

Röntgenstrukturanalyse von 2-[6-Fluor-1,4-dihydro-1-mesityl-2-phenyl-5-(trifluormethyl)-4-pyrimidinyl]-1,4-dihydro-1-mesityl-6-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1,3,5-triazin

VON GABRIELA WEBER, THOMAS HÜBNER UND ALFRED GIEREN

Max-Planck-Institut für Biochemie, Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie, D-8033 Martinsried, Bundesrepublik Deutschland

UND KLAUS BURGER, ULRIKE WAßMUTH UND HARALD PARTSCHT

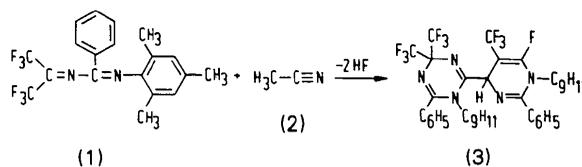
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München, D-8046 Garching, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 27. Januar 1986; angenommen am 28. Juli 1986)

Abstract. $C_{40}H_{33}F_{10}N_5$, $M_r = 773.73$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 13.528$ (3), $b = 21.864$ (2), $c = 13.630$ (2) Å, $\beta = 107.62$ (1)°, $V = 3842.3$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.33$, $D_x = 1.337$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.8$ cm⁻¹, $F(000) = 1592$, 294 K, final $R = 0.049$ for 5346 unique reflections. The X-ray structure analysis evaluated the chemical constitution of the title compound. The molecular conformation is mainly influenced by overcrowding because of the substituents of both the connected heterocycles. The 1,4-dihydropyrimidine ring shows a half-boat conformation distorted towards a boat conformation. The 1,4-dihydro-1,3,5-triazine ring is planar only in a first approximation.

Einleitung. Bei der Umsetzung von sehr stark polaren Dienem mit Dienophilen sind im Gegensatz zur konventionellen [4 + 2]-Cycloaddition nach dem konzertierten Diels–Alder Schema Mehrstufenprozesse bevorzugt. Durch Umsetzung von 2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-1-aryl-1,3-diazabuta-1,3-dienen mit Nitrilen und α,β -ungesättigten Ketonen konnten wir 1:1 Addukte erhalten und plausible mehrstufige Reaktionsmechanismen für die Bildung dieser Produkte ableiten (Burger, Waßmuth, Partscht, Gieren, Hübner & Kaerlein, 1984; Gieren, Hübner, Kaerlein, Burger, Waßmuth & Partscht, 1984; Burger, Partscht, Huber, Gieren, Hübner & Kaerlein, 1984; Gieren, Hübner, Kaerlein, Burger, Partscht & Huber, 1984; Burger, Partscht, Waßmuth, Gieren, Betz, Weber & Hübner, 1984; Gieren, Betz, Weber, Hübner, Burger, Partscht & Waßmuth, 1984). Bei der Umsetzung des Diazabutadiens (1) mit Acetonitril (2) erhielten wir abhängig von den Reaktionsbedingungen neben dem 1:1 Addukt ein zweites Produkt (3), das aus dem 2:1 Addukt formal unter zweimaliger HF-Abspaltung hervorgeht. Die Struktur von (3) haben wir über eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Wie das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt, scheint der erste Reaktionsschritt eine normale [4 + 2]-Cycloaddition

des Diens mit dem Dienophil zu sein. Nachfolgend findet eine komplexe Reaktion mit einem zweiten Dienmolekül statt, deren Mechanismus noch nicht geklärt ist.



