

99. Kristallstruktur eines überbrückten 1,2,3-Oxadiazolidin-5-ons

von Jost H. Bieri, Hansruedi Meier und Heinz Heimgartner

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(27.1.78)

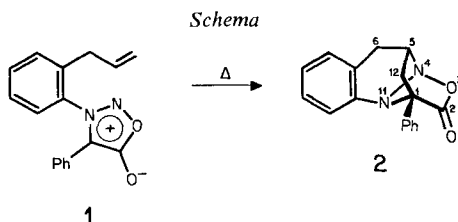
The Crystal Structure of a Bridged 1,2,3-Oxadiazolidin-5-one Derivative

Summary

3-(2-Allylphenyl)-4-phenylsydnone (**1**) undergoes in solution an intramolecular, 1,3-dipolar cycloaddition reaction to give 2-oxo-1-phenyl-1,5-methano-1,2,4,5,6,11-hexahydro[1,2,3]oxadiazolo[3,2-*a*]cinnoline (**2**). The unique 1,2,3-oxadiazolidin-5-one structure of this molecule has been proved by X-ray analysis. The crystal structure has been solved by direct methods and refined by full-matrix least squares calculations to $R=0,046$. The crystal system is orthorhombic, space group P_{bca} , with unit cell dimensions $a=10,546$, $b=15,482$, $c=16,531$ Å.

Vor kurzem wurde gezeigt, dass sich 3-(2-Allylphenyl)-4-phenylsydnon (**1**) in Lösung in eine isomere Verbindung **2** vom Smp. 175–178° (Zers.) umlagert [1]¹). Aufgrund der spektroskopischen Daten, insbesondere der ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektren, wurde für **2** die Struktur des 2-Oxo-1-phenyl-1,5-methano-1,2,4,5,6,11-hexahydro[1,2,3]oxadiazolo[3,2-*a*]cinnolins vorgeschlagen, dem Produkt einer intramolekularen, 1,3-dipolaren Cycloaddition des Sydmons an die C,C-Doppelbindung der Allylgruppe. Diese neuartige, schon bei Raumtemperatur verlaufende Isomerisierung ist aus folgenden Gründen bemerkenswert: 1) Es handelt sich um das erste Beispiel einer *intramolekularen* 1,3-dipolaren Cycloaddition eines Sydmons; 2) der Azomethinylid-Dipol des Sydmons addiert sich schon bei Raumtemperatur an eine nicht aktivierte C,C-Doppelbindung, eine Reaktion, die im intermolekularen Fall Temperaturen von 140–190° erfordert [3]; 3) die Verbindung **2** ist das erste Beispiel eines isolierbaren primären Cycloadduktes eines Olefins an ein Sydmon; bei den *via intermolekulare* Reaktionen erhaltenen Produkten tritt unter den Reaktionsbedingungen (140–190°) eine spontane Abspaltung von CO₂ ein [3]. Deshalb wurde die Struktur von **2** durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Die für die Strukturbestimmung verwendeten farblosen Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Aceton erhalten.

¹) Die Aktivierungsparameter dieser Isomerisierung in Decan wurden im Bereich von 50–75° UV.-spektrometrisch bestimmt: $\Delta H_{300K}^\ddagger = (89,5 \pm 2,5)$ kJ/mol, $\Delta S_{300K}^\ddagger = -10$ e.u. Für die bei 130–150° verlaufende Addition von Phenylpropionsäure-äthylester an 4-Methyl-3-phenylsydnon wurde $\Delta H_{300K}^\ddagger = 77,3$ kJ/mol und $\Delta S_{300K}^\ddagger = -28$ e.u. bestimmt [2].



1. *Kristalldaten.* $C_{17}H_{14}N_2O_2$, Formelgewicht 278,31; Kristallsystem orthorhombisch, Gittertyp primitiv, Raumgruppe P_{bca} ; Zellkonstanten (Å): $a = 10,546$, $b = 15,482$, $c = 16,531$; berechnete Dichte: $1,37 \text{ g/cm}^3$; die Elementarzelle von $2699,1 \text{ \AA}^3$ enthält 8 Molekeln; Kristalle farblos.

2. *Diffraktometerdaten.* Die zur Strukturbestimmung notwendigen Beugungsintensitäten (1932) wurden mit einem *Enraf-Nonius-CAD4*-Diffraktometer gemessen. Messbereich $0-70^\circ$ ($\omega/2\theta$ scan), Messtemperatur 22° , Strahlung Kupfer K_α .

