

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

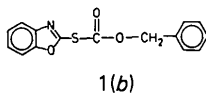
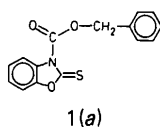
VON GABRIELA WEBER, THOMAS HÜBNER UND ALFRED GIEREN

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 & Wünsch, 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 & Wünsch, 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

isotropen Temperaturparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.* Die Molekülstruktur ist in Fig. 1 dargestellt, die auch die Bindungslängen enthält. Die Bindungswinkel enthält Tabelle 2.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigte für (1) die chemische Konstitution des Benzyl-2,3-dihydro-2-thio-1,3-benzoxazol-3-carboxylats. Die Konfiguration an der C(8)—N(3)-Bindung der Carbamat-Substruktur ist Z. Das Molekülgerüst ist in erster Näherung eben. Die ebene Molekülkonformation beruht hauptsächlich auf den π -Konjugationseffekten im Benzoxazolin-2-thion Heterobicyclus einschließlich der Carbamat-gruppierung. Auch der Phenylring der Benzylgruppe

* 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 43289: 14 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von (1) und isotrope Temperaturfaktoren, berechnet als $\frac{1}{3}$ der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors*

| | x | y | z | B (Å ²) |
|-------|-------------|-------------|-------------|---------------------|
| S(1) | 0,0192 (2) | 0,28494 (5) | 0,23119 (4) | 4,07 (4) |
| O(1) | 0,3791 (4) | 0,4107 (1) | 0,2751 (1) | 3,6 (1) |
| O(2) | 0,2987 (4) | 0,4446 (1) | 0,0431 (1) | 4,3 (1) |
| O(3) | -0,0079 (4) | 0,3421 (1) | 0,0812 (1) | 3,3 (1) |
| N(3) | 0,3055 (4) | 0,4145 (1) | 0,1592 (1) | 2,8 (1) |
| C(2) | 0,2306 (6) | 0,3701 (2) | 0,2194 (1) | 3,0 (1) |
| C(3a) | 0,5134 (5) | 0,4824 (2) | 0,1787 (1) | 2,8 (1) |
| C(4) | 0,6646 (6) | 0,5443 (2) | 0,1415 (2) | 3,6 (1) |
| C(5) | 0,8517 (6) | 0,6005 (2) | 0,1809 (2) | 3,9 (1) |
| C(6) | 0,8847 (6) | 0,5960 (2) | 0,2535 (2) | 3,9 (1) |
| C(7) | 0,7329 (6) | 0,5340 (2) | 0,2902 (2) | 4,0 (1) |
| C(7a) | 0,5496 (6) | 0,4786 (2) | 0,2507 (1) | 3,2 (1) |
| C(8) | 0,2005 (6) | 0,4019 (2) | 0,0887 (1) | 3,0 (1) |
| C(9) | -0,1078 (7) | 0,3266 (2) | 0,0078 (1) | 3,5 (1) |
| C(10) | -0,3236 (5) | 0,2515 (2) | 0,0031 (1) | 3,3 (1) |
| C(11) | -0,4232 (7) | 0,2246 (2) | -0,0639 (2) | 4,3 (1) |
| C(12) | -0,6230 (8) | 0,1562 (2) | -0,0737 (2) | 5,1 (2) |
| C(13) | -0,7255 (8) | 0,1139 (2) | -0,0158 (2) | 5,2 (2) |
| C(14) | -0,6280 (7) | 0,1404 (2) | 0,0504 (2) | 4,7 (2) |
| C(15) | -0,4281 (6) | 0,2090 (2) | 0,0604 (2) | 3,8 (1) |

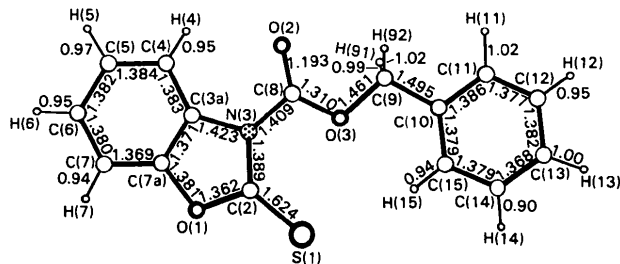


Fig. 1. Molekülstruktur von (1). Die Standardabweichungen der Bindungslängen (Å) betragen 0,003–0,005 Å, mit Ausnahme derjenigen der C—H-Bindungen: 0,03–0,04 Å.

