

1,4-Additionen an Nitroolefine nur mit stark CH-aciden Verbindungen erreicht werden^[5a]; 3. bei Mg-, Zn- und Cd-Alkyl- und -Aryl-Verbindungen die konkurrierende 1,2-Addition die Ausbeuten verringert^[5b]; 4. gerade Organolithium-Verbindungen allgemein die 1,2-Addition an α,β -ungesättigte Elektrophile bevorzugen, was in diesem Fall zu Hydroxylaminen führen würde^[5c].

Eingegangen am 15. September 1969 [Z 101b]

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. H. F. Leitz
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[**] Die Buchstaben in dieser Formel dienen zur Kennzeichnung der Protonen.

[1] a) D. Seebach, *Angew. Chem.* 81, 690 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 639 (1969); b) *Synthesis* 1, 17 (1969).

[2] Acrylnitril wird von Li-Dithianen polymerisiert.

[3] In den Rohprodukten der Addition an Nitropropene (3), $R^3 = CH_3$, lassen sich zwei Diastereomere nachweisen (NMR); die angegebenen Daten gelten jeweils für die bei der Reinigung (Umkristallisation, Chromatographie an Al_2O_3 oder SiO_2) isolierte Form.

[4] Vgl. D. Seebach, H. Dörr, B. Bastani und V. Ehrig, *Angew. Chem.* 81, 1002 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Nr. 12 (1969).

[5] a) V. V. Perekalin et al., *Usp. Chim.* 24, 613 (1955) [Übersicht]; *Doklady Akad. Nauk SSSR* 112, 441 (1957); A. S. Polyanskaya, *Uch. Zap. Leningr. Gos. Ped. Inst.* 160, Pt. 1, 53 (1959); *Chem. Abstr.* 50, 159 (1959); 51, 13866 (1960); 57, 16590 (1962); H. Feuer u. R. Miller, *J. org. Chemistry* 26, 1349 (1961); E. B. Hodge, *US-Pat.* 3024232 (1962); *Chem. Abstr.* 57, 11046 (1962); b) E. P. Kohler u. J. F. Stone, *J. Amer. chem. Soc.* 52, 761 (1930); G. D. Buckley u. E. Ellery, *J. chem. Soc. (London)* 1947, 1494, 1497; *Brit. Pat.* 571804 (1945); *Chem. Abstr.* 41, P 4508; J. Michel u. E. Henry-Basch, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci. C* 262, 1274 (1966); c) P. Buck u. G. Köbrich, *Tetrahedron Letters* 1967, 1563.

Röntgenstrukturanalyse und absolute Konfiguration von (+)-1-m-Brombenzoyl-4-methyl-azetidin-2-on

Von E. F. Paulus, D. Kobelt und H. Jensen^[*]

Optisch aktive β -Lactame lassen sich durch Trennung ihrer racemischen Gemische in die Antipoden gewinnen^[1]. So ergibt rac. 4-Methylazetidin-2-on, $F_p = -12.4^\circ C$, die Enantiomeren vom $F_p = +26.7^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} = +$ bzw. -8.22° (Schmelze). Die linksdrehende Form geht bei der Hydrolyse in (S)-(+)- β -Aminobuttersäure^[2] über, so daß dem (–)-4-Methylazetidinon die (S)-Konfiguration zuzuordnen ist^[3]. Bei einer röntgenographischen Bestimmung der sterischen Verhältnisse am β -Lactamring wollten wir zugleich die absolute Konfiguration bestätigen.

Hierzu war es nötig, ein anomal streuendes Atom (für $MoK\alpha$ -Strahlung) in das Molekül einzuführen. Das gelang durch Acylieren des (–)-4-Methylazetidinons mit m-Brombenzoylchlorid in Äthyl-diisopropylamin. (+)-1-m-Brombenzoyl-4-methyl-azetidin-2-on, $F_p = 88^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} = +255.0^\circ$ ($c = 3$ g/100 ml; Methanol), kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $a = 11.86 \pm 0.01$, $b = 9.41 \pm 0.01$, $c = 9.80 \pm 0.01$ Å; $Z = 4$; $d_{20} = 1.63$, $d_{exp} = 1.61$ g/cm³ (Schwebemethode).

Die Intensitäten der Röntgenreflexe konnten wir mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer^[7] messen. Von 1834 Reflexen hatten 643 einen statistischen Meßfehler $<10\%$, 505 Fehler zwischen 10 und 50%; mit diesen 1148 Reflexen wurde die Strukturanalyse durchgeführt.

