*Bull. Mukogawa Women's Univ. Nat. Sci.*, **57**, 9−15 (2009)
武庫川女子大紀要(自然科学)

# Crystal Structures of (*E*) and (*Z*)-Isomers of 7-Methoxy-4-methoxyamino-3-[(1-(methoxyimino)ethyl]-*N*-phenyl-1, 2, 3, 4-tetrahydrocinnoline 1, 2-Dicarboximide

Kazuyoshi Seguchi, Satoko Tanaka

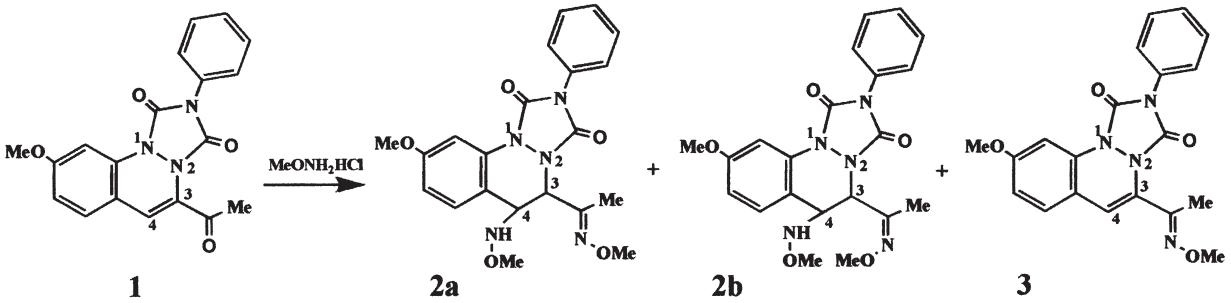
*Department of Human Environmental Sciences,*
*School of Human Environmental Sciences,*
*Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663-8558, Japan*

**Abstract**

The (*E*) and (*Z*)-isomers of the title compounds were prepared from the reaction of 3-acetyl-7-methoxy-*N*-phenyl-1,2-dihydrocinnoline 1,2-dicarboximide and *O*-methylhydroxylamine hydrochloride and the structures were characterized by X-ray diffraction. The (*E*)-isomer crystallizes in monoclinic, space group $P2_1/c$ with cell parameters of $a = 12.168(3)$ Å, $b = 14.908(3)$ Å, $c = 13.258(3)$ Å, $\beta = 114.65(1)°$, and $Z = 4$ ; the final residual factor is $R1 = 0.063$ for 2677 reflections. The (*Z*)-isomer crystallizes in monoclinic, space group $P2_1/c$ with cell parameters of $a = 10.867(4)$ Å, $b = 13.507(2)$ Å, $c = 15.170(3)$ Å, $\beta = 106.63(2)°$, and $Z = 4$ ; the final residual factor is $R1 = 0.055$ for 3176 reflections.

Naturally occurring polyquinanes have attracted considerable attention from the viewpoints of challenging targets for total syntheses and their biological activities.[1, 2] In the course of our continuous investigations on stereoselective syntheses of hetero angular polyquinane analogues from active urazoles (*N*-phenyl-1,2-dihydrocinnoline 1,2-dicarboximide derivatives) (**1**),[3-11] we isolated two oxime ethers **2a** and **2b** from the reaction of **1** with *O*-methylhydroxylamine (Scheme 1). Since the $^1$H and $^{13}$C-NMR analyses did not permit an identification of the framework and the stereochemistry of the compounds, the crystal structures were determined by X-ray analysis.

The synthetic procedure of the title compounds **2a** and **2b** was as follows: An excess of sodium acetate trihydrate (520 mg) was added to an ethanolic solution (50 ml) of compound **1** (230 mg) and *O*-methylhydroxylamine hydrochloride (380 mg), and the solution was refluxed for 3 h. After cooling, water (50 ml) was added to the solution, and then resulting fluores-




**1** **2a** **2b** **3**

**Scheme 1 Reaction scheme.**

cent precipitates were filtered. The product was identified as compound **3**（90 mg, 36% yield）by spectral comparison with the standard sample.[6] The filtrate was extracted with dichloromethane. Removal of dichloromethane by rotary evaporation gave oily substances, the NMR spectra of which showed signals corresponding to **2a** and **2b**（the product ratio, 87:13）. The oil solidified slowly in ethanol to afford **2a**（49 mg）. The residue after concentration of the filtrate was chromatographed on silica gel with dichloromethane as an eluent to afford additional **2a**（9 mg）and **2b**（6 mg）as a minor product. The isolated pure isomers **2a** and **2b** were recrystallized from ethanol to afford compounds appropriate for X-ray analysis, respectively.

