

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

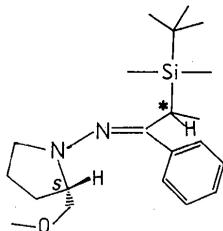
- ENDERS, D. & SCHÄFER, T. (1988). Dissertation Schäfer, Aachen, Bundesrepublik Deutschland.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, 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

Hydrazone mit Lithiumdiisopropylamid metalliert und mit Trialkylsilyl-trifluormethansulfonaten C-silyliert, anschließende oxidative Spaltung mit Ozon liefert die α -Silylketone bzw. -aldehyde. Vor der Behandlung mit Ozon wurde das Rohprodukt (I) durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Ether/*n*-Pentan 1:4, $R_f = 0.4$) und Umkristallisation aus *n*-Pentan gereinigt, wobei jedoch nur relativ kleine und meist verwachsene Kristalle erhalten wurden. Ein Kristall des auf diese Weise gewonnenen α -silylierten SAMP [(2*S*)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin]-Hydrazone (I) wurde zur Bestimmung der relativen Konfiguration am α (*)-C-Atom (bezüglich des 'S', konfigurierten C-Atoms im Pyrrolidin-Ring) röntgenographisch untersucht.



(I)

Dazu wurde der plättchenförmige Kristall vom Format $0,19 \times 0,16 \times 0,02$ mm auf einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer mit $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) vermessen. Die Gitterkonstanten wurden auf der Basis von 25 im positiven und negativen Winkelbereich vermessenen Reflexen ($\theta = 6-18^\circ$) verfeinert. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Im Bereich von $\theta = 1-25^\circ$ wurden 8696 Reflexe mit ω - θ -Scans vermessen ($h \ 0 \rightarrow 8$, $k \ -20 \rightarrow 20$, $l \ -21 \rightarrow 21$; max. Meßzeit 60s/Reflex), von denen 2962 mit $F_o > 2\sigma(F_o)$ verwandt wurden (keine Mittelung über Friedel-Paare). Die Raumgruppe $P2_12_12_1$ ergab sich aus den Auslöschungen für $h00$: $h = 2n + 1$, $0k0$: $k = 2n + 1$ und $00l$: $l = 2n + 1$. Während der Messung wurden alle 60 min zwei Intensitätskontrollreflexe ($12\bar{3}$, $24\bar{2}$) und alle 200 Reflexe drei Orientierungskontrollreflexe ($15\bar{2}$, $3\bar{3}\bar{2}$, $15\bar{7}$) angefahren. Nach üblicher Datenreduktion wurde die Struktur mit direkten Methoden (SHELXS86; Sheldrick, 1986) gelöst und im Block-Diagonalmatrix-Verfahren (SHELX76; Sheldrick, 1976) verfeinert. Die Wasserstoffatomlagen wurden konstruiert (AFIX) und als 'riding H' mit $d(\text{C}-\text{H}) = 1.08 \text{ \AA}$ und gekoppelten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle anderen Atomsorten wurden anisotrop verfeinert. Damit ergaben sich Zuverlässigkeitsfaktoren von $R = 0,0943$ und $wR = 0,0660$ (227 Parameter); der relativ hohe R -Wert erklärt sich aus der schlechten Kristallqualität, die sich auch durch Umkristallisieren nicht verbessern

