 N 23.58 %,

Gef. C 63.98 H 3.63 N 23.08 %.

2-Azido-N-benzyl-4-(4-methyl)phenyl-pyrrolo[3,4-d]pyrimidin-5,7-dion **20e**: Chromatographie (Petrolether / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.83. - Ausb. 0.31 g (42%), farblose Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 218°C (Zers.). - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2140 cm⁻¹, 2120 (N₃), 1770, 1720 (2 C=O), 1590 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.46 (s, 3 H, CH₃), 4.91 (s, 2 H, CH₂), 7.26 - 8.25 (m, 9 H, Ar.-H). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.78 (CH₃), 42.28 (CH₂), 115.14 (=C), 128.25, 128.84, 129.00, 129.41, 134.46, 137.76, 135.43, 144.22 (8 Ar.-C), 164.06, 164.78, 165.87, 166.38 (=C-N, C-N₃, 2 C=O, C=N, zwei Signale fallen zusammen). - EI-MS, m/z = 370 [M⁺].

C₂₀H₁₄O₂N₆ (370.35)

Ber. C 64.86 H 3.81 N 22.69 %,

Gef. C 63.89 H 3.98 N 22.42 %.

2-Azido-4-phenyl-N-phenyl-pyrrolo[3,4-d]pyrimidin-5,7-dion **20f**: Chromatographie (Petrolether / Essigsäureethylester 2:1), R_f = 0.81. - Ausb. 0.26 g (38%), farblose Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 168°C (Zers.). - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 2200 cm⁻¹, 2180 (N₃), 1790, 1735 (2 C=O), 1600 (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 - 8.36 (m, 10 H, Ar.-H). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 114.99 (=C), 126.56, 128.58, 128.82, 129.26, 130.76, 133.18, 136.67, 138.04 (8 Ar.-C),

Tab. X. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von **22a**.

P(1)-N(1)	159.9(3)	C(3)-O(3)	121.4(5)
P(1)-C(11)	180.8(4)	C(3)-N(4)	138.0(6)
P(1)-C(17)	182.1(4)	C(5)-C(6)	146.4(6)
P(1)-C(23)	179.5(5)	N(4)-C(4)	147.6(6)
N(1)-C(1)	134.4(5)	N(4)-C(5)	140.3(5)
C(1)-N(2)	136.9(5)	C(4)-C(41)	150.8(7)
C(1)-N(8)	137.1(4)	C(5)-O(5)	120.6(5)
N(2)-C(2)	130.7(6)	C(6)-C(7)	140.5(5)
C(2)-C(3)	151.0(6)	C(7)-N(8)	131.6(5)
C(2)-C(6)	139.7(5)	C(7)-C(71)	148.4(5)

Tab. XI. Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **22a**.

N(1)-P(1)-C(11)	105.7(2)	N(2)-C(2)-C(6)	127.8(4)
N(1)-P(1)-C(17)	114.4(2)	C(3)-C(2)-C(6)	107.6(4)
C(11)-P(1)-C(17)	105.6(2)	C(2)-C(3)-O(3)	128.9(4)
N(1)-P(1)-C(23)	113.2(2)	C(2)-C(3)-N(4)	105.0(3)
C(11)-P(1)-C(23)	107.8(2)	O(3)-C(3)-N(4)	126.1(4)
C(17)-P(1)-C(23)	109.6(2)	C(3)-N(4)-C(4)	123.2(3)
P(1)-N(1)-C(1)	117.2(2)	C(3)-N(4)-C(5)	112.7(4)
N(1)-C(1)-N(2)	118.0(3)	C(4)-N(4)-C(5)	124.1(4)
N(1)-C(1)-N(8)	118.2(3)	N(4)-C(4)-C(41)	112.1(4)
N(2)-C(1)-N(8)	123.8(4)	N(4)-C(5)-O(5)	123.3(4)
C(1)-N(2)-C(2)	113.0(3)	N(4)-C(5)-C(6)	106.1(3)
N(2)-C(2)-C(3)	124.5(3)	O(5)-C(5)-C(6)	130.5(4)
C(2)-C(6)-C(5)	108.4(3)	C(6)-C(7)-C(71)	125.1(4)
C(2)-C(6)-C(7)	115.4(4)	N(8)-C(7)-C(71)	116.0(3)
C(5)-C(6)-C(7)	136.1(3)	C(1)-N(8)-C(7)	121.1(3)
C(6)-C(7)-N(8)	118.9(3)		