X-ray analyses of the colorless plate **2a**（size; 0.60 ×0.60×0.50 mm）and colorless plate **2b**（size; 0.60 ×0.40×0.20 mm）were performed on a Rigaku AFC5R diffractometer with graphite monochromated MoK $\alpha$ radiation（$\lambda$= 0.71069 Å）. The detailed measurement conditions and crystal data are listed in Table 1. The intensity data were collected at 23℃ using the $\omega$-2$\theta$ scan technique to a maximum 2$\theta$ value of 55.0°. For **2a** and **2b**, of the 5229 and 5152 reflections which were collected, 5014 and 4903 were unique（$R_{int}$ = 0.016 and 0.010）, respectively.

The structures were solved by direct methods with

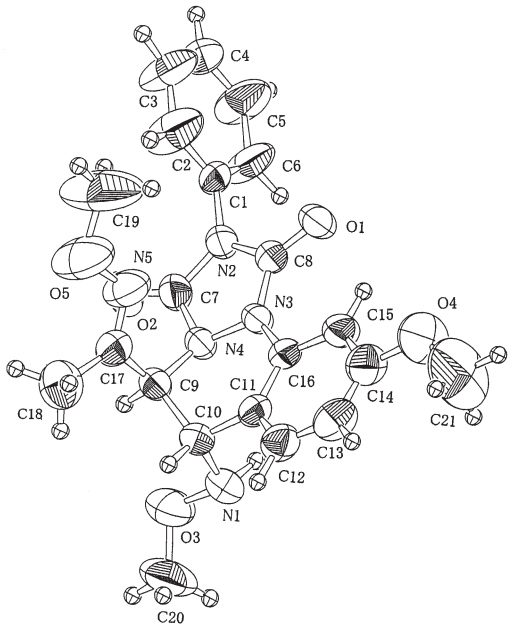



**Fig. 1.** ORTEP drawing of the *E*-isomer of the title compound（**2a**）with the atomic labeling scheme.

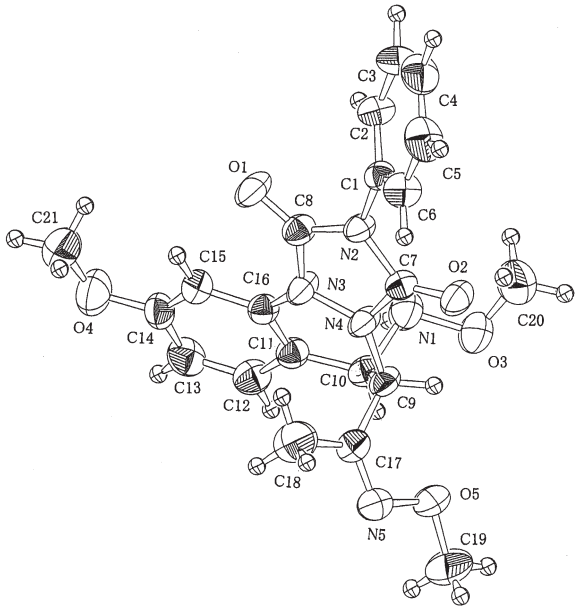



**Fig. 2.** ORTEP drawing of the *Z*-isomer of the title compound（**2b**）with the atomic labeling scheme.

**Table 1.** Crystal and experimental data of **2a** and **2b**

| | **2a**（*E*-isomer） | **2b**（*Z*-isomer） |
|---|---|---|
| Formula | $C_{21}H_{23}N_5O_5$ | $C_{21}H_{23}N_5O_5$ |
| Formula weight | 425.44 | 425.44 |
| Crystal system | monoclinic | monoclinic |
| Space group | $P2_1/c$ $Z$=4 | $P2_1/c$ $Z$=4 |
| $a$ | 12.168（3）Å | 10.867（4）Å |
| $b$ | 14.908（3）Å | 13.507（2）Å |
| $c$ | 13.258（3）Å | 15.170（3）Å |
| $\beta$ | 114.65（1）° | 106.63（2）° |
| $V$ | 2186.0（8）Å$^3$ | 2133.3（9）Å$^3$ |
| $D$calc | 1.293 g/cm3 | 1.325 g/cm$^3$ |
| $\mu$（MoK $\alpha$） | 0.94 cm$^{-1}$ | 0.97 cm$^{-1}$ |
| $T$ | 300 K | 300 K |
| $F$(000) | 896.00 | 896.00 |
| Crystal dimensions（mm） | 0.60×0.60×0.50 | 0.60×0.40×0.20 |
| Radiation | graphite monochromated MoK $\alpha$（$\lambda$=0.71069 Å） | |
| $R$1 | 0.063 | 0.055 |
| $R$w | 0.049 | 0.050 |
| $2\theta_{max}$ | 55.0 | 55.0 |
| $(\triangle/\sigma)_{max}$ | 0.04 | 0.06 |
| $(\triangle\rho)_{max}$ | 0.18 e-/Å$^3$ | 0.22 e-/Å$^3$ |
| $(\triangle\rho)_{min}$ | −0.22 e-/Å$^3$ | −0.26 e-/Å$^3$ |
| No. of reflection used | 2677（$I$>3.00$\sigma$（$I$））| 3176（$I$>3.00$\sigma$（$I$））|
| No. of parameters | 280 | 280 |
| Measurement | Rigaku AFC5R | |
| Program system | TEXSAN | |
| Structure determination | direct methods（SIR92） | |
| Refinement | full matrix least-squares | |
| CCDC deposition No.[13] | 742038 | 742039 |

