

- Altomare, A., Cascarano, G., Giacomazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. & Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.* **27**, 435.
- Barba, L. & Pifferi, A. (1994). Personal communication.
- Bartoli, G., Bosco, M., Cimarelli, C., Dalpozzo, R., De Munno, G. & Palmieri, G. (1993). *Tetrahedron Asymmetry*, **4**, 1651–1665.
- Bartoli, G., Bosco, M., Cimarelli, C., Dalpozzo, R., Guerra, M. & Palmieri, G. (1992). *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, pp. 649–655.
- Camalli, M., Cimarelli, C. & Palmieri, G. (1997). *Tetrahedron Asymmetry*, **53**, 6893–6902.
- Camalli, M. & Spagna, R. (1994). *J. Appl. Cryst.* **27**, 861–862.
- Colapietro, M., Cappuccio, G., Marciante, C., Pifferi, A., Spagna, R. & Helliwell, J. R. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 192–194.
- Denmark, S. E. & Ares, J. J. (1988). *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4432–4434.
- Enders, D., Dyker, H. & Raabe, G. (1992). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* pp. 618–620.
- Franklin, A. S. & Paterson, L. (1994). *Contemp. Org. Syn.* **1**, 317–338.
- Heathcock, C. H. (1991). *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2, edited by B. M. Trost & I. Fleming, pp. 133–179, 181–238, 475–502. Oxford: Pergamon Press.
- Meyers, A. I., Williams, D. R., White, S. & Erickson, G. W. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3088–3093.
- Molecular Structure Corporation (1985). *TEXSAN. TEXRAY Structure Analysis Package*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
- Molecular Structure Corporation (1988). *MSCIAFC Diffractometer Control Software*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 1309–1312

Triterpenoide. XIII.† Über weitere neue Triterpenlactone

ANDRZEJ GZELLA, LUCJUSZ ZAPRUTKO UND URSZULA WRZECIONO

Lehrstuhl für Organische Chemie der K. Marcinkowski Universität der Medizinischen Wissenschaften Poznań, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Polen. E-mail: akgzella@eucalyptus.usoms.poznan.pl

(Eingegangen am 30. Oktober 1997; angenommen am 27. Februar 1998)

Abstract

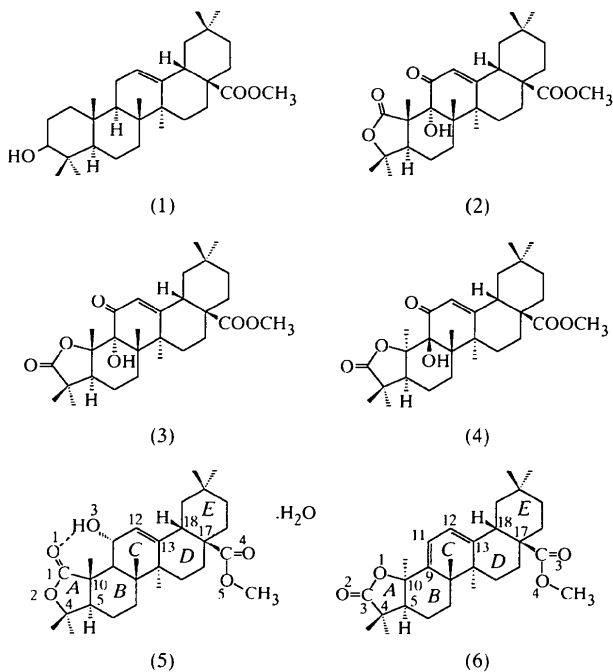
The two new triterpene lactones, 11 α -hydroxy-28-methoxy-28-oxo-2,3-dinor-18 β -olean-12-en-1,4-olide hydrate [C₂₉H₄₄O₅·H₂O, (5)] and 28-methoxy-28-oxo-1,2-dinor-10 α ,18 β -oleano-9,12-dien-3,10 β -olide [C₂₉H₄₂O₄, (6)], were obtained according to the method of Zaprutko [*Pol. J. Chem.* (1995), **69**, 1003–1012]. In both compounds, the lactone bridge connects atoms C4 and C10. In (5), the carbonyl group of the lactone bridge is formed by C1 and O1, and in (6), by C3 and O2. In (5), the methyl group at C10 has a β and in (6) an α

