

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 Organo-lithium-Verbindungen allgemein die 1,2-Addition an α,β -un-sättigte 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-Wilstätter-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. Polyan-skaya, 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. hebdo. 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-Methylazetidin 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 α -Strahlung) in das Molekül einzuführen. Das gelang durch Acylieren des (–)-4-Methylazetidinons mit *m*-Brombenzoylchlorid in Äthylidisopropylamin. (+)-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 $P_{2}1_{2}1_{2}1$ mit $a = 11.86 \pm 0.01$, $b = 9.41 \pm 0.01$, $c = 9.80 \pm 0.01$ Å; $Z = 4$; $d_{\text{exp}} = 1.63$, $d_{\text{exp}} = 1.61$ g/cm³ (Schwemmethode).

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 ($R = [(\sum w (|F_0| - |F_c|)^2) / (\sum w |F_0|)]^{1/2}$) 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.