**Table 2.** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement (Å$^2$) (**2a**)

| Atom | x | y | z | *B*eq |
|---|---|---|---|---|
| O (1) | 0.5638 (2) | −0.1239 (1) | 0.6399 (2) | 5.75 (7) |
| O (2) | 0.8650 (2) | 0.0752 (2) | 0.6778 (2) | 6.84 (8) |
| O (3) | 0.6028 (2) | 0.3111 (2) | 0.5736 (2) | 8.03 (9) |
| O (4) | 0.2103 (3) | −0.0388 (2) | 0.6765 (3) | 9.5 (1) |
| O (5) | 0.8336 (3) | 0.0659 (2) | 0.9953 (3) | 10.2 (1) |
| N (1) | 0.5110 (3) | 0.2546 (2) | 0.5814 (3) | 5.49 (8) |
| N (2) | 0.7328 (2) | −0.0442 (2) | 0.6528 (2) | 4.24 (7) |
| N (3) | 0.5806 (2) | 0.0307 (2) | 0.6569 (2) | 4.05 (7) |
| N (4) | 0.6690 (2) | 0.0935 (2) | 0.6601 (2) | 4.04 (7) |
| N (5) | 0.7711 (3) | 0.0745 (2) | 0.8782 (3) | 6.8 (1) |
| C (1) | 0.8104 (3) | −0.1191 (2) | 0.6579 (3) | 4.17 (9) |
| C (2) | 0.8934 (4) | −0.1495 (3) | 0.7557 (4) | 8.9 (2) |
| C (3) | 0.9656 (4) | −0.2216 (4) | 0.7581 (4) | 9.1 (2) |
| C (4) | 0.9549 (3) | −0.2613 (3) | 0.6671 (4) | 6.6 (1) |
| C (5) | 0.8717 (4) | −0.2318 (3) | 0.5706 (4) | 10.0 (2) |
| C (6) | 0.7989 (4) | −0.1600 (3) | 0.5660 (4) | 8.3 (1) |
| C (7) | 0.7691 (3) | 0.0442 (2) | 0.6669 (3) | 4.67 (9) |
| C (8) | 0.6179 (3) | −0.0538 (2) | 0.6498 (3) | 4.25 (9) |
| C (9) | 0.6857 (3) | 0.1728 (2) | 0.7288 (3) | 4.24 (9) |
| C (10) | 0.5615 (3) | 0.2168 (2) | 0.6936 (3) | 4.50 (9) |
| C (11) | 0.4712 (3) | 0.1492 (2) | 0.6983 (3) | 4.08 (8) |
| C (12) | 0.3750 (3) | 0.1753 (2) | 0.7224 (3) | 5.2 (1) |
| C (13) | 0.2876 (3) | 0.1154 (3) | 0.7183 (3) | 6.1 (1) |
| C (14) | 0.2944 (3) | 0.0277 (3) | 0.6880 (3) | 6.1 (1) |
| C (15) | 0.3917 (3) | −0.0013 (2) | 0.6674 (3) | 5.03 (10) |
| C (16) | 0.4797 (3) | 0.0598 (2) | 0.6742 (3) | 3.94 (8) |
| C (17) | 0.7476 (3) | 0.1557 (3) | 0.8506 (3) | 5.2 (1) |
| C (18) | 0.7790 (4) | 0.2340 (3) | 0.9277 (3) | 8.0 (1) |
| C (19) | 0.8519 (6) | −0.0266 (4) | 1.0204 (4) | 15.2 (2) |
| C (20) | 0.5539 (4) | 0.3959 (3) | 0.5391 (4) | 9.6 (2) |
| C (21) | 0.1018 (5) | −0.0144 (4) | 0.6742 (6) | 15.5 (3) |

Beq = (4/3) $\Sigma_i$ $\Sigma_j$ $\beta_{ij}$ ($\boldsymbol{a}_i.\boldsymbol{a}_j$)