Experimentelles. (3) wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Kristallgröße 0,4 × 0,5 × 0,9 mm. Enraf–Nonius CAD-4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo $K\alpha$ -Strahlung, Gitterkonstanten aus den Orientierungswinkeln von 22 Reflexen im Bereich $9,2 < \theta < 11,7^\circ$. Datensammlung mit $\omega/2\theta$ -Abtastung, Abtastbreite (°) $0,8 + 0,35 \tan \theta$, 3 Referenzreflexe (1,10, $\bar{2}$, $\bar{3}\bar{4}\bar{4}$, $\bar{6}\bar{6}\bar{4}$), gemessen alle 1 h, zeigten keine signifikante Intensitätsänderung. Gesammelte Daten: $\theta_{\max} = 26^\circ$, $-15 \leq h \leq 15$, $0 \leq k \leq 26$, $0 \leq l \leq 16$, nach Mittelung äquivalenter Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,012$) bleiben 5351 unabhängige, beobachtete Reflexe [$I > 1,5\sigma(I)$] und 2180 unbeobachtete Reflexe, Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit direkten Methoden ($618 E > 1,5$), SHELX76 Programm (Sheldrick, 1976), Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate. H-Positionen soweit nicht aus Differenz-Fourier-Synthesen in idealisierter Position berechnet, alle H's mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen; C(21)H₃, C(22)H₃, C(23)H₃ und C(44)H₃ als starre Gruppen verfeinert, Temperaturfaktoren für H's von C(44)H₃ individuell verfeinert, Temperaturfaktoren der H's von C(23)H₃ fixiert, für H's der übrigen CH₃-Gruppen gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor je CH₃-Gruppe. C(21)H₃ fehlgeordnet dergestalt, daß die beiden statistischen Orientierungen dieser CH₃-Gruppe um ca 60° um C(20)–C(21) gegeneinander verdreht

sind. Konvergenz mit 5346 beobachteten Reflexen [$I > 1,5\sigma(I)$, fünf extinktionsgeschädigte Reflexe eliminiert] und 599 Variablen (überlappende Teilzyklen): $R = 0,049$, $wR = 0,054$, $w = k/[\sigma^2(F_o) + 6 \times 10^{-4}|F_o|^2]$; größter Parametershift $\Delta/\sigma = 0,6$, maximale Restelektronendichte $0,4 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Diskussion. Die Koordinaten der Nichtwasserstoffatome von (3) und ihre aus den anisotropen berechneten isotropen Temperaturparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.* Die Molekülstruktur ist in Fig. 1 dargestellt.

Das Molekül besitzt in C(24) ein Chiralitätszentrum. In der zentrosymmetrischen Kristallstruktur liegt das Racemat vor. Die Details der Molekülkonformation werden durch die hohe Substitution der beiden miteinander verbundenen Heterocyclen geprägt.

Der 1,4-Dihydro-1,3,5-triazinring ist nur in erster Näherung eben. Es sind deutliche Abweichungen von einer streng ebenen Konformation festzustellen. In zweiter Näherung ist dieser Sechsring als eine in Richtung auf eine Wanne deformierte Halbwanne (Fig. 1a) beschreibbar. Die Atome der formalen C=N-Doppelbindungen [C(6), N(5) und C(2), N(3)] liegen in einer Ebene ($\Delta = \pm 0,003 \text{ Å}$); C(4) und N(1) ragen aus dieser Ebene in gleicher Richtung um $0,12 \text{ Å}$ bzw. $0,05 \text{ Å}$ heraus. Der dreifach koordinierte Stickstoff N(1) ist leicht von sp^2 nach sp^3 umhybridisiert. Die Winkelsumme an N(1) differiert um $1,1^\circ$ von 360° ; N(1) liegt $0,09 \text{ Å}$ außerhalb der Ebene seiner drei Bindungspartner. Diese leichte Umhybridisierung erfolgt so, daß der Mesitylrest eine quasi-equatoriale Position einnimmt.

Der 1,4-Dihydropyrimidinring, dessen Ringgerüst sich von demjenigen des 1,4-Dihydro-1,3,5-triazingerüstes nur durch den Ersatz einer formalen C=N-Doppelbindung durch eine C=C-Doppelbindung unterscheidet – und der daher zu diesem ein isoelektronisches System darstellt – ist nicht eben. Er besitzt die Konformation einer wannenförmig deformierten Halbwanne. N(25), C(26), C(29), C(28) – das sind wieder die Atome der beiden formalen Doppelbindungen – sind fast koplanar ($\Delta = \pm 0,004 \text{ Å}$). Der sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff C(24) ragt aus dieser Ebene deutlich um $0,22 \text{ Å}$ heraus; N(27) liegt geringfügiger ($0,11 \text{ Å}$) in gleicher Richtung außerhalb dieser Ebene (Fig. 1b). Die Winkelsumme an N(27) differiert

zwar auch von 360° , aber nur um $0,4^\circ$; der Abstand des N(27) von der Ebene seiner drei Bindungspartner beträgt nur $0,06 \text{ Å}$.