163.16, 163.60, 163.99, 166.54, 166.81 (=C-N, C-N₃, 2 C=O, C=N). - EI-MS, m/z = 342 [M⁺].

C₁₈H₁₀O₂N₆ (342.30)

Ber. C 63.16 H 2.94 N 24.55 %,

Gef. C 63.28 H 3.21 N 23.27 %.

H) 4-Alkyl/aryl-N-aryl-2-triphenylphosphinimino-pyrrolo[3,4-d]pyrimidin-5,7-dione **22**: - Allgemeine Arbeitsweise: Zu einer Lösung von 0.5 mmol PPh₃ in 10 ml Diethylether tropft man bei 20°C 0.5 mmol 2-Azido-pyrrolo[3,4-d]pyrimidin-5,7-dion **20** in 10 ml CH₂Cl₂ (die Lösung verfärbt sich augenblicklich gelb). Man rührt 16 h, engt dann auf wenige ml des Ausgangsvolumens ein und erhält das Produkt durch Säulenchromatographie [14].

N-Benzyl-4-(4-methyl)phenyl-2-triphenylphosphinimino-pyrrolo[3,4-d]pyrimidin-5,7-dion **22a**: Chromatographie (Petrolether / Essigsäureethylester 1:1), R_f = 0.37. - Ausb. 0.26 g (80%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 228°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1775 cm⁻¹, 1710 (2 C=O), 1595 (C=C), 1225 (P=N). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.37 (s, 3 H, CH₃), 4.79 (s, 2 H, CH₂), 7.09 - 7.88 (m, 24 H, Ar.-H). - ³¹P-MNR (161.7 MHz, CDCl₃): δ = 19.97 (N=PPh₃). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.47 (CH₃), 41.42 (CH₂), 107.98

Tab. XII. Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von **22a** ($U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \alpha_i \alpha_j$).

Atom	x	y	z	U_{eq}
N(1)	6515(2)	2618(2)	5836(1)	50(1)
C(2)	5516(3)	2550(2)	5239(2)	51(1)
O(2)	5321(2)	3202(2)	4665(1)	66(1)
C(3)	4688(2)	1461(3)	5442(1)	49(1)
O(3)	3697(2)	1158(2)	5028(1)	63(1)
C(4)	5292(2)	958(2)	6155(1)	48(1)
C(5)	6441(2)	1663(2)	6416(1)	47(1)
O(5)	7220(2)	1577(2)	6992(1)	60(1)
C(6)	4835(2)	-71(3)	6528(1)	48(1)
N(7)	3733(2)	-550(2)	6229(2)	61(1)
C(8)	3039(3)	-1563(3)	6545(2)	68(1)
C(11)	7467(2)	3575(3)	5911(1)	51(1)
C(12)	7106(3)	4823(3)	5814(2)	61(1)
C(13)	8011(3)	5751(3)	5875(2)	78(1)
C(14)	9264(3)	5439(4)	6043(2)	87(2)
C(15)	9621(3)	4202(4)	6144(2)	81(1)
C(16)	8721(3)	3255(3)	6077(2)	63(1)
C(61)	5570(2)	-659(2)	7233(1)	50(1)
C(62)	5610(3)	-138(3)	7961(2)	68(1)
C(63)	6319(3)	-689(4)	8597(2)	77(1)
C(64)	6976(3)	-1768(4)	8507(2)	78(1)
C(65)	6943(3)	-2294(3)	7787(2)	82(1)
C(66)	6230(3)	-1750(3)	7144(2)	65(1)
C(81)	1655(3)	-1271(3)	6388(2)	57(1)
C(82)	939(3)	-1586(3)	5700(2)	77(1)
C(83)	-332(3)	-1281(4)	5542(2)	86(1)
C(84)	-888(3)	-674(4)	6077(2)	83(1)
C(85)	-181(3)	-351(4)	6763(2)	91(2)
C(86)	1081(3)	-642(4)	6926(2)	80(1)

