

Table 1. Fractional coordinates ($\times 10^4$) and equivalent temperature coefficients ($\times 10^4$) for non-H atoms

| | x | y | z | $U_{eq}(\text{\AA}^2)$ |
|----|---------|----------|----------|------------------------|
| N1 | 956 (2) | 6209 (1) | 3651 (1) | 631 (5) |
| C2 | 481 (2) | 7396 (2) | 3076 (1) | 577 (5) |
| C3 | 487 (2) | 5080 (2) | 3092 (1) | 607 (5) |
| C4 | 946 (2) | 8634 (2) | 3641 (2) | 715 (8) |
| C5 | 474 (2) | 9804 (3) | 3076 (2) | 833 (8) |
| C6 | 994 (3) | 3786 (2) | 3723 (2) | 828 (9) |

Table 2. Bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$)

| | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| C2—N1 | 1.368 (2) | N1—C2—C2* | 120.8 (2) |
| C3—N1 | 1.310 (2) | N1—C2—C4 | 119.8 (1) |
| C2—C2* | 1.408 (2) | C2—N1—C3 | 117.7 (1) |
| C4—C2 | 1.405 (3) | N1—C3—C3* | 121.5 (2) |
| C3—C3* | 1.443 (2) | N1—C3—C6 | 117.7 (1) |
| C6—C3 | 1.492 (3) | C2*—C2—C4 | 119.3 (2) |
| C5—C4 | 1.348 (3) | C2—C4—C5 | 119.9 (2) |
| C5—C5' | 1.404 (3) | C3*—C3—C6 | 120.9 (2) |
| C6—C6* | 2.974 (3) | C4—C5—C5* | 120.8 (2) |

*Atom generated by symmetry operation: $-x, y, \frac{1}{2}-z$.

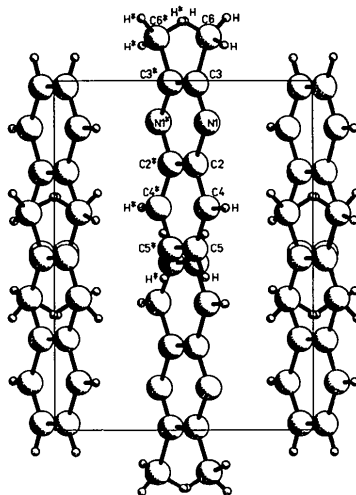


Fig. 1. A projection of the unit-cell content on the ab plane with the labelling of the atoms.

molecular geometry is given in Table 2 with atom labelling in Fig. 1. The packing of the molecules in the unit cell is also given in Fig. 1. The figure was drawn with *PLUTO* (Motherwell, 1972).

Related literature. Crystal structures containing 2,3-disubstituted derivatives of quinoxaline have aroused

considerable interest because of the repulsion between the neighbouring substituents (Visser, Vos, de Grooth & Wynberg, 1968; Visser & Vos, 1971; Lipkowski, Herbich & Andreetti, 1985; Krigier, Kocak & Bekaroglu, 1985). The C6—C6* distance (Fig. 1) is 2.974 (3) \AA . It is shorter than in the other 2,3-disubstituted derivatives of quinoxaline, but the repulsion between the two methyl groups still causes significant deformations of the valence angles about C6 and C6*.

We thank the British Council for a grant to KW.

References

- KRIGIER, C., KOCÁK, A. & BEKAROGLU, O. (1985). *Helv. Chim. Acta*, **68**, 581–582.
- LIPKOWSKI, J., HERBICH, J. & ANDREETTI, G. D. (1985). 9th Eur. Crystallogr. Meet., Turin, Italy. Abstracts, pp. 663–664.
- MOTHERWELL, W. D. S. (1972). *PLUTO*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRICK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Program for crystal structure determination. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- VISSER, G. J. & VOS, A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1793–1801.
- VISSER, G. J., VOS, A., DE GROOTH, A. & WYNBERG, H. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3253–3254.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1947–1949

Die Struktur eines α -thiolierten SAMP-Hydrazons

VON WERNER HESSE UND MARTIN JANSEN*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 18. Juli 1989; angenommen am 5. April 1990)