3. *Bestimmung der Struktur*²⁾. Anzahl gemessener Reflexe 2943, davon 42 Standard-Reflexe. Mit 2562 zur Raumgruppe gehörenden Reflexen wurde gerechnet; Anzahl als beobachtet angenommene Reflexe 1932 (75,4%). Ein Reflex wurde als beobachtet angenommen, wenn seine Nettointensität grösser war als das 3fache der Standardabweichung. Die Phasenbestimmung wurde mit Hilfe einer direkten Methode und Tangensformelverfeinerung durchgeführt. Es wurde das Computer-Programm MULTAN verwendet [4]. Der Satz mit der besten Wahrscheinlichkeit führte über eine *Fourier*-Berechnung zur Struktur. Die Optimierung der Atomparameter wurde mit «full matrix least squares» durchgeführt. Nach 3 Cyclen betrug der R-Wert 0,046.

Alle Atomparameter, mit Ausnahme derjenigen der Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert. Die berechneten Parameter der Wasserstoffatome wurden im letzten Cyclus der «kleinste-Quadrate»-Verfeinerung als variable Grössen mitgeführt. Sie konnten in einer Differenz-*Fourier*-Berechnung ohne weiteres identifiziert werden.

Resultate. - Diese sind in den *Tabellen 1-4* zusammengestellt. Die verwendete Numerierung der Atome ist in *Fig. 1*, die Struktur der polycyclischen Verbindung **2** in den *Fig. 1* und *2* wiedergegeben. *Fig. 2* gibt die räumliche Gestalt der Molekel **2** in einer ORTEP-Darstellung wieder. Danach liegt der fünfgliedrige Oxadiazolidinring in einer «Envelope»-Konformation vor: N(11) liegt deutlich unterhalb der

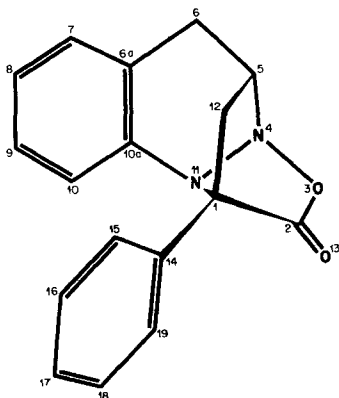


Fig. 1. Struktur von 2-Oxo-1-phenyl-1,5-methano-1,2,4,5,6,11-hexahydro[1,2,3]oxadiazolo[3,2-a]cinnolin (**2**)

²⁾ Die Auswertung erfolgte auf einem *Enraf-Nonius-ENX*-Struktur-Rechensystem mit dem integralen Rechner PDP 11/45.

Tabelle 1. *Koordinaten der Atome (Standardabweichungen $\times 10000$) und isotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichungen $\times 100$)*

| Atom | X | Y | Z | B |
|------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| C(1) | 0,8358 (2) | 0,6468 (1) | 0,5363 (1) | a) |
| C(2) | 0,8644 (2) | 0,6595 (1) | 0,4469 (1) | a) |
| O(3) | 0,7685 (1) | 0,6194 (1) | 0,4058 (1) | a) |
| N(4) | 0,6877 (2) | 0,5769 (1) | 0,4664 (1) | a) |
| C(5) | 0,6145 (2) | 0,6488 (1) | 0,5059 (1) | a) |
| C(6) | 0,5239 (2) | 0,6027 (1) | 0,5624 (1) | a) |
| C(6a) | 0,5953 (2) | 0,5385 (1) | 0,6140 (1) | a) |
| C(7) | 0,5395 (2) | 0,4974 (2) | 0,6797 (1) | a) |
| C(8) | 0,6074 (2) | 0,4411 (2) | 0,7272 (2) | a) |
| C(9) | 0,7341 (2) | 0,4244 (1) | 0,7103 (1) | a) |
| C(10) | 0,7910 (2) | 0,4632 (1) | 0,6443 (1) | a) |
| C(10a) | 0,7221 (2) | 0,5201 (2) | 0,5967 (1) | a) |
| N(11) | 0,7844 (1) | 0,5567 (1) | 0,5268 (1) | a) |
| C(12) | 0,7156 (2) | 0,7019 (1) | 0,5511 (1) | a) |
| O(13) | 0,9484 (1) | 0,6960 (1) | 0,4124 (1) | a) |
| C(14) | 0,9481 (2) | 0,6547 (1) | 0,5913 (1) | a) |
| C(15) | 0,9491 (2) | 0,7109 (1) | 0,6568 (1) | a) |
| C(16) | 1,0555 (2) | 0,7165 (2) | 0,7060 (1) | a) |
| C(17) | 1,1609 (2) | 0,6669 (2) | 0,6905 (1) | a) |
| C(18) | 1,1610 (2) | 0,6111 (2) | 0,6255 (1) | a) |
| C(19) | 1,0559 (2) | 0,6051 (1) | 0,5761 (1) | a) |
| H-C(5) | 0,5706 (18) | 0,6800 (12) | 0,4620 (12) | 3,90 (44) |
| H(1)-C(6) | 0,4849 (18) | 0,6451 (12) | 0,5955 (11) | 3,83 (43) |
| H(2)-C(6) | 0,4588 (21) | 0,5746 (13) | 0,5309 (12) | 4,50 (48) |
| H-C(7) | 0,4483 (20) | 0,5086 (14) | 0,6922 (12) | 4,59 (49) |
| H-C(8) | 0,5671 (20) | 0,4148 (12) | 0,7752 (12) | 4,53 (47) |
| H-C(9) | 0,7843 (23) | 0,3854 (15) | 0,7456 (14) | 5,39 (53) |
| H-C(10) | 0,8830 (21) | 0,4517 (13) | 0,6306 (12) | 4,37 (47) |
| H(1)-C(12) | 0,6966 (18) | 0,7054 (13) | 0,6107 (11) | 3,43 (41) |
| H(2)-C(12) | 0,7257 (20) | 0,7631 (15) | 0,5297 (13) | 4,62 (49) |
| H-C(15) | 0,8715 (18) | 0,7452 (12) | 0,6692 (12) | 3,80 (44) |
| H-C(16) | 1,0516 (25) | 0,7518 (14) | 0,7498 (16) | 6,48 (59) |
| H-C(17) | 1,2377 (21) | 0,6698 (13) | 0,7260 (13) | 5,41 (54) |
| H-C(18) | 1,2372 (24) | 0,5766 (17) | 0,6128 (15) | 6,72 (64) |
| H-C(19) | 1,0543 (22) | 0,5617 (14) | 0,5301 (13) | 4,69 (50) |