**Table 3.** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement (Å$^2$) (**2b**)

| Atom | x | y | z | Beq |
|---|---|---|---|---|
| O (1) | 0.8888 (2) | 0.2456 (1) | 0.5807 (1) | 4.75 (6) |
| O (2) | 0.5628 (2) | 0.4306 (1) | 0.6372 (1) | 3.97 (5) |
| O (3) | 0.6097 (2) | 0.2727 (2) | 0.8826 (1) | 5.40 (6) |
| O (4) | 0.9022 (2) | −0.1196 (2) | 0.6475 (2) | 5.90 (7) |
| O (5) | 0.3044 (2) | 0.1770 (2) | 0.7212 (1) | 4.51 (6) |
| N (1) | 0.6842 (2) | 0.2145 (2) | 0.8368 (2) | 4.99 (7) |
| N (2) | 0.7403 (2) | 0.3631 (2) | 0.5996 (1) | 3.01 (6) |
| N (3) | 0.7146 (2) | 0.2080 (2) | 0.6339 (2) | 3.52 (6) |
| N (4) | 0.6141 (2) | 0.2652 (2) | 0.6483 (2) | 3.58 (6) |
| N (5) | 0.3062 (2) | 0.1466 (2) | 0.6324 (2) | 4.08 (6) |
| C (1) | 0.7950 (3) | 0.4512 (2) | 0.5751 (2) | 3.00 (7) |
| C (2) | 0.7205 (3) | 0.5148 (2) | 0.5114 (2) | 4.12 (8) |
| C (3) | 0.7736 (4) | 0.6017 (2) | 0.4900 (2) | 5.17 (10) |
| C (4) | 0.9019 (4) | 0.6219 (3) | 0.5318 (3) | 5.7 (1) |
| C (5) | 0.9746 (3) | 0.5578 (3) | 0.5950 (3) | 5.5 (1) |
| C (6) | 0.9231 (3) | 0.4712 (2) | 0.6175 (2) | 4.00 (8) |
| C (7) | 0.6296 (2) | 0.3617 (2) | 0.6299 (2) | 2.96 (6) |
| C (8) | 0.7930 (3) | 0.2688 (2) | 0.6021 (2) | 3.39 (7) |
| C (9) | 0.5202 (2) | 0.2232 (2) | 0.6899 (2) | 3.17 (7) |
| C (10) | 0.5903 (3) | 0.1538 (2) | 0.7655 (2) | 3.61 (7) |
| C (11) | 0.6675 (2) | 0.0801 (2) | 0.7292 (2) | 3.27 (7) |
| C (12) | 0.6792 (3) | −0.0180 (2) | 0.7569 (2) | 4.12 (8) |
| C (13) | 0.7566 (3) | −0.0827 (2) | 0.7282 (2) | 4.53 (8) |
| C (14) | 0.8254 (3) | −0.0496 (2) | 0.6703 (2) | 3.95 (8) |
| C (15) | 0.8142 (3) | 0.0467 (2) | 0.6382 (2) | 3.44 (7) |
| C (16) | 0.7339 (2) | 0.1104 (2) | 0.6679 (2) | 3.10 (7) |
| C (17) | 0.4122 (3) | 0.1703 (2) | 0.6177 (2) | 3.62 (7) |
| C (18) | 0.4263 (3) | 0.1456 (3) | 0.5256 (2) | 6.2 (1) |
| C (19) | 0.1922 (3) | 0.1393 (3) | 0.7390 (3) | 6.5 (1) |
| C (20) | 0.6536 (3) | 0.3715 (3) | 0.8844 (2) | 6.3 (1) |
| C (21) | 0.9699 (4) | −0.0938 (3) | 0.5861 (3) | 7.4 (1) |

*B*eq = (4/3) $\Sigma_i$ $\Sigma_j$ $\beta_{ij}$ ($\boldsymbol{a}_i.\boldsymbol{a}_j$)

SIR92.[12] The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. All hydrogen atoms were placed at calculated positions with their isotropic thermal parameters. The final cycle of the full-matrix least squares refinement was based on 2677 and 3176 observed reflections ($I>3.00\,\sigma(I)$) for **2a** and **2b**, respectively, and 280 variable parameters. The final $R1$ and $Rw$ values were 0.063 and 0.049 for **2a**, and 0.055 and 0.050 for **2b**. The positional parameters are given in Table 2 for **2a** and Table 3 for **2b**. The selected bond lengths, the angles, and the torsion angles are shown in Tables 4, 5, and 6 for **2a**, and Tables 7, 8, and 9 for **2b**. ORTEP drawings of **2a** and **2b** are illustrated in Figs. 1 and 2 with atomic labeling scheme, respectively.

