

**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-cyano-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,  $a = 21,64$ ,  $b = 10,05$ ,  $c = 11,09 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,2^\circ$ ,  $Z = 8$ ; Raumgruppe:  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ ) oder  $Cc$  ( $C_4^4$ ).

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

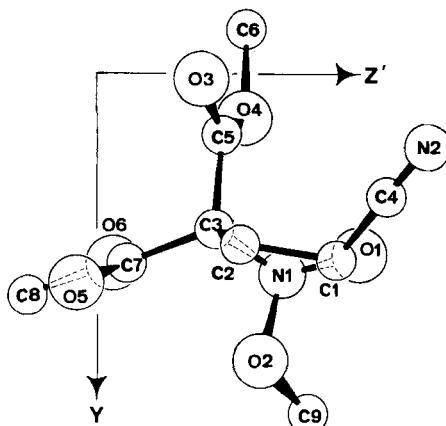
Für beide Kristalle wurden die Intensitätsmessungen auf dem Vierkreis-Diffraktometer Y290/PDP-8 der Fa. HILGER & WATTS mit  $\beta$ -filtrierter  $MoK_\alpha$ -Strahlung im  $\omega/2\theta$ -Scanverfahren ausgeführt. In beiden Fällen wurden etwa 1500 Reflexe beobachtet<sup>1)</sup>.

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-

<sup>1)</sup> 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  $\beta$ -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 Å 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 tetraedrisch: C(3)-N(1)-O(2), 102° (kleinster Ringwinkel); C(3)-N(1)-O(2), 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 Å.

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 Å oder weniger betragen, was eine zusätzliche Anziehungswechsel-

wirkung zwischen diesen Atomen denkbar werden lässt. Es sind Beispiele bekannt [2], bei denen C ... O-Abstände zwischen Cyan-C- und Methoxy-O-Atomen von nur 2,7 Å einer Anziehungswechselwirkung entsprechen müssen.

Für die Durchführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. MÜLLER & A. ESCHENMOSER, Helv. 52, 1823 (1969).  
 [2] H. VAN DER HENDE & A. S. KENDE, Chem. Commun. 1965, 384.

## 186. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, XVIII [1] Über lineare, cyclodisilazan-modifizierte Oligosiloxane

von Walter Fink

MONSANTO RESEARCH S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

(7. VI. 68)

**Summary.** Linear oligosiloxanes with cyclodisilazane rings built into the siloxane chain were prepared by the reaction of hydroxysilyl substituted cyclodisilazanes in the form of their lithium-silanolates with dimethylchlorosilane,  $\alpha,\omega$ -chlorosiloxanes or dimethylchlorosilyl substituted cyclodisilazanes.

Obwohl bisher keine vergleichenden und quantitativen Untersuchungen vorliegen, scheint die Annahme erlaubt, dass die Einführung einer Si–N-Bindung in eine Siloxankette deren thermische Stabilität erhöht. Von cyclischen Siloxazanen mit alternierenden Si–O- und Si–N-Bindungen wird nur über geringe Zersetzung bei 400° berichtet [2]; Oligosiloxane mit Bis-trimethylsilylamin-Endgruppen sollen ebenfalls sehr stabil sein [3].

Lineare Oligosiloxane mit noch höheren Stabilitäten sind durch den Einbau des thermisch äußerst beständigen Cyclodisilazangerüstes in die Siloxankette zu erwarten. Darauf soll nachfolgend berichtet werden.

1,3-Bis-dimethylhydroxysilyl ( $Z = \text{OH}$ ) (**1**)- und 1-Trimethylsilyl-3-dimethylhydroxysilyl ( $Z = \text{CH}_3$ ) (**2**)-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan werden durch kontrollierte Hydrolyse der entsprechenden Chlorcyclodisilazane in überschüssigem tert. Amin quantitativ und in hoher Reinheit erhalten.