^{a)} Anisotrope Temperaturfaktoren (Tab. 2).

durch die Atome C(1), C(2), O(3) und N(4) gebildeten Ebene. Vergleichbare Konformationen in fünfgliedrigen Heterocyclen wurden z. B. für verschiedene 1,2-Oxazolidine beobachtet [5] [6]. Die Ebene des Phenylringes an C(1) steht nahezu senkrecht zu der durch C(1), C(2), O(3) und N(4) gebildeten Ebene. Die Nichtplanarität des sechsgliedrigen Diaza-Heterocyclus ist in Fig. 2 zu erkennen. Während C(6) und N(11) kaum aus der Ebene des kondensierten Benzolringes herausragen, liegt N(4) deutlich unter und C(5) über dieser Ebene. Die im Oxadiazolidin-Ring

Tabelle 2. *Anisotrope Temperaturfaktoren* ($B_{ij} \times 10^4$) *und Standardabweichungen*
 $T = \exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)]$

| Atom | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{12} | B_{13} | B_{23} |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C(1) | 61 (2) | 24 (1) | 27 (1) | - 5 (2) | 6 (2) | - 4 (1) |
| C(2) | 80 (2) | 32 (1) | 28 (1) | - 4 (2) | 6 (2) | 2 (1) |
| O(3) | 95 (1) | 45 (1) | 24 (1) | -18 (2) | - 3 (1) | 4 (1) |
| N(4) | 70 (1) | 36 (1) | 25 (1) | - 8 (2) | - 8 (2) | 3 (1) |
| C(5) | 65 (2) | 34 (1) | 32 (1) | 11 (2) | -14 (2) | 6 (1) |
| C(6) | 56 (2) | 37 (1) | 39 (1) | 5 (2) | - 7 (2) | 2 (2) |
| C(6a) | 56 (2) | 30 (1) | -31 (1) | -10 (2) | - 5 (2) | - 2 (1) |
| C(7) | 66 (2) | 44 (1) | 37 (1) | -18 (2) | 13 (2) | 2 (2) |
| C(8) | 95 (2) | 47 (1) | 31 (1) | -29 (2) | 10 (2) | 13 (2) |
| C(9) | 96 (2) | 39 (1) | 33 (1) | - 3 (2) | -12 (2) | 14 (1) |
| C(10) | 67 (2) | 34 (1) | 32 (1) | 5 (2) | - 8 (2) | 3 (1) |
| C(10a) | 59 (1) | 26 (1) | 25 (2) | - 7 (2) | - 3 (2) | - 4 (1) |
| N(11) | 57 (1) | 27 (1) | 24 (1) | - 4 (2) | - 5 (1) | - 4 (1) |
| C(12) | 66 (2) | 28 (1) | 34 (1) | 8 (2) | 1 (2) | 1 (1) |
| O(13) | 110 (1) | 48 (1) | 36 (1) | -33 (2) | 33 (2) | 9 (1) |
| C(14) | 57 (1) | 28 (1) | 26 (1) | -14 (2) | 10 (2) | - 2 (1) |
| C(15) | 80 (2) | 36 (1) | 31 (1) | -15 (2) | 9 (2) | -15 (1) |
| C(16) | 170 (2) | 52 (1) | 35 (1) | -35 (3) | -18 (2) | -20 (2) |
| C(17) | 82 (2) | 60 (1) | 46 (1) | -28 (3) | -35 (2) | - 5 (2) |
| C(18) | 63 (2) | 53 (1) | 48 (1) | - 1 (2) | - 7 (2) | - 3 (2) |
| C(19) | 62 (2) | 38 (1) | 37 (1) | - 1 (2) | 8 (2) | -13 (1) |