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

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

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Si	-0,13121 (33)	-0,06520 (14)	-0,42910 (12)	0,044 (1)
O	-0,03265 (94)	-0,15550 (33)	-0,77918 (31)	0,078 (5)
N1	-0,05447 (90)	0,02149 (36)	-0,61783 (40)	0,044 (5)
N2	0,10018 (96)	-0,02783 (37)	-0,62397 (38)	0,048 (6)
C1	-0,25045 (123)	0,09890 (44)	-0,54750 (52)	0,041 (6)
C2	-0,36265 (135)	0,10971 (45)	-0,48378 (48)	0,051 (6)
C3	-0,49725 (122)	0,16529 (56)	-0,48472 (60)	0,064 (8)
C4	-0,51995 (162)	0,21268 (64)	-0,54409 (65)	0,086 (10)
C5	-0,41928 (169)	0,20124 (61)	-0,60676 (63)	0,096 (11)
C6	-0,27807 (125)	0,14774 (52)	-0,60954 (52)	0,057 (7)
C7	-0,09598 (102)	0,04450 (40)	-0,55152 (45)	0,038 (6)
C8	-0,00589 (103)	0,01528 (43)	-0,47740 (36)	0,036 (5)
C9	0,05088 (90)	0,08275 (39)	-0,42588 (37)	0,048 (6)
C10	-0,31095 (93)	-0,10808 (40)	-0,49330 (37)	0,052 (6)
C11	-0,23920 (115)	-0,03375 (42)	-0,33740 (34)	0,072 (7)
C12	0,04469 (113)	-0,14170 (51)	-0,40663 (46)	0,053 (7)
C13	-0,03805 (121)	-0,20636 (45)	-0,36057 (46)	0,078 (8)
C14	0,20151 (122)	-0,10949 (46)	-0,36035 (45)	0,084 (8)
C15	0,11781 (114)	-0,17645 (35)	-0,48132 (42)	0,062 (6)
C16	0,27819 (118)	0,01549 (53)	-0,62095 (52)	0,078 (8)
C17	0,40517 (120)	-0,02829 (65)	-0,66472 (46)	0,110 (10)
C18	0,30306 (118)	-0,08848 (49)	-0,70845 (48)	0,068 (8)
C19	0,09858 (127)	-0,06061 (51)	-0,70102 (43)	0,052 (7)
C20	-0,03696 (118)	-0,12681 (52)	-0,70504 (48)	0,062 (7)
C21	-0,13939 (145)	-0,21902 (50)	-0,78910 (50)	0,108 (10)

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

N1—N2	1,420 (8)	N2—N1—C7	116,7 (7)
N2—C16	1,498 (9)	N1—N2—C16	111,6 (6)
N2—C19	1,480 (8)	N1—N2—C19	107,5 (7)
N1—C7	1,277 (8)	N1—C7—C1	115,4 (8)
C1—C7	1,473 (10)	N1—C7—C8	125,0 (7)
C7—C8	1,553 (9)	C16—N2—C19	103,7 (7)
Si—C8	1,884 (7)	C19—C20—O	107,6 (7)
Si—C10	1,885 (7)	C20—O—C21	113,5 (7)
Si—C11	1,885 (7)	C8—Si—C10	111,0 (3)
Si—C12	1,894 (9)	C8—Si—C11	111,8 (4)
C19—C20	1,523 (10)	C8—Si—C12	107,6 (4)
O—C20	1,406 (8)	C10—Si—C11	110,4 (3)
O—C21	1,368 (8)	C10—Si—C12	108,0 (4)
		C11—Si—C12	107,8 (3)
		C1—C7—C8	119,5 (7)

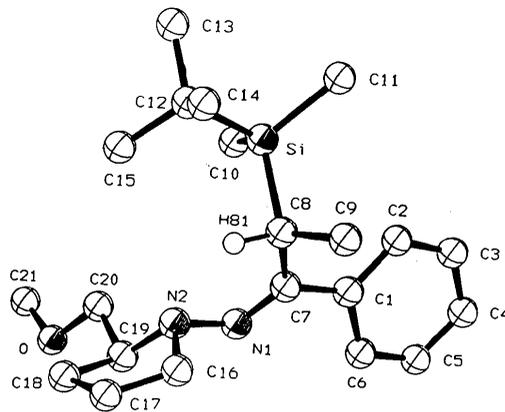


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung (Johnson, 1976) eines Moleküls von (I). H-Atome nicht mit eingezeichnet (außer am α -C8-Atom).

ließ. Die Wichtung erfolgte mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Die Restelektronendichte in einer abschließenden ΔF -Synthese betrug max. $+0,93$ und min. $-0,79 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Die max. Parameterverschiebung/Standardabweichung in den letzten Zyklen betrug $0,029$. $\sum w(\Delta F)^2$ minimalisiert. Atomformfaktoren aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Die Struktur mußte zum Schluß komplett invertiert werden, um die vorgegebene Konfiguration 'S' am optisch aktiven C-Atom im Pyrrolidinring zu erhalten. Damit ergab sich für das silylierte α -C-Atom die Konfiguration 'R', was bei dieser enantioselektiv synthetisierten Verbindung auch der Erwartung entsprach. Der *R*-Wert verbesserte sich dabei nach der Verfeinerung insignifikant.

Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Atomparameter, einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.* Fig. 1 zeigt die räumliche Darstellung eines Moleküls des α -silylierten SAMP-Hydrazons.

Relevante Literatur. Wie oben erwähnt, können die C-silylierten SAMP (bzw. RAMP)-Hydrazone durch

* Die Liste der Strukturparameter, der anisotropen Temperaturfaktoren, die Parameter der H-Atome und der Bindungslängen und -winkel sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52913: 30 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

oxidative Spaltung mit Ozon in die entsprechenden α -Silylketone überführt werden. Diese eignen sich für diastereo- und enantioselektive Aldolreaktionen. So gelang Enders & Lohray (1988) die asymmetrische Synthese des Aggregationspheromons Sitophilur über ein α -Silylketon, welches aus dem hier untersuchten SAMP-Hydrazon gewonnen wurde. Aufgrund der hier erfolgten eindeutigen Bestimmung der absoluten Konfiguration ist nun eine Aussage über die Konfiguration der Produkte aus diastereoselektiven Reaktionen mit diesen α -Silylketonen möglich.

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

Literatur

- ENDERS, D. & LOHRAY, B. B. (1987). *Angew. Chem.* **99**, 359–360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 351–352.
 ENDERS, D. & LOHRAY, B. B. (1988). *Angew. Chem.* **100**, 594–596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 581–583.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1976). ORTEPII. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
 SHELDRICK, G. M. (1976). SHELX76. Programm für die Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
 SHELDRICK, G. M. (1986). SHELXS86. Programm für die Kristallstrukturlösung. Univ. Göttingen, Bundesrepublik Deutschland.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1951–1953

Structure of 2-(5-Methyl-3-thienyl)-2*H*,5*H*-pyrazolo[4,3-*c*]quinolin-3-one

BY HIROSHI NAKAI

Shionogi Research Laboratories, Shionogi & Co. Ltd, Fukushima-ku, Osaka 553, Japan

(Received 16 November 1989; accepted 2 January 1990)

Abstract. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$, $M_r = 281.33$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 11.245$ (2), $b = 8.562$ (1), $c = 13.852$ (2) Å, $\beta = 102.22$ (1)°, $V = 1303.5$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.433 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.54178$ Å, $\mu = 2.13 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 584$, $T = 295 \text{ K}$, $R = 0.072$ for 2280 observed reflections [$F_o > 3\sigma(F_o)$]. The rather high *R* value may be due to the absorption effect, owing to the laminar shape of the crystal. The molecule is almost planar except for H atoms of the methyl group, but torsion angles N(11)—N(12)—C(15)—C(16) = -5.4 (2) and C(13)—N(12)—C(15)—C(19) = -3.5 (3)° show about 4.5° rotation of the thiophene ring around the N(12)—C(15) bond. The molecules form an intermolecular hydro-

gen bond between NH and O($-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$), $\text{N}\cdots\text{O} = 2.722$ (2) Å [1.91 (2) Å for $\text{H}\cdots\text{O}$].

Experimental. Yellow plate crystals obtained from dimethyl sulfoxide. Crystal of dimensions $0.8 \times 0.6 \times 0.1 \text{ mm}$. Rigaku AFC-5R diffractometer, graphite-monochromatized Cu $K\alpha$. Cell dimensions determined from 2θ angles for 25 reflections in the range $31 < 2\theta < 40^\circ$. Intensities measured up to $\theta = 70^\circ$ in h 0/13, $k - 10/0$ and $l - 16/16$, $\omega - 2\theta$ scans, ω -scan width $(1.2 + 0.2 \tan \theta)^\circ$, three standard reflections monitored every 100 measurements showed no significant change. 2401 unique reflections measured, 2280 intensities observed [110 with $F_o \leq 3\sigma(F_o)$] and