† Teil XII: Zaprutko (1997).

configuration. The A and B rings are *trans*-fused in (5), and *cis*-fused in (6). The bond lengths in ring C indicate double bonds between C12—C13 in (5) and C9—C11 and C12—C13 in (6). The hydroxyl group at C11 in (5) is α oriented. Ring B in (5) has a chair conformation and in (6) a distorted half-chair conformation. Ring C in (5) has a sofa conformation and in (6) a slightly distorted half-chair conformation. Rings D and E have a chair conformation in both compounds and are *cis*-fused. The asymmetric unit of (5) contains one water molecule, disordered over two positions, making two alternative hydrogen bonds.

Kommentar

Die Einwirkung von einem 7,5-fachen Überschuß von Natriumdichromat in siedendem Eisessig auf Oleanolsäuremethylester (1) führt zu einem Gemisch von zumindest zwei Verbindungen. Bei der Strukturklärung des Hauptproduktes dieser Reaktion hat Zaprutko (1995) die Lactonstrukturen (2) und (3) in Betracht gezogen. Spektroskopische Untersuchungen (IR, MS, ¹H, ¹³C, ²D NMR) deuteten auf die Struktur (2) hin (Zaprutko, 1995). Inzwischen zeigte es sich aber, daß diese Verbindung mit einem der vier Oxidationsprodukte von 3 β -Hydroxy-11-oxo-18 α -olean-12-en-28-säuremethylester identisch ist und somit die röntgenographisch aufgeklärte Struktur (4) besitzt (Gzella *et al.*, 1997).



Das zweite Oxidationsprodukt von (1) konnte bis dahin nicht isoliert werden. Reduziert man das rohe Oxidationsgemisch von (1) mit Zink in Eisessig nach dem von Zaprutko (1995) beschriebenen Verfahren,

so werden zwei neue Lactone (5) und (6) isoliert. Hier wird über die eindeutige Charakterisierung dieser Verbindungen durch Röntgenstrukturanalyse berichtet.

Die Verbindung (5) kann als Reduktionsprodukt des bis dahin nicht isolierten Lactons (2) angesehen werden. Die Verbindung (6) entsteht aus (4) durch Reduktion und nachfolgende Dehydratisierung. Bei (5) ist die Dehydratisierung durch die Wasserstoffbrücke verhindert. Für (6) hat Zaprutko (1995) auf Grund spektroskopischer Untersuchungen (IR, MS, ¹H, ¹³C, ²D NMR) eine andere Struktur vorgeschlagen.

Die Lactonbrücke verbindet sowohl in (5) (Abb. 1) wie auch in (6) (Abb. 2) die C4- und C10-Atome, wobei es sich in (5) um eine C1=O1, in (6) dagegen um eine C3=O2 Carbonylgruppe handelt. Die am C10 haftende Methylgruppe hat in (5) ähnlich wie in (1) β-, in (6)

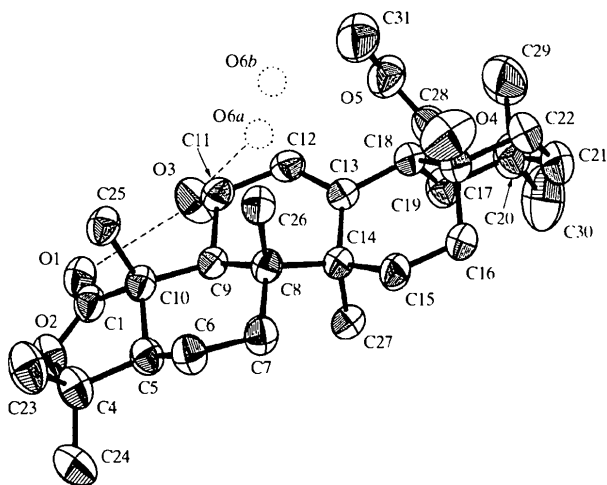


Abb. 1. Molekülstruktur von (5) (50%ige Wahrscheinlichkeitsellipsoide).