Im 1,4-Dihydro-1,3,5-triazinring sind die formalen C–N-Einfachbindungen in den beiden über eine gemeinsame Aminogruppe verbundenen Amidin-systemen deutlich verkürzt ($1,392 \text{ Å}$) und die formalen C=N-Doppelbindungen geringfügig verlängert ($1,271$ bzw. $1,282 \text{ Å}$). Auch im analogen π -Elektronensystem des 1,4-Dihydropyrimidinrings sind auf Grund der π -Elektronendelokalisation die formalen C–N-Einfachbindungen [C(26)–N(27) $1,407 \text{ Å}$, C(28)–N(27) $1,373 \text{ Å}$] verkürzt und die formale C=N-Doppelbindung ($1,266 \text{ Å}$) geringfügig verlängert. Obwohl eine

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von (3)*

Die angegebenen isotropen Temperaturfaktoren errechnen sich als ein Drittel der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
F(1)	0,4942 (1)	0,0654 (1)	0,7296 (1)	7,7 (1)
F(2)	0,6073 (1)	0,1352 (1)	0,7487 (1)	8,5 (1)
F(3)	0,5926 (1)	0,0866 (1)	0,8799 (1)	8,0 (1)
F(4)	0,5743 (1)	0,2415 (1)	0,8321 (1)	8,3 (1)
F(5)	0,5592 (1)	0,1944 (1)	0,9643 (1)	7,7 (1)
F(6)	0,4346 (2)	0,2500 (1)	0,8746 (1)	8,5 (1)
F(7)	0,3167 (2)	0,3239 (1)	0,6332 (2)	11,9 (1)
F(8)	0,4613 (1)	0,3165 (1)	0,6066 (2)	8,7 (1)
F(9)	0,3383 (2)	0,3515 (1)	0,4910 (2)	9,6 (1)
F(10)	0,4360 (1)	0,2516 (1)	0,4161 (1)	6,1 (1)
N(1)	0,2465 (1)	0,1590 (1)	0,7228 (1)	3,1 (1)
C(2)	0,3098 (1)	0,1816 (1)	0,6675 (1)	3,0 (1)
N(3)	0,4084 (1)	0,1810 (1)	0,6990 (1)	3,6 (1)
C(4)	0,4575 (1)	0,1568 (1)	0,8012 (1)	3,7 (1)
N(5)	0,3940 (1)	0,1256 (1)	0,8537 (1)	4,1 (1)
C(6)	0,2953 (1)	0,1293 (1)	0,8150 (1)	3,4 (1)
C(7)	0,5391 (2)	0,1108 (1)	0,7908 (2)	5,4 (1)
C(8)	0,5083 (2)	0,2111 (1)	0,8689 (2)	5,5 (1)
C(9)	0,2319 (1)	0,0993 (1)	0,8734 (1)	3,8 (1)