Abstract. (2*S*)-(+)-2-Methoxymethyl-1-[(2*R*)-2-methylthio-1-phenyl-1-propylideneamino]pyrroli-

dine, $C_{16}H_{24}N_2OS$, $M_r = 292.4$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 6.307(2)$, $b = 11.243(1)$, $c = 23.592(8)$ \AA , $V = 1672.91$ \AA^3 , $Z = 4$, $D_x = 1.161$ g cm^{-3} , $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ \AA , $\mu = 1.54$ cm^{-1} , $F(000) =$

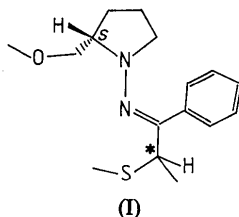
* Korrespondenzautor.

0108-2701/90/101947-03\$03.00

© 1990 International Union of Crystallography

632, $T = 296$ K, $wR = 0.065$ for 3052 independent observed reflections. The pyrrolidine ring is in an *E* configuration with regard to the C=N bond. The relative absolute configuration of the α -C atom (2'-sulphenylated) to the 'S' C atom in the pyrrolidine ring is 'R'.

Experimentelles. Die Titelverbindung { α -thioliertes SAMP [(2*S*)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin]-Hydrazon (I)} enthält zwei asymmetrische C-Atome, von denen das eine die absolute Konfiguration (*S*) aufweist. Ziel der Strukturbestimmung war es, die relative Konfiguration des anderen [*], siehe (I)], zu bestimmen.



Die Vorabreinigung der Verbindung erfolgte destillativ. Durch Umkristallisation des Destillates aus *n*-Hexan wurden farblose, rhombische Kristalle erhalten (Enders & Schäfer, 1988). Ein Kristall mit den Abmessungen $0,80 \times 0,35 \times 0,25$ mm wurde auf einem Siemens-Stoe AED-2 Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) vermessen. Die genauen Gitterkonstanten wurden durch Verfeinerung auf der Basis der durch Messung im positiven und negativen Winkelbereich bestimmten Beugungswinkel von 20 Reflexen ($\theta = 8-18^\circ$) ermittelt. Im Bereich von $\theta = 1,5-22,5^\circ$ wurden mit ω -Scans über $(1,4 + 0,006 \tan \theta)^\circ$ 3679 Reflexe vermessen (drei Oktanten: hkl , $\bar{h}kl$ und $h\bar{k}l$, maximale Meßzeit 36s/Reflex), von denen 3052 mit $F_o > 2\sigma(F_o)$ verwandt wurden (keine Mittelung über Friedel-Paare). Aufgrund der (auch auf Filmaufnahmen) beobachteten Auslöschungen für $h00$: $h = 2n + 1$, $0k0$: $k = 2n + 1$ und $00l$: $l = 2n + 1$ war nur die azentrosymmetrische Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) möglich. Während der Messung wurden drei Kontrollreflexe alle 90 min angefahren (136, 200, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), wobei drei Reorientierungen nötig wurden (Intensitätsschwankungen von 7,6, 6,3 und 7,7%). Nach üblicher Datenreduktion wurde die Struktur mit direkten Methoden (*MULTAN*80, Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980) und Differenzfouriersynthesen gelöst und im Least-Squares-Verfahren verfeinert (*SHELX*76, Sheldrick, 1976). Es wurde eine Wichtung vorgenommen mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$. $\sum w(\Delta I)^2$ minimalisiert. Die H-Atome wurden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und zunächst frei verfeinert. Aufgrund

Tabelle 1. *Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren* (\AA^2) (Standardabweichungen in Klammern)