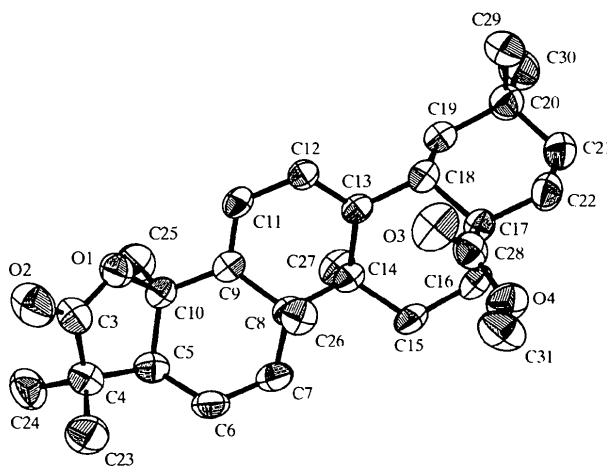


Abb. 2. Molekülstruktur von (6) (50%ige Wahrscheinlichkeitsellipsoide).

α-Konfiguration. Somit sind die Ringe A und B in (5) *trans*-, in (6) *cis*-verknüpft. Die Ebenenwinkel betragen entsprechend 15,1 (1) und 46,1 (1)°.

Die Bindungslängen C9—C11 von 1,342 (2) Å in (6) und C12—C13 von 1,325 (3) bzw. 1,331 (2) Å in (5) bzw. (6) weisen auf Doppelbindungen hin. Die Hydroxylgruppe am C11-Atom in (5) weist α-Konfiguration auf, was die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke O3—H(O3)··O1 ermöglicht [O3—H(O3) 0,82 (3), H(O3)··O1 1,96 (3), O3··O1 2,762 (2) Å, O3—H(O3)··O1 165 (3)°].

Die Atome der Estergruppe am C17-Atom sind in beiden Verbindungen koplanar. Ihre Lage ist jedoch in (5) und (6) unterschiedlich. Die Torsionswinkel C18—C17—C28—O4 (5) und C18—C17—C28—O3 (6) betragen entsprechend 161,0 (3) und -14,8 (2)°.

Aus den Torsionswinkeln geht hervor, daß der Ring B in (5) in der Sesselform, in (6) in einer deformierten Halbsesselform vorliegt [$\Delta C_2^{9,10} = 8,8$ und $\Sigma|\Phi| = 194,4$ (5)° (Duax & Norton, 1975)]. Der Ring C nimmt in (5) Sofa-Konformation, in (6) eine gering deformierte Halbsesselform ein [(5): $\Delta C_s^{12} = 1,0$ und $\Sigma|\Phi| = 192,9$ (6)°; (6): $\Delta C_2^{11,12} = 3,4$ und $\Sigma|\Phi| = 157,9$ (5)°]. Die Ringe D und E liegen in beiden Verbindungen in der Sesselform vor und sind *cis*-verknüpft. Die Ebenenwinkel betragen 60,4 (1) in (5) und 55,7 (1)° in (6).

Im unabhängigen Teil der Elementarzelle von (5) befindet sich ein Kristallwassermolekül. Zwei verschiedene Lagen des fehlgeordneten Sauerstoffatoms O6a und O6b dieses Moleküls mit Besetzungsfaktoren 0,587 (4) und 0,413 (4) ermöglichen die Bildung von zwei alternativen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen O6a··O3 [3,005 (5) Å] bzw. O6b··O4ⁱ [2,940 (7) Å; Symmetrie-Schlüssel: (i) x, 1 + y, z] (Abb. 3).

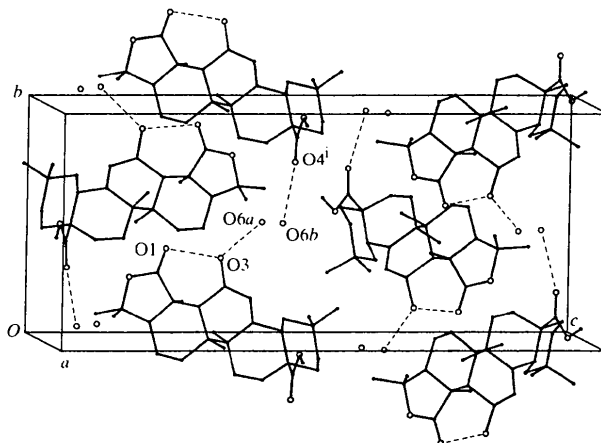


Abb. 3. Kristallstruktur von (5). Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet [Symmetrie-Schlüssel: (i) x, 1 + y, z].