C(10)	0,2589 (2)	0,0411 (1)	0,9110 (2)	5,5 (1)
C(11)	0,2073 (2)	0,0129 (1)	0,9726 (2)	6,9 (1)
C(12)	0,1302 (2)	0,0427 (2)	0,9974 (2)	7,2 (2)
C(13)	0,1029 (2)	0,1005 (2)	0,9617 (2)	6,7 (1)
C(14)	0,1529 (2)	0,1291 (1)	0,8997 (2)	5,0 (1)
C(15)	0,1348 (1)	0,1561 (1)	0,6757 (1)	3,4 (1)
C(16)	0,0765 (1)	0,2078 (1)	0,6804 (2)	4,3 (1)
C(17)	-0,0297 (2)	0,2049 (1)	0,6308 (2)	5,8 (1)
C(18)	-0,0763 (2)	0,1542 (1)	0,5793 (2)	6,3 (1)
C(19)	-0,0161 (2)	0,1037 (1)	0,5783 (2)	5,7 (1)
C(20)	0,0906 (1)	0,1028 (1)	0,6259 (1)	4,2 (1)
C(21)	0,1537 (2)	0,0471 (1)	0,6208 (2)	5,5 (1)
C(22)	0,1239 (2)	0,2649 (1)	0,7352 (2)	5,8 (1)
C(23)	-0,1922 (2)	0,1530 (2)	0,5242 (4)	10,6 (2)
C(24)	0,2574 (1)	0,2086 (1)	0,5608 (1)	3,3 (1)
N(25)	0,2115 (1)	0,1581 (1)	0,4917 (1)	3,5 (1)
C(26)	0,2530 (1)	0,1389 (1)	0,4259 (1)	3,4 (1)
N(27)	0,3392 (1)	0,1665 (1)	0,4066 (1)	4,4 (1)
C(28)	0,3678 (1)	0,2224 (1)	0,4524 (1)	4,0 (1)
C(29)	0,3319 (1)	0,2466 (1)	0,5232 (1)	3,7 (1)
C(30)	0,3602 (2)	0,3089 (1)	0,5626 (2)	5,5 (1)
C(31)	0,2039 (1)	0,0850 (1)	0,3623 (1)	4,0 (1)
C(32)	0,0971 (2)	0,0862 (1)	0,3175 (2)	5,2 (1)
C(33)	0,0473 (3)	0,0359 (2)	0,2615 (2)	6,7 (1)
C(34)	0,1029 (3)	-0,0149 (1)	0,2518 (2)	7,1 (2)
C(35)	0,2074 (3)	-0,0164 (1)	0,2959 (2)	7,1 (2)
C(36)	0,2582 (2)	0,0333 (1)	0,3519 (2)	5,5 (1)
C(37)	0,3879 (1)	0,1431 (1)	0,3333 (1)	4,0 (1)
C(38)	0,3418 (1)	0,1536 (1)	0,2293 (1)	4,2 (1)
C(39)	0,3875 (2)	0,1280 (1)	0,1610 (2)	4,7 (1)
C(40)	0,4770 (2)	0,0941 (1)	0,1942 (2)	5,1 (1)
C(41)	0,5226 (2)	0,0858 (1)	0,2989 (2)	5,1 (1)
C(42)	0,4794 (1)	0,1101 (1)	0,3707 (2)	4,4 (1)
C(43)	0,5283 (2)	0,1001 (2)	0,4843 (2)	6,2 (1)
C(44)	0,5251 (3)	0,0672 (1)	0,1171 (2)	7,7 (2)
C(45)	0,2454 (2)	0,1923 (1)	0,1911 (2)	5,9 (1)