Tabelle 2. *Bindungswinkel (°) in (1)*

| | | | |
|------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(2)—O(1)—C(7a) | 109,2 (2) | O(1)—C(7a)—C(3a) | 109,7 (2) |
| C(8)—O(3)—C(9) | 112,9 (2) | O(1)—C(7a)—C(7) | 126,8 (2) |
| C(2)—N(3)—C(3a) | 108,9 (2) | C(3a)—C(7a)—C(7) | 123,5 (2) |
| C(2)—N(3)—C(8) | 129,5 (2) | O(2)—C(8)—O(3) | 126,7 (2) |
| C(3a)—N(3)—C(8) | 121,5 (2) | O(2)—C(8)—N(3) | 120,1 (2) |
| S(1)—C(2)—O(1) | 120,8 (2) | O(3)—C(8)—N(3) | 113,1 (2) |
| S(1)—C(2)—N(3) | 132,3 (2) | O(3)—C(9)—C(10) | 109,7 (2) |
| O(1)—C(2)—N(3) | 106,9 (2) | C(9)—C(10)—C(11) | 116,4 (2) |
| N(3)—C(3a)—C(4) | 134,0 (2) | C(9)—C(10)—C(15) | 124,4 (2) |
| N(3)—C(3a)—C(7a) | 105,2 (2) | C(11)—C(10)—C(15) | 119,1 (3) |
| C(4)—C(3a)—C(7a) | 120,8 (2) | C(10)—C(11)—C(12) | 120,7 (3) |
| C(3a)—C(4)—C(5) | 116,2 (3) | C(11)—C(12)—C(13) | 119,6 (3) |
| C(4)—C(5)—C(6) | 122,2 (3) | C(12)—C(13)—C(14) | 119,8 (3) |
| C(5)—C(6)—C(7) | 121,2 (3) | C(13)—C(14)—C(15) | 120,8 (3) |
| C(6)—C(7)—C(7a) | 116,0 (3) | C(10)—C(15)—C(14) | 119,9 (3) |

liegt in der Molekülebene, obwohl er nicht mehr wegen der Unterbrechung der Konjugation durch die Methylengruppe mit dem Molekülrest konjugiert ist. Die mesomeren Effekte äußern sich in den jeweiligen Bindungslängen, die intermediäre Bindungsordnungen zwischen Einfach- und Doppelbindungen aufweisen. Die ebene Anordnung ist durch innermolekulare, sterische Wechselwirkungen leicht, aber dennoch so gering gestört, daß die π -Konjugation durch diese Störungen praktisch nicht merklich vermindert wird. Die größte Torsion tritt an der Bindung C(8)—N(3) auf, wo aber auch nur eine maximale Abweichung der Torsionswinkel von den Idealwerten (0 bzw. 180°) von 5,8° festzustellen ist.

Sterische Spannungen treten in den *all-cis*-Systemem O(3)—C(8)—N(3)—C(2)—S(1), O(2)—C(8)—N(3)—C(3a)—C(4) und auch H(15)—C(15)—C(10)—C(9)—O(3) auf. Diese werden neben den bereits erwähnten Bindungstorsionen durch Winkeldeformationen vermindert. So ist z.B. der Winkel N(3)—C(2)—S(1) im *all-cis*-System O(3)...S(1) mit 132,3° deutlich größer als der benachbarte Ringaußenwinkel O(1)—C(2)—S(1) mit 120,8°. Der Winkel an C(3a) ist mit 134,0° für einen Winkel an einem sp^2 -C auch sehr groß. Gleichfalls sind die Außenwinkel an C(10) des Phenylrings deformiert. Der Winkel im *all-cis*-System H(15)...O(3) ist 124,4°, der benachbarte Außenwinkel nur 116,4°.

Wir danken Frau Dr. S. Romani sowie den Herren Prof. E. Wünsch, Prof. L. Moroder und Dr. G. Bovermann für die Überlassung einer Substanzprobe.

Literatur

- BERGMANN, M. & ZERVAS, L. (1932). *Chem. Ber.* **65**, 1192–1195.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 ROMANI, S., MORODER, L., BOVERMANN, G. & WÜNSCH, E. (1985). *Synthesis*, **8**, 738–742.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programm zur Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.