Experimentelles

Die Herstellung von (4)-(6) wurde von Zaprutko (1995) beschrieben.

Verbindung (5)*Kristalldaten*

$C_{29}H_{44}O_5 \cdot H_2O$

$M_r = 490,66$

Orthorhombisch

$P2_12_12_1$

$a = 9,8205 (10) \text{ \AA}$

$b = 10,9505 (10) \text{ \AA}$

$c = 25,645 (2) \text{ \AA}$

$V = 2757,8 (4) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 1,182 \text{ Mg m}^{-3}$

D_m nicht gemessen

Cu $K\alpha$ Strahlung

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$

Gitterparameter aus

63 Reflexen

$\theta = 15,0\text{--}30,0^\circ$

$\mu = 0,647 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 (2) \text{ K}$

Stäbchen

$0,50 \times 0,40 \times 0,25 \text{ mm}$

Farblos

Datensammlung

Kuma Diffraction KM-4

Diffraktometer

$\omega/2\theta$ -Abtastung

Absorptionskorrektur:

keine

5836 gemessene Reflexe

5168 unabhängige Reflexe

4761 Reflexe mit

$I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,031$

$\theta_{\text{max}} = 70,17^\circ$

$h = -11 \rightarrow 11$

$k = 0 \rightarrow 13$

$l = 0 \rightarrow 31$

2 Kontrollreflexe

alle 100 Reflexe

Intensitätsschwankung:

2,0%

Verfeinerung

Verfeinerung auf F^2

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,043$

$wR(F^2) = 0,133$

$S = 1,061$

5159 Reflexe

491 Parameter

Alle H-Parameter verfeinert

Berechnete Gewichtungen

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2)]$

+ $(0,0893P)^2 + 0,3196P$

wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -0,002$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,466 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,126 \text{ e \AA}^{-3}$

Extinktionskorrektur:

SHELXL93

Extinktionskoeffizient:

0,0018 (3)

Atomformfaktoren aus

International Tables for Crystallography (Bd. C)

Absolute Konfiguration:

Flack (1983)

Flack-Parameter = 0,2 (2)

Tabelle 1. Geometrische Parameter (\AA , $^\circ$) für (5)

O1—C1	1,204 (2)	C4—C5	1,531 (3)
O2—C1	1,342 (3)	C5—C10	1,528 (3)
O2—C4	1,492 (3)	C11—C12	1,489 (3)
O3—C11	1,439 (3)	C12—C13	1,325 (3)
C1—C10	1,521 (2)		
C1—O2—C4	112,02 (15)	O3—C11—C9	112,3 (2)
O2—C1—C10	109,9 (2)	C13—C12—C11	126,6 (2)
O2—C4—C5	100,1 (2)	C12—C13—C18	119,2 (2)
C10—C5—C4	105,5 (2)	C12—C13—C14	120,1 (2)
C1—C10—C5	98,01 (15)	C18—C13—C14	120,59 (15)
O3—C11—C12	105,5 (2)		

Verbindung (6)*Kristalldaten*

$C_{29}H_{42}O_4$

$M_r = 454,63$

Cu $K\alpha$ Strahlung

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$

Orthorhombisch

$P2_12_12_1$

$a = 6,5800 (10) \text{ \AA}$

$b = 12,1344 (10) \text{ \AA}$

$c = 32,338 (2) \text{ \AA}$

$V = 2582,0 (5) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 1,170 \text{ Mg m}^{-3}$

D_m nicht gemessen

Gitterparameter aus

45 Reflexen

$\theta = 15,0\text{--}30,0^\circ$

$\mu = 0,597 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 (2) \text{ K}$