* Die Liste der Strukturparameter, Tabellen mit den anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, den Lagekoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome, Tabellen mit allen Bindungslängen und -winkeln sowie eine Tabelle mit Torsionswinkeln wurden beim British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43292: 46 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

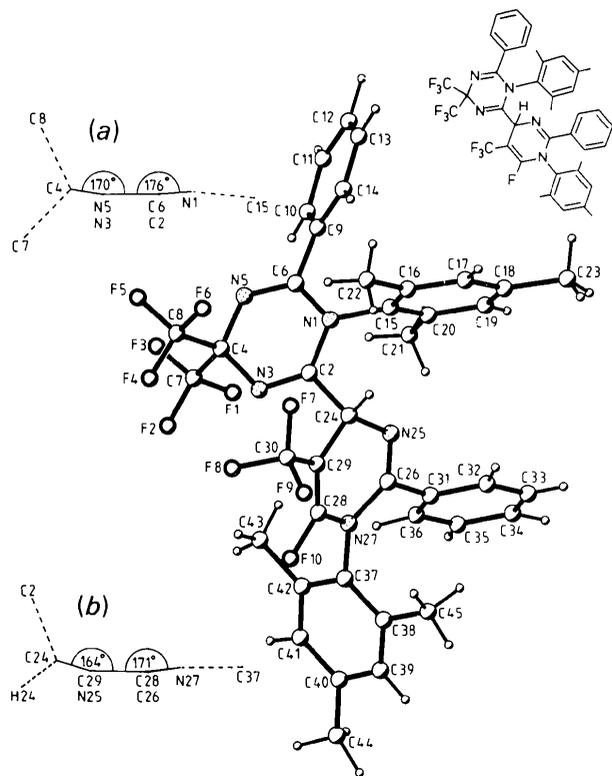


Fig. 1. Molekülstruktur von (3) in einer perspektivischen Darstellung. (a) 1,4-Dihydro-1,3,5-triazinring in einer Seitenansicht. (b) 1,4-Dihydropyrimidinring in einer Seitenansicht.

Tabelle 2. Durch Nichtwasserstoffatome definierte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in (3)

F(1)–C(7)	1,319 (3)	C(16)–C(22)	1,496 (3)
F(2)–C(7)	1,335 (3)	C(17)–C(18)	1,360 (4)
F(3)–C(7)	1,322 (3)	C(18)–C(19)	1,376 (4)
F(4)–C(8)	1,328 (3)	C(18)–C(23)	1,519 (3)
F(5)–C(8)	1,324 (3)	C(19)–C(20)	1,392 (3)
F(6)–C(8)	1,330 (3)	C(20)–C(21)	1,500 (3)
F(7)–C(30)	1,313 (4)	C(24)–N(25)	1,461 (2)
F(8)–C(30)	1,327 (3)	C(24)–C(29)	1,511 (3)
F(9)–C(30)	1,317 (3)	N(25)–C(26)	1,266 (3)
F(10)–C(28)	1,334 (3)	C(26)–N(27)	1,407 (3)
N(1)–C(2)	1,392 (2)	C(26)–C(31)	1,494 (2)
N(1)–C(6)	1,392 (2)	N(27)–C(28)	1,373 (2)
N(1)–C(15)	1,453 (2)	N(27)–C(37)	1,446 (3)
C(2)–N(3)	1,271 (2)	C(28)–C(29)	1,316 (3)
C(2)–C(24)	1,530 (2)	C(29)–C(30)	1,472 (3)
N(3)–C(4)	1,450 (2)	C(31)–C(32)	1,388 (3)
C(4)–N(5)	1,445 (3)	C(31)–C(36)	1,377 (3)
C(4)–C(7)	1,530 (3)	C(32)–C(33)	1,390 (4)
C(4)–C(8)	1,534 (3)	C(33)–C(34)	1,369 (5)
N(5)–C(6)	1,282 (2)	C(34)–C(35)	1,360 (5)
C(6)–C(9)	1,487 (3)	C(35)–C(36)	1,386 (4)
C(9)–C(10)	1,379 (3)	C(37)–C(38)	1,385 (3)
C(9)–C(14)	1,389 (3)	C(37)–C(42)	1,390 (3)
C(10)–C(11)	1,388 (4)	C(38)–C(39)	1,383 (3)
C(11)–C(12)	1,356 (5)	C(38)–C(45)	1,508 (3)
C(12)–C(13)	1,366 (5)	C(39)–C(40)	1,373 (3)
C(13)–C(14)	1,381 (4)	C(40)–C(41)	1,385 (3)
C(15)–C(16)	1,391 (3)	C(40)–C(44)	1,514 (5)
C(15)–C(20)	1,390 (3)	C(41)–C(42)	1,387 (4)
C(16)–C(17)	1,392 (3)	C(42)–C(43)	1,505 (3)
C(2)–N(1)–C(6)	117,0 (1)	C(15)–C(20)–C(19)	116,7 (2)
C(2)–N(1)–C(15)	120,3 (1)	C(15)–C(20)–C(21)	122,4 (2)
C(6)–N(1)–C(15)	121,6 (2)	C(19)–C(20)–C(21)	120,9 (2)
N(1)–C(2)–N(3)	124,6 (1)	C(2)–C(24)–N(25)	107,9 (1)
N(1)–C(2)–C(24)	117,8 (1)	C(2)–C(24)–C(29)	111,7 (1)

Tabelle 2 (Fort.)