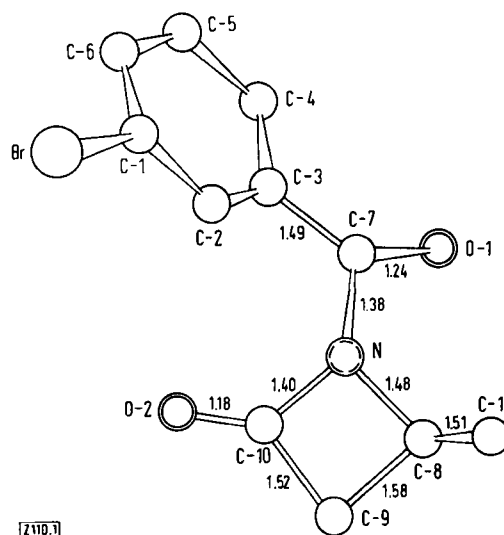
Die Schweratom-Methode diente zur Bestimmung der Phasen für die Fouriersynthese der Elektronendichte. Eine Komplikation war dabei, daß die x-Koordinate des Bromatoms ungefähr 0.5 beträgt. Bei der ersten Fouriersynthese traten deshalb beide Molekülkonfigurationen gleichzeitig auf.

Die Atomparameter der beiden Konfigurationen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate (Voll-Matrix) verfeinert. Der R-Faktor ($R = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2) / (\sum w|F_o|^2)$)

$|F_o|$ $|F_c|$)^{1/2} beträgt für die (S)-Konfiguration 6.05 und für die (R)-Konfiguration 7.49%. Nach Hamilton^[4] ist so die Wahrscheinlichkeit für die (S)-Konfiguration größer als 99.9%. Der Unterschied der R-Faktoren der beiden Konfigurationen ist also außergewöhnlich groß^[4,5]. Damit ist die (S)-Konfiguration röntgenographisch bewiesen.

Die Abbildung zeigt eine Projektion des Moleküls auf die „beste“ Ebene des β -Lactamrings. Der Stickstoff des viergliedrigen Ringes ist nur 0.08 Å über der Ebene C-7–C-8–C-10, was bedeutet, daß die Bindung N–C-7 um 7.7° aus der Ebene N–C-8–C-10 herausgedreht ist. Die Ebenen N–C-9–C-10 und N–C-8–C-9 schließen einen Winkel von 2.1° ein. Dieses geringfügige Abweichen des viergliedrigen Ringes von der Planarität ist aber in der Nähe der Signifikanzgrenze (durchschnittliche Standardabweichung von Bindungswinkeln: 0.8°). Mit der „besten“ Ebene durch C-3–C-7–O-1–N schließt der β -Lactamring einen Winkel von 18° , der Benzolring einen Winkel von 41° ein. Lactamring und Benzolring sind um 56° gegeneinander geneigt.

Das Abweichen des Moleküls von der resonanzbegünstigten ebenen Form scheint sterisch bedingt zu sein: Das Wasserstoffatom an C-2 nähert sich O-2 bis auf 2.75 Å, dasjenige an C-4 O-1 bis auf 2.71 Å; hingegen ist die Summe der van-der-Waals-Radien in beiden Fällen 2.7 Å.



In der Abbildung sind einige charakteristische Abstände (in Å) wiedergegeben (durchschnittliche Standardabweichung: 0.015 Å). Besonders auffällig ist der große Abstand zwischen C-8 und C-9. Dies wurde auch bei einem anderen β -Lactam beobachtet^[6]. Der Abstand C-10–O-2 ist für eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung außergewöhnlich klein, was auch die Carbonylvalenzschwingung bei 5.62 μm erkennen läßt.

Eingegangen am 2. Oktober 1969 [Z 110]

[*] Dr. E. F. Paulus, Dipl.-Math. D. Kobelt und Dr. H. Jensen
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80, Postfach 800320

[1] H. Bestian u. H. Jensen, Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung, Hamburg 1969.

[2] K. Balenovic, D. Cerar und Z. Fuks, *J. chem. Soc. (London)* 1952, 3316.

[3] K. D. Kampe, unveröffentlicht.

[4] W. C. Hamilton, *Acta crystallogr.* 18, 502 (1965).

[5] J. A. Ibers u. W. C. Hamilton, *Acta crystallogr.* 17, 781 (1964).

[6] J. L. Luche, H. B. Kagan, R. Parthasarathy, G. Tsoucaris, C. de Rango u. C. Zeiler, *Tetrahedron* 24, 1275 (1968).

[7] Nach W. Hoppe. — Wir danken der Fa. Siemens, Karlsruhe, für die Bereitstellung des Gerätes.