

**185. Langsame Inversion am pyramidal gebundenen Stickstoff:
Kristallstrukturanalyse des
trans-N-Methoxy-3, 3-di-methoxycarbonyl-5-cyan-1, 2-oxazolidins**

von **M. Dobler, J. D. Dunitz** und **D. M. Hawley**

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(23. VII. 69)

Summary. Crystals of two interconvertible, diastereomeric N-methoxy-3,3-di-methoxycarbonyl-5-cyano-1,2-oxazolidines have been examined by X-ray analysis. The lower melting isomer, m.p. 55°, is shown to have *trans* configuration of the methoxy and cyano substituents. Some features of the molecular topography are discussed.

MÜLLER & ESCHENMOSER [1] haben zwei diastereomere N-Methoxy-3,3-di-methoxycarbonyl-5-cyan-1,2-oxazolidine hergestellt, die sich in Lösung bei erhöhter Temperatur ineinander umwandeln. Dieser Prozess verläuft mit grosser Wahrscheinlichkeit unter langsamer Inversion am pyramidalen Stickstoffatom. Um die Konstitution der beiden Verbindungen zu bestätigen unter gleichzeitiger Bestimmung ihrer Konfigurationen haben wir RÖNTGEN-Strukturanalysen von Kristallen der beiden Verbindungen ausgeführt. Die bisher erhaltenen Resultate werden im folgenden kurz beschrieben.

Kristalldaten, $C_9H_{12}N_2O_6$. – «*Stabiles*» Isomeres A, Smp. 114° (Verbindung II in [1]): Monoklin, $a = 21,64$, $b = 10,05$, $c = 11,09$ Å, $\beta = 95,2^\circ$, $Z = 8$; Raumgruppe: $C2/c$ (C_{2h}^8) oder Cc (C_2^4).

«*Instabiles*» Isomeres B, Smp. 55° (Verbindung III in [1]): Monoklin, $a = 5,95$, $b = 10,46$, $c = 19,52$ Å, $\beta = 97,2^\circ$, $Z = 4$; Raumgruppe: $P2_1/c$ (C_{2h}^5).

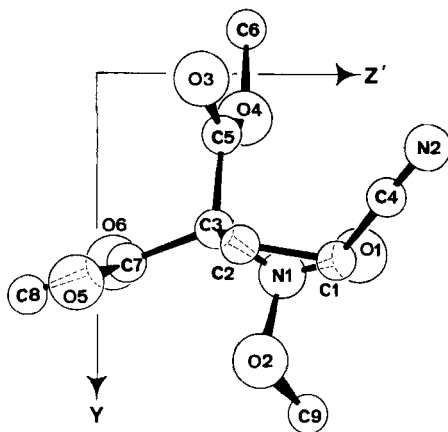
Für beide Kristalle wurden die Intensitätsmessungen auf dem Vierkreis-Diffraktometer Y290/PDP-8 der Fa. HILGER & WATTS mit β -filtrierter MoK_α -Strahlung im $\omega/2\theta$ -Scanverfahren ausgeführt. In beiden Fällen wurden etwa 1500 Reflexe beobachtet¹⁾.

Für das Isomere A ergab die Anwendung direkter Methoden (unter Annahme der Raumgruppe $C2/c$) zur Bestimmung der Vorzeichen der starken Reflexe bis jetzt noch keine interpretierbaren Resultate. Es ist durchaus möglich, dass die richtige Raumgruppe Cc ist.

Beim Isomeren B führte die Verwendung direkter Methoden zu zwei unterschiedlichen Vorzeichensätzen, von denen der eine etwas weniger innere Widersprüche aufwies als der andere. Die *E*-FOURIER-Synthese mit dem ersten Satz konnte nicht interpretiert werden. Die *E*-FOURIER-Synthese mit dem mehr innere Widersprüche aufweisenden zweiten Satz ergab dagegen ein Muster von Maxima, in dem ein Fünfring mit geminalen Methoxycarbonylgruppen erkannt werden konnte. Mit 11 aus diesem Muster entnommenen Atomlagen wurde eine Strukturfaktor-Rechnung und an-

¹⁾ Für das Isomere B wurde die Intensitätsmessung zusätzlich mit dem neuen von HILGER & WATTS entwickelten gebogenen LiF-Kristallmonochromator durchgeführt. Gleichzeitige Verfeinerung beider Datensätze ergab für die β -Filter-gemessenen Daten wesentlich bessere Resultate.

schliessend eine F_0 -FOURIER-Synthese gerechnet. Diese zeigte alle der vorgeschlagenen Struktur entsprechenden Maxima sowie nur ein zusätzliches Maximum mit etwa der halben Elektronendichte eines Kohlenstoffatoms. Dieses Maximum verschwand in einer zweiten F_0 -FOURIER-Synthese, für deren Vorzeichenbestimmung alle 17 Atome (ohne Wasserstoffatome) des Strukturmodells verwendet wurden. Die beobachtete Anordnung der Maxima mit angenommener Atomidentifizierung ist in der Figur dargestellt und stimmt mit der von MÜLLER & ESCHENMOSER angenommenen Konstitution [1] überein. Zudem wird die relative Konfiguration der Cyan- und N-Methoxy-Gruppen im Isomeren B als *trans* festgelegt. Daraus folgt, dass im Isomeren A diese Substituenten *cis* angeordnet sind.



Beobachtete Anordnung der C-, N-, O-Atome im Isomeren B

Trotz den zahlreichen interessanten strukturellen Details wird beim gegenwärtigen Stand der Verfeinerung ($R = 14\%$) auf eine eingehende Diskussion der molekularen Topographie verzichtet. Immerhin scheint es angebracht, auf einige wichtige Punkte hinzuweisen.

Der Fünfring liegt in der «envelope»-Konformation vor. Das N-Atom liegt dabei $0,6 \text{ \AA}$ ausserhalb der durch die vier andern Atome definierten Ebene. Die N-Methoxygruppe nimmt die *endo*-Stellung ein. Die beiden Methoxycarbonylgruppen sind annähernd planar. Die Ebene der Atome O(3), C(5), O(4), C(6) bildet mit den Bindungen C(3)–N(1) und C(3)–C(2) fast gleiche Winkel. Die Ebene der Atome O(5), C(7), O(6), C(8) andererseits ist gegen die durch C(7), C(3), C(2) definierte Ebene nur um etwa 14° verdreht.

Die drei Bindungswinkel am pyramidalen Stickstoffatom N(1) sind alle kleiner als tetraedisch: C(3)–N(1)–O(2), 102° (kleinster Ringwinkel); C(3)–N(1)–O(1), 100° ; O(1)–N(1)–O(2), 108° . Die Verschiedenheit der letzten beiden Winkel könnte die Möglichkeit einer anziehenden $n \rightarrow \pi^*$ -Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff O(2) und dem Carboxylkohlenstoff C(7) andeuten; der Abstand O(2) ... C(7) beträgt $2,6 \text{ \AA}$.

Im Isomeren A mit *cis*-Konfiguration der N-Methoxy- und 5-Cyan-Gruppen würde auf Grund von Modellbetrachtungen der Abstand vom Methoxy-O-Atom zum Cyan-C-Atom etwa 3 \AA oder weniger betragen, was eine zusätzliche Anziehungswechsel-