$$U_{\text{äq}} = (1/3)(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $U_{\text{äq}}$ |
|-----|-------------|------------|------------|-----------------|
| N1 | 1,0177 (9) | 0,6501 (4) | 0,5986 (2) | 0,0481 (32) |
| N2 | 0,9870 (9) | 0,6475 (4) | 0,6574 (2) | 0,0468 (32) |
| O1 | 1,2763 (9) | 0,3679 (4) | 0,5638 (2) | 0,0822 (35) |
| S1 | 0,6230 (3) | 0,7415 (2) | 0,7605 (1) | 0,0717 (11) |
| C1 | 1,0145 (12) | 0,8283 (5) | 0,7830 (3) | 0,0669 (44) |
| C2 | 0,9088 (8) | 0,7336 (6) | 0,7468 (2) | 0,0488 (36) |
| C3 | 0,9507 (8) | 0,7454 (6) | 0,6839 (2) | 0,0435 (34) |
| C4 | 0,9671 (11) | 0,8674 (5) | 0,6591 (3) | 0,0458 (38) |
| C5 | 1,1646 (11) | 0,9048 (6) | 0,6394 (3) | 0,0662 (46) |
| C6 | 1,1869 (15) | 1,0167 (7) | 0,6162 (3) | 0,0809 (62) |
| C7 | 1,0166 (16) | 1,0925 (7) | 0,6121 (3) | 0,0819 (60) |
| C8 | 0,8247 (14) | 1,0573 (6) | 0,6326 (3) | 0,0786 (56) |
| C9 | 0,7968 (11) | 0,9452 (6) | 0,6562 (3) | 0,0663 (45) |
| C10 | 0,5373 (11) | 0,6060 (6) | 0,7285 (3) | 0,0871 (54) |
| C11 | 1,0412 (11) | 0,5288 (5) | 0,5763 (2) | 0,0504 (42) |
| C12 | 0,9990 (13) | 0,5429 (6) | 0,5137 (3) | 0,0769 (51) |
| C13 | 0,8364 (13) | 0,6413 (6) | 0,5099 (3) | 0,0774 (52) |
| C14 | 0,8521 (12) | 0,7108 (6) | 0,5646 (2) | 0,0677 (45) |
| C15 | 1,2600 (13) | 0,4823 (5) | 0,5887 (3) | 0,0615 (45) |
| C16 | 1,4828 (14) | 0,3194 (6) | 0,5663 (4) | 0,1029 (63) |

Tabelle 2. *Ausgewählte Bindungslängen* (\AA) und *Bindungswinkel* ($^\circ$) (Standardabweichungen in Klammern)

| | | | |
|---------|------------|------------|-----------|
| N1—N2 | 1,400 (6) | N1—N2—C3 | 119,2 (5) |
| N1—C11 | 1,468 (7) | N2—N1—C11 | 110,4 (4) |
| N1—C14 | 1,484 (7) | N2—N1—C14 | 116,6 (5) |
| N2—C3 | 1,286 (7) | N2—C3—C4 | 125,7 (5) |
| C2—C3 | 1,515 (7) | N2—C3—C2 | 115,7 (6) |
| C3—C4 | 1,494 (8) | C1—C2—C3 | 114,3 (6) |
| S1—C2 | 1,834 (5) | C3—C2—S1 | 109,8 (4) |
| S1—C10 | 1,784 (7) | C2—S1—C10 | 100,5 (3) |
| C11—C15 | 1,504 (10) | N1—C11—C15 | 110,2 (5) |
| O1—C15 | 1,419 (7) | C11—C15—O1 | 107,5 (6) |
| O1—C16 | 1,413 (9) | C15—O1—C16 | 113,6 (6) |

verbesserter Konvergenz wurde eine abschließende Verfeinerung mit Protonen als 'riding H' mit $d(\text{C—H}) = 1.08 \text{ \AA}$ und gekoppelten isotropen Temperaturfaktoren (jeweils für alle H-Atome am gleichen C-Atom) durchgeführt. Damit ergaben sich Zuverlässigkeitsfaktoren von $R = 0,0835$ und $wR = 0,0651$ (181 Parameter); die Restelektronendichte in einer abschließenden ΔF -Synthese betrug max. + 0,91 und min. $-0,77 \text{ e \AA}^{-3}$. Die max. Parameterverschiebung/Standardabweichung in den letzten Zyklen betrug 0,001. Es wurden weder Extinktions-, noch Absorptionskorrekturen durchgeführt; bei der Größe des Kristalls erklärt sich daraus der relativ hohe *R*-Wert. Atomformfaktoren aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

In Kenntnis der absoluten Konfiguration des optisch aktiven Zentrums im Pyrrolidin Ring (C11, *S*-konfiguriert) wurde die Konfiguration des C2-Atoms zu 'R' bestimmt. Für das andere Enantiomere (invertierte Koordinaten) ergaben sich insignifikant (0,03%) schlechtere *R*- und *wR*-Werte.