N(3)–C(2)–C(24)	117,6 (2)	N(25)–C(24)–C(29)	113,2 (2)
C(2)–N(3)–C(4)	117,3 (2)	C(24)–N(25)–C(26)	121,0 (2)
N(3)–C(4)–N(5)	118,6 (1)	N(25)–C(26)–N(27)	124,1 (2)
N(3)–C(4)–C(7)	106,5 (2)	N(25)–C(26)–C(31)	117,3 (2)
N(3)–C(4)–C(8)	106,7 (2)	N(27)–C(26)–C(31)	118,6 (2)
N(5)–C(4)–C(7)	106,8 (2)	C(26)–N(27)–C(28)	115,7 (2)
N(5)–C(4)–C(8)	107,0 (2)	C(26)–N(27)–C(37)	123,6 (2)
C(7)–C(4)–C(8)	111,1 (2)	C(28)–N(27)–C(37)	120,3 (2)
C(4)–N(5)–C(6)	118,0 (2)	F(10)–C(28)–N(27)	112,9 (2)
N(1)–C(6)–N(5)	123,4 (2)	F(10)–C(28)–C(29)	122,0 (2)
N(1)–C(6)–C(9)	119,8 (1)	N(27)–C(28)–C(29)	125,1 (2)
N(5)–C(6)–C(9)	116,8 (2)	C(24)–C(29)–C(28)	117,4 (2)
F(1)–C(7)–F(2)	106,0 (2)	C(24)–C(29)–C(30)	120,8 (2)
F(1)–C(7)–F(3)	107,4 (2)	C(28)–C(29)–C(30)	121,8 (2)
F(1)–C(7)–C(4)	110,2 (2)	F(7)–C(30)–F(8)	105,5 (2)
F(2)–C(7)–F(3)	107,3 (2)	F(7)–C(30)–F(9)	108,4 (2)
F(2)–C(7)–C(4)	112,8 (2)	F(7)–C(30)–C(29)	112,0 (2)
F(3)–C(7)–C(4)	112,8 (2)	F(8)–C(30)–F(9)	102,5 (2)
F(4)–C(8)–F(5)	107,4 (2)	F(8)–C(30)–C(29)	113,5 (2)
F(4)–C(8)–F(6)	107,7 (2)	F(9)–C(30)–C(29)	114,1 (2)
F(4)–C(8)–C(4)	112,9 (2)	C(26)–C(31)–C(32)	117,5 (2)
F(5)–C(8)–F(6)	107,1 (2)	C(26)–C(31)–C(36)	123,3 (2)
F(5)–C(8)–C(4)	112,5 (2)	C(32)–C(31)–C(36)	119,1 (2)
F(6)–C(8)–C(4)	108,9 (2)	C(31)–C(32)–C(33)	119,6 (2)
C(6)–C(9)–C(10)	118,4 (2)	C(32)–C(33)–C(34)	120,3 (3)
C(6)–C(9)–C(14)	122,9 (2)	C(33)–C(34)–C(35)	120,4 (3)
C(10)–C(9)–C(14)	118,4 (2)	C(34)–C(35)–C(36)	120,0 (3)
C(9)–C(10)–C(11)	120,7 (2)	C(31)–C(36)–C(35)	120,6 (2)
C(10)–C(11)–C(12)	120,2 (3)	N(27)–C(37)–C(38)	119,3 (2)
C(11)–C(12)–C(13)	120,1 (3)	N(27)–C(37)–C(42)	118,2 (2)
C(12)–C(13)–C(14)	120,5 (3)	C(38)–C(37)–C(42)	122,5 (2)
C(9)–C(14)–C(13)	120,1 (2)	C(37)–C(38)–C(39)	117,9 (2)
N(1)–C(15)–C(16)	118,2 (1)	C(37)–C(38)–C(45)	121,4 (2)
N(1)–C(15)–C(20)	119,2 (2)	C(39)–C(38)–C(45)	120,7 (2)
C(16)–C(15)–C(20)	122,6 (2)	C(38)–C(39)–C(40)	121,7 (2)
C(15)–C(16)–C(17)	117,2 (2)	C(39)–C(40)–C(41)	118,9 (2)
C(15)–C(16)–C(22)	122,6 (2)	C(39)–C(40)–C(44)	120,2 (2)
C(17)–C(16)–C(22)	120,2 (2)	C(41)–C(40)–C(44)	120,9 (2)
C(16)–C(17)–C(18)	122,5 (2)	C(40)–C(41)–C(42)	121,7 (2)
C(17)–C(18)–C(19)	118,5 (2)	C(37)–C(42)–C(41)	117,3 (2)
C(17)–C(18)–C(23)	121,2 (3)	C(37)–C(42)–C(43)	121,1 (2)
C(19)–C(18)–C(23)	120,4 (3)	C(41)–C(42)–C(43)	121,6 (2)
C(18)–C(19)–C(20)	122,6 (2)		