Nadel

$0,50 \times 0,27 \times 0,24 \text{ mm}$

Farblos

Datensammlung

Kuma Diffraction KM-4

Diffraktometer

$\omega/2\theta$ -Abtastung

Absorptionskorrektur:

keine

4949 gemessene Reflexe

4673 unabhängige Reflexe

4207 Reflexe mit

$I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,020$

$\theta_{\text{max}} = 70,11^\circ$

$h = -7 \rightarrow 7$

$k = 0 \rightarrow 14$

$l = 0 \rightarrow 39$

2 Kontrollreflexe

alle 100 Reflexe

Intensitätsschwankung:

2,0%

Verfeinerung

Verfeinerung auf F^2

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,033$

$wR(F^2) = 0,102$

$S = 1,053$

4667 Reflexe

467 Parameter

Alle H-Parameter verfeinert

Berechnete Gewichtungen

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2)]$

+ $(0,0616P)^2 + 0,2767P$

wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,181 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,139 \text{ e \AA}^{-3}$

Extinktionskorrektur:

SHELXL93

Extinktionskoeffizient:

0,0011 (2)

Atomformfaktoren aus

International Tables for Crystallography (Bd. C)

Absolute Konfiguration:

Flack (1983)

Flack-Parameter: 0,2 (2)

Tabelle 2. Geometrische Parameter (\AA , $^\circ$) für (6)

O1—C3	1,328 (2)	C5—C10	1,557 (2)
O1—C10	1,472 (2)	C9—C11	1,342 (2)
O2—C3	1,207 (2)	C11—C12	1,452 (2)
C3—C4	1,512 (3)	C12—C13	1,331 (2)
C4—C5	1,553 (3)		
C3—O1—C10	111,95 (14)	O1—C10—C5	105,12 (12)
O1—C3—C4	112,2 (2)	C9—C11—C12	121,14 (14)
C3—C4—C5	103,63 (14)	C13—C12—C11	122,04 (15)
C4—C5—C10	103,98 (14)	C12—C13—C18	119,89 (14)
C11—C9—C10	119,94 (14)	C12—C13—C14	117,64 (14)
C11—C9—C8	117,53 (14)	C18—C13—C14	122,09 (13)
C10—C9—C8	122,51 (13)		

Das H-Atom an O3 wurde in (5) aus Differenz-Fourier-Synthese ermittelt. Die Positionen der übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet. Alle H-Atome wurden isotrop verfeinert.

Datensammlung, Zellverfeinerung und Datenreduktion: *Kuma KM-4 User's Guide* (Kuma, 1991); Lösung der Strukturen: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985); Verfeinerung der Strukturen: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993); Molekülgrafik: *ORTEPII* (Johnson, 1976) und *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978); Programm für die Herstellung von Veröffentlichungsmaterialien: *SHELXL93*.

Ergänzende Daten für diese Veröffentlichung können vom elektronischen Archiv des IUCr (Referenz: JZ1266) bezogen werden. Zugangsmöglichkeiten für diese Daten werden auf der dritten Umschlagseite beschrieben.

Literatur

- Duax, W. L. & Norton, D. A. (1975). In *Atlas of Steroid Structures*. New York: Plenum Press.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Gzella, A., Zaprutko, L. & Wrzeciono, U. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 261–264.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEP II*. Bericht Nr. ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- Kuma (1991). *Kuma KM-4 User's Guide*. Kuma Diffraction, Wrocław, Polen.
- Motherwell, W. D. S. & Clegg, W. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. Universität Cambridge, England.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Universität Göttingen, Deutschland.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Universität Göttingen, Deutschland.
- Zaprutko, L. (1995). *Pol. J. Chem.* **69**, 1003–1012.
- Zaprutko, L. (1997). *Pol. J. Chem.* **71**, 1499–1501.