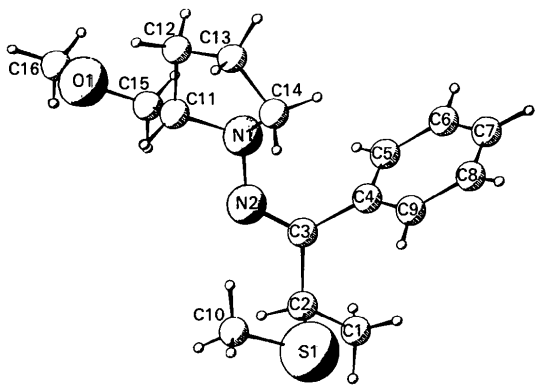


Fig. 1. PLUTO-Zeichnung (Motherwell & Clegg, 1978) eines Moleküls von (I).

Die erhaltenen Atomparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt, die Bindungslängen und Winkel in Tabelle 2.* Fig. 1 zeigt die räumliche Darstellung eines Moleküls des α -thiolierten SAMP-Hydrazons.

Relevante Literatur. Marchelli, Armani, Dossena & Casnati (1984) führten erstmals Strukturuntersuchungen an α -sulfonylierten Carbonylverbindungen durch. Sie konnten ein reines Enantiomer durch Kristallisation aus einer racemischen Mischung gewinnen und bestimmten die absolute Kon-

* Die Liste der Strukturparameter, der anisotropen Temperaturparameter, die Parameter der H-Atome und der Bindungslängen und Winkel sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52912: 35 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Acta Cryst. (1990). C46, 1949–1951

Die Struktur eines α -silylierten SAMP-Hydrazons

VON WERNER HESSE UND MARTIN JANSEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 28. November 1989; angenommen am 5. April 1990)

Abstract. (2*S*)-(+)-1-[(2*R*)-2-*tert*-Butyldimethylsilyl-1-phenyl-1-propylideneamino]-2-methoxymethylpyrrolidine, $C_{21}H_{36}N_2OSi$, $M_r = 360.61$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 7.2474$ (49), $b = 17.5489$ (49), $c = 17.7021$ (60) Å, $V = 2251.41$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.064$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.82$ cm⁻¹, $F(000) = 792$, $T = 213$ K, $wR = 0.066$ for 2962 independent observed reflections. The absolute

0108-2701/90/101949-03\$03.00

figuration dieses Sulfoniumsalzes zu 'R'. An α -sulfonylierten Aldo-SAMP-Hydrazonen waren Versuche zur Bestimmung der absoluten Konfiguration aufgrund ungenügender Kristallinität der Proben bislang erfolglos geblieben (Mies, 1985; Schäfer, 1986). Aufgrund der hier durchgeführten Röntgenstrukturanalyse sollte es jetzt möglich sein, eine Vorhersage über die räumliche Anordnung der über die SAMP/RAMP-Hydrazonmethode eingeführten Thiofunktion (Enders & Schäfer, 1988) zu machen.

Wir danken Professor Enders, RWTH Aachen, für die Überlassung von Kristallen und für die Anregung zu dieser Untersuchung.

Literatur

- ENDERS, D. & SCHÄFER, T. (1988). Dissertation Schäfer, Aachen, Bundesrepublik Deutschland.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
- MARCHELLI, R., ARMANI, E., DOSSENA, A. & CASNATI, G. (1984). *Tetrahedron*, **40**, 2035–2039.
- MIES, W. (1985). Dissertation, Bonn, Bundesrepublik Deutschland.
- MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO*. Programm für die Abzeichnung der Molekül- und Kristallstrukturen. Univ. Cambridge, England.
- SCHÄFER, T. (1986). Diplomarbeit, Bonn, Bundesrepublik Deutschland.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programm für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.

configuration of the silylated α -C atom is 'R' on the premise of an 'S' C atom in the pyrrolidine ring.

Experimentelles. Die enantioselektive Synthese von α -Trialkylsilylketonen und -aldehyden ist über die SAMP-/RAMP-Hydrazonmethode möglich (Enders & Lohray, 1987). Hierzu werden die Ketone bzw. Aldehyde nach Umwandlung in die SAMP-

© 1990 International Union of Crystallography