The ORTEP drawings of compounds **2a** and **2b** re-

**Table 4.** Selected bond lengths (Å) (**2a**)

| Atom | Atom | Distance | Atom | Atom | Distance |
|---|---|---|---|---|---|
| O (1) | C (8) | 1.213 (4) | O (2) | C (7) | 1.206 (3) |
| O (3) | N (1) | 1.437 (3) | O (3) | C (20) | 1.491 (3) |
| O (5) | N (5) | 1.421 (4) | O (5) | C (19) | 1.414 (5) |
| N (1) | C (10) | 1.465 (3) | N (2) | C (7) | 1.378 (3) |
| N (2) | C (8) | 1.389 (6) | N (3) | N (4) | 1.413 (3) |
| N (3) | C (8) | 1.356 (2) | N (4) | C (7) | 1.393 (2) |
| N (4) | C (9) | 1.454 (2) | N (5) | C (17) | 1.262 (4) |
| C (5) | C (6) | 1.374 (4) | C (9) | C (10) | 1.531 (2) |
| C (9) | C (17) | 1.492 (3) | C (17) | C (18) | 1.493 (3) |

**Table 5.** Selected bond angles（°）(**2a**)

| Atom | Atom | Atom | Angle | Atom | Atom | Atom | Angle |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O（1） | C（8） | N（2） | 125.9（2） | O（1） | C（8） | N（3） | 128.8（2） |
| O（2） | C（7） | N（2） | 128.5（3） | O（2） | C（7） | N（4） | 125.6（4） |
| O（3） | N（1） | C（10） | 106.8（4） | N（1） | C（10） | C（9） | 114.65（4） |
| N（1） | O（3） | C（20） | 108.5（4） | N（1） | C（10） | C（11） | 107.1（4） |
| N（2） | C（7） | N（4） | 105.9（1） | N（2） | C（8） | N（3） | 105.3（1） |
| N（3） | N（4） | C（9） | 117.6（4） | N（3） | N（4） | C（7） | 106.7（4） |
| N（3） | C（8） | N（4） | 110.2（3） | N（4） | C（9） | C（10） | 107.2（4） |
| N（4） | C（9） | C（17） | 114.5（4） | N（4） | N（3） | C（16） | 119.7（4） |
| N（5） | O（5） | C（19） | 107.8（5） | N（5） | C（17） | C（18） | 126.1（5） |
| N（5） | C（17） | C（9） | 115.4（4） | C（1） | N（2） | C（7） | 124.5（3） |
| C（1） | N（2） | C（8） | 123.5（3） | C（7） | N（2） | C（8） | 111.4（3） |
| C（7） | N（4） | C（9） | 119.9（4） | C（8） | N（3） | C（16） | 129.6（4） |
| C（9） | C（17） | C（18） | 118.5（4） | C（9） | C（10） | C（11） | 110.1（4） |
| C（10） | C（9） | C（17） | 87.4（3） | C（10） | C（11） | C（16） | 120.5（4） |

**Table 6.** Selected torsion angles（°）(**2a**)

| Atom | Atom | Atom | Atom | Angle | Atom | Atom | Atom | Atom | Angle |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O（1） | C（8） | N（3） | N（4） | −176.0（6） | O（2） | C（7） | N（4） | C（9） | −38.5（6） |
| O（3） | N（1） | C（10） | C（11） | −173.6（4） | O（3） | N（1） | C（10） | C（9） | −51.2（4） |
| O（5） | N（5） | C（17） | C（18） | −0.3（4） | O（5） | N（5） | C（17） | C（9） | 177.9（4） |
| N（1） | C（10） | C（11） | C（16） | 91.9（4） | N（1） | C（10） | C（9） | N（4） | −67.2（4） |
| N（1） | C（10） | C（11） | C（12） | −85.5（4） | N（1） | C（10） | C（9） | C（17） | 165.7（4） |
| N（2） | C（8） | N（3） | N（4） | 2.2（4） | N（2） | C（7） | N（4） | C（9） | 144.6（4） |
| N（2） | C（8） | N（3） | C（16） | −169.4（6） | N（2） | C（7） | N（4） | N（3） | 7.7（7） |
| N（3） | N（4） | C（9） | C（10） | −53.5（3） | N（3） | N（4） | C（9） | C（17） | 72.8（3） |
| N（4） | C（9） | C（10） | C（11） | 53.6（4） | N（4） | C（7） | N（2） | C（1） | −177.7（4） |
| N（4） | C（7） | N（2） | C（8） | −6.7（4） | N（4） | N（3） | C（16） | C（11） | −2.4（4） |
| N（4） | C（9） | C（17） | N（5） | −3.8（4） | N（4） | C（9） | C（17） | C（18） | 174.6（4） |
| N（5） | C（17） | C（9） | C（10） | 119.3（4） | C（2） | C（1） | N（2） | C（8） | −93.9（4） |
| C（2） | C（1） | N（2） | C（7） | 75.9（4） | C（6） | C（1） | N（2） | C（8） | 84.7（6） |
| C（7） | N（4） | N（3） | C（16） | 166.2（6） | C（7） | N（4） | N（3） | C（8） | −6.3（3） |
| C（7） | N（4） | C（9） | C（10） | 174.2（5） | C（7） | N（4） | C（9） | C（17） | −59.5（5） |
| C（8） | N（3） | C（16） | C（11） | 168.5（5） | C（8） | N（3） | C（16） | C（15） | −11.2（5） |
| C（8） | N（3） | N（4） | C（9） | −144.4（5） | C（10） | C（9） | C（17） | C（18） | −62.4（4） |
| C（11） | C（10） | C（9） | C（17） | −73.5（5） | C（17） | N（5） | O（5） | C（19） | 177.4（6） |