π -Konjugation der C=C-Doppelbindung mit dem Amidinsystem besteht, wofür die deutliche Verkürzung der formalen Einfachbindung C(28)–N(27) spricht, ist bei der C=C-Doppelbindung (1,316 Å) keine Verlängerung merkbar. Verglichen mit dem Amidinsystem im 1,4-Dihydro-1,3,5-triazinring ist der Bindungslängenausgleich der formalen C–N-Doppel- und Einfachbindung deutlich geringer. Die N(27)–C(28)-Bindung ist um ca 0,02 Å kürzer als die analoge N(1)–C(2)-Bindung im Triazingerüst. Dieser Unterschied und auch die kurze C=C-Doppelbindung C(28)–C(29) könnte auf die Fluorsubstitution an C(28) zurückzuführen sein.

Die vicinalen, sterisch anspruchsvollen Aromaten nehmen an beiden Heterocyclen eine vergleichbare Orientierung ein. Die sperrigeren Mesitylreste stehen annähernd senkrecht zu den π -Systemen der Heterocyclen, weshalb keine π -Wechselwirkung zwischen den Aromaten und den π -Konjugationssystemen der Heterocyclen mehr möglich ist. Die C–N-Bindungslängen N(1)–C(15) (1,453 Å) und N(27)–C(37) (1,446 Å) entsprechen daher reinen Einfachbindungen [Diederwinkel beste Ebene Triazingerüst/beste Ebene Kohlenstoffgerüst Mesityl: 81°; Diederwinkel beste Ebene N(25), C(26), N(27), C(28),

C(29)/Kohlenstoffgerüst Mesityl: 82°]. Die beiden Phenylringe stehen unter 51° zu den zuvor definierten Ebenen der Heterocyclen, weshalb noch eine geringe π -Wechselwirkung zwischen den Phenylringen und den Heterocyclen möglich ist, wofür auch die C—C-Bindungslängen der verknüpfenden C—C-Bindungen (1,487 und 1,494 Å) sprechen.

Literatur

BURGER, K., PARTSCHT, H., HUBER, E., GIEREN, A., HÜBNER, T. & KAERLEIN, C.-P. (1984). *Chem.-Ztg.*, **108**, 209–210.

BURGER, K., PARTSCHT, H., WAßMUTH, U., GIEREN, A., BETZ, H., WEBER, G. & HÜBNER, T. (1984). *Chem.-Ztg.*, **108**, 213–215.
BURGER, K., WAßMUTH, U., PARTSCHT, H., GIEREN, A., HÜBNER, T. & KAERLEIN, C.-P. (1984). *Chem.-Ztg.*, **108**, 205–206.
GIEREN, A., BETZ, H., WEBER, G., HÜBNER, T., BURGER, K., PARTSCHT, H. & WAßMUTH, U. (1984). *Chem.-Ztg.*, **108**, 215–217.
GIEREN, A., HÜBNER, T., KAERLEIN, C.-P., BURGER, K., PARTSCHT, H. & HUBER, E. (1984). *Chem.-Ztg.*, **108**, 211–212.
GIEREN, A., HÜBNER, T., KAERLEIN, C.-P., BURGER, K., WAßMUTH, U. & PARTSCHT, H. (1984). *Chem.-Ztg.*, **108**, 207–208.
SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programm zur Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 121–122