(=C), 127.14, 127.62, 128.14, 128.52, 128.71, 129.00, 129.84, 132.28, 132.39, 133.18, 136.44, 141.30 (12 Ar-C), 163.81, 163.98, 165.77, 166.36, 169.47 (=C-N, C-N=P, 2 C=O, C=N). - EI-MS, m/z = 604 [M^+].

$C_{38}H_{29}O_2N_4P$ (604.63)

Ber. C 75.49 H 4.83 N 9.27 %,
Gef. C 74.50 H 5.10 N 9.43 %.

Kristallstrukturanalyse von 22a: Von einem gelben, transparenten Kristall ($0.2 \times 0.25 \times 0.5$ mm) wurden die Intensitäten von 7824 Reflexen gemessen. Die Auswertung erfolgte auf einer MicroVAX II - Rechenanlage mit dem Programm SHELXTL PLUS. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Quadrate führte bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R-Werten. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Summenformel: $C_{38}H_{29}N_4O_2P$; Molmasse: 604.63. - a = 1224.3(2), b = 2904.1(5), c = 909.5(2) pm; β = 103.76(1)°; V = 3141.1 $\times 10^6$ pm³; Z = 4; d (ber.) = 1.278 g cm⁻³. - Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/c$. Diffraktometer: SIEMENS P4 - Strahlung: Mo-K α ; Monochromator: Graphit. - Meßmethode: x-scan; Meßbereich $[\theta]$: 1.75 - 27.5°. - Ausschnitt des reziproken Gitters: $h = -15$ bis 15, $k = 0$ bis 37, $l = 0$ bis 11. - Anzahl der gemessenen Intensitäten: 7824; Anzahl der unabhängigen Reflexe: 7215; Anzahl der Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 4039. - Linearer Absorptionskoeffizient: 0.13 mm⁻¹. - Absorptionskorrektur: ψ -scan. - Verhältnis von Parametern $/F_0$: 9.92. - R = 0.079; R_w = 0.071, $w = 1/\sigma^2(F)$. - Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind der Tab. X bzw. Tab. XI, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Tab. XII* zu entnehmen.

4-Phenyl-N-phenyl-2-triphenylphosphinimino-pyrrolo[3,4-d]pyrimidin-5,7-dion 22b: Chromatographie (Petrolether / Essigsäureethylester 1:1), R_f = 0.55. - Ausb. 0.24 g (85%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 231°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1775 cm⁻¹, 1725 (2 C=O), 1600 (C=C), 1235 (P=N). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.31 - 8.27 (m, 25 H, Ar-H). - ³¹P-MNR (161.7 MHz, CDCl₃): δ = 19.50 (N=PPh₃). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 108.16 (=C), 126.77, 127.51, 127.69, 127.78, 128.66, 128.91, 129.04, 129.46, 130.98, 131.93, 132.60, 134.78 (12 Ar-C), 162.57, 163.81, 164.85, 168.95, 170.29 (=C-N, C-N=P, 2 C=O, C=N). - EI-MS, m/z = 576 [M^+].

$C_{36}H_{25}O_2N_4P$ (576.57)

Ber. C 74.99 H 4.37 N 9.72 %,
Gef. C 73.63 H 4.56 N 9.60 %.