**Table 7.** Selected bond lengths（Å）(**2b**)

| Atom | Atom | Distance | Atom | Atom | Distance |
|---|---|---|---|---|---|
| O（1） | C（8） | 1.217（2） | O（2） | C（7） | 1.205（2） |
| O（3） | N（1） | 1.442（2） | O（3） | C（20） | 1.415（2） |
| O（5） | N（5） | 1.414（3） | O（5） | C（19） | 1.417（3） |
| N（1） | C（10） | 1.501（2） | N（2） | C（7） | 1.405（3） |
| N（2） | C（8） | 1.393（3） | N（3） | N（4） | 1.405（2） |
| N（3） | C（8） | 1.367（2） | N（4） | C（7） | 1.354（3） |
| N（4） | C（9） | 1.459（2） | N（5） | C（17） | 1.275（2） |
| C（5） | C（6） | 1.387（2） | C（9） | C（10） | 1.508（2） |
| C（9） | C（17） | 1.534（2） | C（17） | C（18） | 1.486（2） |

**Table 8.** Selected bond angles (°) (**2b**)

| Atom | Atom | Atom | Angle | Atom | Atom | Atom | Angle |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O (1) | C (8) | N (2) | 127.2 (1) | O (1) | C (8) | N (3) | 127.4 (1) |
| O (2) | C (7) | N (2) | 127.9 (1) | O (2) | C (7) | N (4) | 127.7 (1) |
| O (3) | N (1) | C (10) | 116.7 (1) | N (1) | C (10) | C (9) | 107.5 (1) |
| N (1) | O (3) | C (20) | 92.3 (1) | N (1) | C (10) | C (11) | 106.9 (1) |
| N (2) | C (7) | N (4) | 104.4 (2) | N (2) | C (8) | N (3) | 105.4 (2) |
| N (3) | N (4) | C (9) | 121.6 (2) | N (3) | N (4) | C (7) | 110.5 (2) |
| N (4) | N (3) | C (8) | 108.4 (2) | N (4) | C (9) | C (10) | 107.9 (2) |
| N (4) | C (9) | C (17) | 111.1 (2) | N (4) | N (3) | C (16) | 119.7 (3) |
| N (5) | O (5) | C (19) | 119.9 (3) | N (5) | C (17) | C (18) | 116.7 (2) |
| N (5) | C (17) | C (9) | 122.5 (2) | C (1) | N (2) | C (7) | 123.8 (2) |
| C (1) | N (2) | C (8) | 124.9 (2) | C (7) | N (2) | C (8) | 111.3 (2) |
| C (7) | N (4) | C (9) | 127.4 (2) | C (8) | N (3) | C (16) | 130.4 (2) |
| C (9) | C (17) | C (18) | 120.8 (3) | C (9) | C (10) | C (11) | 110.3 (2) |
| C (10) | C (9) | C (17) | 111.7 (3) | C (10) | C (11) | C (16) | 120.0 (2) |