Acta Cryst. (1998). **C54**, 1312–1314

N-Trimethylsilylimidazole Hydrobromide at 133 K

KARL HENSEN,^a MARKUS KETTNER^a AND MICHAEL BOLTE^b

^aInstitut für Physikalische und Theoretische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt/Main, Germany, and ^bInstitut für Organische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt/Main, Germany. E-mail: bolte@chemie.uni-frankfurt.de

(Received 29 January 1998; accepted 2 March 1998)

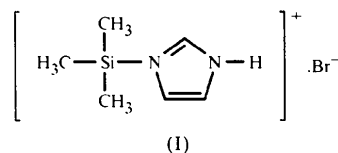
Abstract

The title compound [1-(trimethylsilyl)imidazolium bromide, C₆H₁₃N₂Si⁺·Br⁻] exhibits a 'tetracoordinated' Si centre with bond angles deviating from ideal tetrahedral geometry. The Si—N bond is the longest among those found in Me₃Si—N_{imidazole} fragments in the literature. The protonated N atom forms a hydrogen bond to the Br⁻ ion, and one further contact less than 3 Å from the Br⁻ ion to an aromatic H atom can be found.

Comment

N-Trimethylsilylimidazole (NTMSI) is well known as a powerful silylating agent for a wide range of functional

groups (Lalonde & Chan, 1985). In addition to the silylating properties, NTMSI can act as a Lewis base, and thus forms addition compounds with Lewis acids, e.g. alkylated halogenosilanes (Hensen *et al.*, 1988, 1997). Our original aim was to prepare such an addition compound between dibromodiethylsilane and NTMSI. During our efforts to prepare single crystals of this addition compound, single crystals of *N*-trimethylsilylimidazole hydrobromide, (I), were obtained. There is strong evidence for hydrolysis being the cause of the formation of (I).



Bond lengths and angles in the imidazole ring are in the usual ranges [*International Tables for Crystallography*, Vol. C; Cambridge Structural Database, Version 5.13 of April 1997 (Allen & Kennard, 1993)]. The Si atom is 'tetracoordinated', but the bond angles differ significantly from ideal tetrahedral geometry: whereas the N—Si—C angles show a mean value of 105.1(4)°, the C—Si—C angles show a mean value of 113.5(5)°. The Si—N bond length in (I) is 1.840(3) Å. This is the largest value yet found for an Me₃Si—N_{imidazole} bond. Bond lengths in comparable structures are: 1.772(9) Å in [*N,N'*-bis(trimethylsilyl)imidazole]⁺·I⁻ (Hensen *et al.*, 1988); 1.819(6) Å in [Me₃Si(*N*-methylimidazole)]⁺·Br⁻ (Burger *et al.*, 1992); 1.822(2) Å in [Me₃Si(*N*-methylimidazole)]⁺·Cl⁻ (Hensen, Zengerly, Müller & Pickel, 1983); 1.824(4) Å in [*N*-trimethylsilyl-*N'*-(dimethylpropylsilyl)imidazole]⁺·Br⁻; 1.825(2) and 1.832(2) Å for the two Si—N bonds in [*N,N'*-bis(trimethylsilyl)imidazole]⁺·Br⁻; 1.826(3) Å in [*N*-trimethylsilyl-*N'*-(dimethylethylsilyl)imidazole]⁺·Br⁻; 1.827(4) Å in [*N*-trimethylsilyl-*N'*-(dimethylisopropylsilyl)imidazole]⁺·Br⁻ (Hensen *et al.*, 1997). However, Me₃Si—N_{pyridine} bonds are markedly longer: 1.854(7) Å in [Me₃Si(4-methylpyridine)]⁺·I⁻ (Hensen *et al.*, 1992); 1.858(9) Å in [Me₃Si(pyridine)]⁺·Br⁻ and 1.858(9) Å in [Me₃Si(pyridine)]⁺·I⁻ (Hensen, Zengerly, Pickel & Klebe, 1983); 1.863(4) Å in [Me₃Si(3,4-dimethylpyridine)]⁺·Br⁻ (Hensen & Wagner, 1993); 1.87(2) Å in [Me₃Si(3-methylpyridine)]⁺·I⁻ (Hensen *et al.*, 1992). One of the Si—C bonds is nearly eclipsed with respect to the N1—C5 bond; the torsion angle C13—Si1—N1—C5 is 13.9(3)°. This is an unusual feature because in all other structures an Si—C bond is eclipsed with respect to the other N—C bond of the imidazole heterocycle, with dihedral angles ranging from 0 to 17°.

The Br⁻ ion is bound *via* a hydrogen bond to the protonated imidazole N atom: N3···Br1 3.228(3), H3···Br1 2.355 Å and N3—H3···Br1 171.36°. One fur-