4-tert.-Butyl-N-phenyl-2-triphenylphosphinimino-pyrrolo[3,4-d]pyrimidin-5,7-dion 22c: Chromatographie (Petrolether / Essigsäureethylester 1:1), R_f = 0.68. - Ausb. 0.24 g (86%), gelbe Kristalle (aus Toluol / Hexan), Schmp. 233°C. - IR (CHBr₃): $\tilde{\nu}$ = 1770 cm⁻¹, 1715 (2 C=O), 1600 (C=C), 1245 (P=N). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (s, 9 H, 3 CH₃), 7.37 - 7.81 (m, 20 H, Ar-H). - ³¹P-MNR (161.7 MHz, CDCl₃): δ = 19.06 (N=PPh₃). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 27.39 (3 CH₃), 38.11 (C_q), 108.25 (=C), 126.96, 127.56, 127.87, 127.96, 128.58, 128.82, 131.85, 132.36 (8 Ar-C), 163.22, 164.02, 165.49, 168.45, 175.06 (=C-N, C-N=P, 2 C=O, C=N). - EI-MS, m/z = 556 [M^+].

$C_{34}H_{29}O_2N_4P$ (556.58)

Ber. C 73.37 H 5.25 N 10.07 %,
Gef. C 73.33 H 5.08 N 9.87 %.

* Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404946 angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

-
- [1] 3. Mitteilung der Reihe 2,3-Dioxo-2,3-dihydrofurane; 2. Mitteilung: R. W. Saalfrank, T. Lutz, B. Hörner, J. Gündel, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Chem Ber.* **124**, 2289 (1991).
- [2] R. W. Saalfrank, B. Hörner, *Chem. Ber.* **126**, 841 (1993).
- [3] Spektren siehe Lit. [1]
- [4] G. Kollenz, E. Ziegler, W. Ott, H. Igel, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1511 (1976); G. Kollenz, E. Ziegler, H. Igel, Ch. Labes, *Chem. Ber.* **109**, 2503 (1976); W. Ott, *Synthesis* **1976**, 478.
- [5] R. W. Saalfrank, T. Lutz, *Angew. Chem.* **102**, 1064 (1990); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 1041 (1990).
- [6] Aufgrund von nunmehr vorliegenden Röntgenstrukturdaten sind den in Lit. [1] beschriebenen Verbindungen **11a,b**, **12a,b** bzw. **20a,b**, **21a,b** die isomeren Imid-Strukturen **12a,b** bzw. **9a,b** dieses Textes zuzuordnen.
- [7] R. H. Wiley, S. C. Slaymaker, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1385 (1958); M. Augustin, J. Faust, M. Köhler, *J. Prakt. Chem.* **325**, 293 (1983).
- [8] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **100**, 1121 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1095 (1988); R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **102**, 292 (1990); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 311 (1990); K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **101**, 1197 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1153 (1989); R. W. Saalfrank, B. Hörner, D. Stalke, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **105**, 1223 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 1179 (1993); I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, A. J. Edwards, E. Lamb, P. R. Raithby, R. Snaith, *Chem. Commun.* **1996**, 153.
- [9] S. J. Geib, S. C. Hirst, C. Vincent, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1283; F. Garcia-Tellado, S. J. Geib, S. Goswami, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9265 (1991); F. Garcia-Tellado, S. Goswami, S. K. Chang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7393 (1990).
- [10] R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **17**, 320 (1984).
- [11] W. E. Hull, M. Künstlinger, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **92**, 957 (1980).
- [12] R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, B. Weiß, R. Carrié, D. Danion, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **94**, 475 (1985).
- [13] Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Aufnahmen von DEPT-Spektren.
- [14] Für die Dünnschichtchromatographie und zur Bestimmung der R_f -Werte wurden DC-Fertigfolien KIESELGEL 60F (Fa. Merk) verwendet. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Korngröße 0.040–0.063 mm (Fa. Merk) eingesetzt. Laufmittel siehe konkretes Beispiel.
- [15] Wegen starker Verdrillung des Moleküls erhält man in den NMR-Spektren den doppelten Signalsatz.