**Table 9.** Selected torsion angles (°) (**2b**)

| Atom | Atom | Atom | Atom | Angle | Atom | Atom | Atom | Atom | Angle |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O (1) | C (8) | N (3) | N (4) | −178.9 (2) | O (2) | C (7) | N (4) | C (9) | −6.6 (3) |
| O (3) | N (1) | C (10) | C (11) | −170.1 (2) | O (3) | N (1) | C (10) | C (9) | 71.6 (3) |
| O (5) | N (5) | C (17) | C (18) | −178.2 (2) | O (5) | N (5) | C (17) | C (9) | 0.8 (3) |
| N (1) | C (10) | C (11) | C (16) | −76.1 (2) | N (1) | C (10) | C (9) | N (4) | 63.3 (2) |
| N (1) | C (10) | C (11) | C (12) | 101.7 (2) | N (1) | C (10) | C (9) | C (17) | −174.4 (2) |
| N (2) | C (8) | N (3) | N (4) | 1.3 (3) | N (2) | C (7) | N (4) | C (9) | 174.0 (2) |
| N (2) | C (8) | N (3) | C (16) | −169.4 (2) | N (2) | C (7) | N (4) | N (3) | 2.4 (3) |
| N (3) | N (4) | C (9) | C (10) | 38.9 (2) | N (3) | N (4) | C (9) | C (17) | −83.8 (2) |
| N (4) | C (9) | C (10) | C (11) | −52.8 (2) | N (4) | C (7) | N (2) | C (1) | −178.0 (2) |
| N (4) | C (7) | N (2) | C (8) | −1.6 (4) | N (4) | N (3) | C (16) | C (11) | −11.6 (3) |
| N (4) | C (9) | C (17) | N (5) | −164.5 (2) | N (4) | C (9) | C (17) | C (18) | 44.7 (2) |
| N (5) | C (17) | C (9) | C (10) | 75.0 (2) | C (2) | C (1) | N (2) | C (8) | −50.2 (2) |
| C (2) | C (1) | N (2) | C (7) | 125.7 (2) | C (6) | C (1) | N (2) | C (8) | 130.5 (2) |
| C (7) | N (4) | N (3) | C (16) | 165.9 (2) | C (7) | N (4) | N (3) | C (8) | −2.5 (3) |
| C (7) | N (4) | C (9) | C (10) | −131.7 (3) | C (7) | N (4) | C (9) | C (17) | 105.5 (2) |
| C (8) | N (3) | C (16) | C (11) | 153.8 (2) | C (8) | N (3) | C (16) | C (15) | −28.0 (3) |
| C (8) | N (3) | N (4) | C (9) | −174.5 (2) | C (10) | C (9) | C (17) | C (18) | −106.0 (2) |
| C (11) | C (10) | C (9) | C (17) | 69.5 (2) | C (17) | N (5) | O (5) | C (19) | −173.2 (2) |

veal that two molecules of *O*-methylhydroxylamine are incorporated into urazole **1**, and that the stereochemistry of the methoxyamino group at C-4 and the methoxyiminoethyl group at C-3 (Scheme 1) is a *trans* configuration. In addition, configurations around imino group in **2a** and **2b** are *E* and *Z*, respectively. For **2a**, the space distances between O5 and C18 and between O5 and C9 are 2.665 (2) Å and 3.600 (3) Å, and the torsion angles of O5-N5-C17-C18 and O5-N5-C17-C9 are -0.3 (4)° and 177.9 (4)°, respectively. However, for **2b**, the space distances between O5 and C18 and between O5 and C9 are 3.604 (3) Å and 2.598 (3) Å, and the torsion angles of O5-N5-C17-C18 and O5-N5-C17-C9 are −178.2 (2)° and 0.8 (3)°, respectively.

## Experimental

$^{1}$H-NMR and $^{13}$C-NMR spectra were recorded on a Hitachi R-1900 spectrometer in a $CDCl_3$ solution with TMS as an internal standard. IR spectra and MS spectra were measured a Shimadzu FTIR-8100 spectrometer and a Shimadzu QP-2000A spectrometer, respectively.

3-Acetyl-7-methoxy-*N*-phenyl-1,2-dihydrocinnoline 1,2-dicarboximide（**1**）and 7-Methoxy-3-[（1-（methoxyimino）ethyl]-*N*-phenyl-1,2-dihydrocinnoline 1,2-dicarboximide（**3**）was prepared by the method reported previously.[6, 14] *O*-methylhydroxylamine hydrochloride was commercially available and used without further purifications.

（*E*）-isomer（**2a**）; mp 161-162℃; $^{1}$H-NMR $\delta$ 1.83（3H, s, Me）, 3.69（3H, s, OMe）, 3.71（3H, s, OMe）, 3.83（3H, s, OMe）, 4.56（1H, dd, $J$ = 5.1, 1.2 Hz, CH）, 5.43（1H, d, $J$ = 1.2 Hz, CH）, 5.57（1H, d, $J$ = 7.7 Hz, NH）, 6.71（1H, dd, $J$ = 7.7, 2.6 Hz, Ph）, 7.23（1H, d, $J$ = 7.7 Hz, Ph）, 7.31-7.63（5H, m, Ph）, 8.06（1H, d, $J$ = 2.6 Hz, Ph）; $^{13}$C-NMR $\delta$ 12.3（q）, 55.2（d）, 55.4（d）, 57.4（q）, 62.2（q）, 62.6（q）, 100.4（d）, 108.3（d）, 111.5（d）, 125.8（d）, 128.3（d）, 129.1（d）, 131.1（s）, 131.6（s）, 133.7（s）, 146.6（s）, 149.4（s）, 151.9（s）, 160.8（s）; MS *m*/*z*（%）425（28, $M^{+}$）, 379（92）, 307（58）, 233（34）, 183（38）, 160（100）, 91（56）. IR（KBr）3400, 1771, 1620, 1418, 1233, 1053 $cm^{-1}$. *Anal*. Found: C, 59.23%; H, 5.45%; N, 16.50%. Calcd for $C_{21}H_{23}N_5O_5$: C, 59.29%; H, 5.45%; N, 16.46%.