Benzyl-2,3-dihydro-2-thioxo-1,3-benzoxazol-3-carboxylat

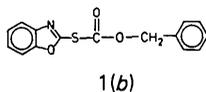
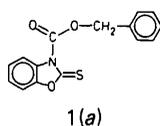
VON GABRIELA WEBER, THOMAS HÜBNER UND ALFRED GIEREN

Max-Planck-Institut für Biochemie, Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie, D-8033 Martinsried, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 27. Januar 1986; angenommen am 28. Juli 1986)

Abstract. C₁₅H₁₁NO₃S, $M_r = 285.32$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 4.621$ (2), $b = 14.857$ (2), $c = 19.064$ (2) Å, $\beta = 94.18$ (2)°, $V = 1305.3$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.44$, $D_x = 1.452$ Mg m⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.21$ mm⁻¹, $F(000) = 592$, 294 K, final $R = 0.040$ for 1413 unique reflections. The X-ray structure analysis differentiated between two possible chemical configurations for the title compound, which is a potent acylation agent for the protection of amino groups in the synthesis of peptides. The molecular skeleton is nearly planar owing to mesomeric effects. The configuration at the C—N bond of the carbamate moiety is *Z*.

Einleitung. Die Benzyloxycarbonylgruppe wird als Schutzgruppe der Aminofunktion bei der Peptidsynthese eingesetzt. Normalerweise verwendet man als Acylierungsreagenz Benzyloxycarbonylchlorid unter Schotten-Baumann-Bedingungen (Bergmann & Zervas, 1932). Wird jedoch mit dem Benzyloxycarbonylderivat (1) acyliert, dann können einige wesentliche Nachteile herkömmlicher Agentien vermieden werden (Romani, Moroder, Bovermann & Wunsch, 1985). Wir haben eine Röntgenstrukturanalyse von (1) durchgeführt, um zwischen den isomeren Strukturen (1a) und (1b) eindeutig zu unterscheiden, was auf anderem Wege nicht möglich war.



Experimentelles. (1) (Romani, Moroder, Bovermann & Wunsch, 1985) wurde aus Diethylether umkristallisiert und ein nadelförmiger Kristall mit den Dimensionen 0,2 × 0,2 × 0,6 mm auf einen Glasfaden montiert. D_m mittels Schwebemethode, Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte $Mo K\alpha$ -Strahlung, Gitterkonstanten aus den Orientierungsparametern von 25 Reflexen im Bereich $5,5 \leq \theta \leq 13,5^\circ$. Datensammlung mit $\omega/2\theta$ -Abtastung, Abtastbreite (°) $0,75 + 0,35 \operatorname{tg} \theta$, Referenzreflexe (220, 006), gemessen alle 2 h, zeigten keine Intensitätsschwankungen. Gesammelte Daten: $\theta_{\max} = 23^\circ$, $-5 \leq h \leq 5$, $0 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 21$, nach Mittelung äquivalenter Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,038$) bleiben 1416 unabhängige beobachtete [$I > 2\sigma(I)$] und 433 unbeobachtete Reflexe. Daten Lp- und absorptionskorrigiert, Parameter für empirische Absorptionskorrektur aus ψ -Abtastungen von neun Reflexen (North, Phillips & Mathews, 1968), min., max. Transmissionsfaktoren 0,74 und 0,94. Strukturlösung mit direkten Methoden (198E > 1,4), *SHELX76* Programm (Sheldrick, 1976), Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix auf der Basis von F . H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthese und mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Konvergenz mit 1413 beobachteten Reflexen (3 extinktionsgeschädigte Reflexe eliminiert) und 225 Variablen: $R = 0,040$, $wR = 0,042$, $w = k/[\sigma^2(F_o) + 0,0012|F_o|^2]$; größter Parametershift $\Delta/\sigma = 0,009$, maximale Restelektronendichte 0,4 e Å⁻³.

Diskussion. Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome und ihre aus den anisotropen berechneten