（Z）-isomer（**2b**）; mp 144-145℃ ; $^{1}$H-NMR $\delta$ 1.66（3H, s, Me）, 3.57（3H, s, OMe）, 3.86（3H, s, OMe）, 3.91（3H, s, OMe）, 4.51（1H, dd, $J$ = 5.1, 1.2 Hz, CH）, 5.40（1H, d, $J$ = 5.1 Hz, NH）, 6.23（1H, d, $J$ = 1.2 Hz, CH）, 6.74（1H, dd, $J$ = 7.7, 2.6 Hz, Ph）, 7.23（1H, d, $J$ = 7.7 Hz, Ph）, 7.34-7.69（5H, m, Ph）, 7.86（1H, d, $J$ = 2.6 Hz, Ph）; $^{13}$C-NMR $\delta$ 17.3（q）, 50.8（d）, 55.5（d）, 57.5（q）, 62.1（q）, 62.7（q）, 100.4（d）, 108.3（d）, 111.5（d）, 125.8（d）, 128.3（d）, 129.1（d）, 131.1（s）, 131.6（s）, 133.7（s）, 146.6（s）, 149.4（s）, 151.9（s）, 160.8（s）; MS *m*/*z*（%）425（12, $M^{+}$）, 379（21）, 338（100）, 187（40）, 160（85）, 72（92）. IR（KBr）3400, 1761, 1715, 1617, 1404, 1236, 1049 $cm^{-1}$. *Anal*. Found: C, 59.23%; H, 5.45%; N, 16.50%. Calcd for $C_{21}H_{23}N_5O_5$: C, 59.29%; H, 5.45%; N, 16.46%.

## Acknowlegements

The authors wish to thank Miss. Mao Akai（Mukogawa Women's University）for experimental assistant.

## References

1）Paquette, L. A., *Top. Curr. Chem*., **119**, 1-158（1984）
2）Mehta, G., Srikrishna, A., *Chem. Rev*., **97**, 671-720（1997）
3）Tanaka, S., Seguchi, K., Itoh, K., Sera, A., *J. Chem. Soc*., *Perkin Trans*. 1, **1994**, 2335-2339
4）Tanaka, S., Seguchi, K., Sera, A., *Heterocycles*, **38**, 2581-2584（1994）
5）Tanaka, S., Seguchi, K., *J. Chem. Soc*., *Perkin Trans*. 1, **1995**, 519-520
6）Tanaka, S., Seguchi, K., Itoh, K., Sera, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **69**, 3533-3542（1996）
7）Tanaka, S., Seguchi, K., *Chem. Lett*., **1998**, 1135-1136
8）Seguchi, K., Tanaka, S., *Heterocycles*, **45**, 707-713（1997）
9）Seguchi, K., Tanaka, S., *Recent Res. Devel. in Org. & Bioorg. Chem*., **1**, 15-24（1997）
10）Tanaka, S., Kato, K., Kimoto H., Seguchi, K., *Anal. Sci*., **15**, 313-314（1999）
11）Seguchi, K., Tanaka, S., Kobayashi, A., *Anal. Sci*., **20**, x147-x148（2004）
12）Altomare, A., Cascarano, M., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G., Camalli, M., *J. Appl. Cryst*., **27**, 435-436（1994）
13）CCDC No. 742038 and 742039 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre *via* www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif
14）Seguchi, K., Tanaka, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **64**, 3188-3190（1991）

## 要　約

表題の化合物の *E*, *Z*- 異性体を 3-アセチル -7-メトキシ -*N*- フェニル -1, 2- ジヒドロシンノリン 1, 2- ジカルボキシイミドと塩酸 *O*- メチルヒドロキシルアミンとの反応で合成し，X 線回折によりその構造を決定した．*E* 体は単斜晶系，空間群 $P2_1/c$, 格子定数，$a$ = 12.168（3）Å, $b$ = 14.908（3）Å, $c$ = 13.258（3）Å, $\beta$ = 114.65（1）°，単位胞内の分子数 $Z$ = 4 であり，2677 の反射数に対し $R$ 因子は 0.063 であった．*Z* 体は単斜晶系，空間群 $P2_1/c$, 格子定数 $a$ = 10.867（4）Å, $b$ = 13.507（2）Å,

$c$ = 15.170 (3) Å, $\beta$ = 106.63 (2)°, 単位胞内の分子数 $Z$ = 4 であり, 3176 の反射に対して $R$ 因子は 0.055 であった。