beobachteten Bindungslängen stimmen recht gut mit Vergleichswerten aus der Literatur wie z. B. der Verbindungen **3** [6] und **4** [7] überein. Auffallend kurz (1,37 Å) ist die C(2), O(3)-Bindung, der aber im Gegensatz zu **4** keine Dehnung der exocyclischen C, O-Bindung gegenübersteht. Im 3-(4-Bromphenyl)sydnon, einem Vertreter der mesoionischen 1,2,3-Oxadiazole, wurde für die entsprechende

Tabelle 3. *Bindungslängen* (Å) (Standardabweichungen $\times 1000$)

| Atome | Länge | Atome | Länge |
|------------|-----------|--------------|-----------|
| C(1)-C(2) | 1,521 (2) | C(6a)-C(10a) | 1,397 (2) |
| C(1)-N(11) | 1,506 (2) | C(7)-C(8) | 1,375 (2) |
| C(1)-C(12) | 1,546 (2) | C(8)-C(9) | 1,389 (2) |
| C(1)-C(14) | 1,499 (2) | C(9)-C(10) | 1,383 (2) |
| C(2)-O(3) | 1,368 (2) | C(10)-C(10a) | 1,386 (2) |
| C(2)-O(13) | 1,193 (2) | C(10a)-N(11) | 1,445 (2) |
| O(3)-N(4) | 1,471 (1) | C(14)-C(15) | 1,389 (2) |
| N(4)-C(5) | 1,503 (2) | C(15)-C(16) | 1,389 (2) |
| N(4)-N(11) | 1,461 (2) | C(16)-C(17) | 1,375 (3) |
| C(5)-C(6) | 1,514 (2) | C(17)-C(18) | 1,379 (3) |
| C(5)-C(12) | 1,541 (2) | C(18)-C(19) | 1,381 (2) |
| C(6)-C(6a) | 1,510 (2) | C(19)-C(14) | 1,394 (2) |
| C(6a)-C(7) | 1,390 (2) | | |

endocyclische C, O-Bindung eine Länge von 1,41 Å, für die exocyclische 1,20 Å gefunden [8]. Schliesslich ist der Wert von 1,50 Å für die Bindung C(1),C(14) von 2 auffallend klein für eine Einfachbindung (vgl. dazu z. B. [9]).

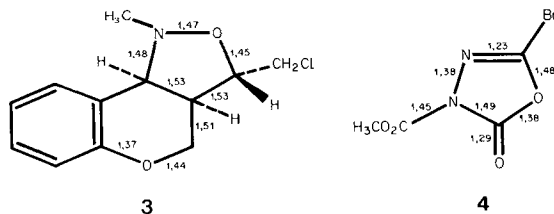


Tabelle 4. Bindungswinkel (Grad)

| Atome | Winkel | Atome | Winkel |
|-------------------|--------|--------------------|--------|
| C(2)-C(1)-N(11) | 95,6 | C(6a)-C(7)-C(8) | 121,0 |
| C(2)-C(1)-C(12) | 103,7 | C(7)-C(8)-C(9) | 120,3 |
| C(2)-C(1)-C(14) | 115,4 | C(8)-C(9)-C(10) | 119,7 |
| N(11)-C(1)-C(12) | 103,9 | C(9)-C(10)-C(10a) | 119,9 |
| N(11)-C(1)-C(14) | 115,1 | C(10)-C(10a)-C(6a) | 121,1 |
| C(12)-C(1)-C(14) | 119,7 | C(10)-C(10a)-N(11) | 117,8 |
| C(1)-C(2)-O(3) | 106,1 | C(6a)-C(10a)-N(11) | 121,0 |
| C(1)-C(2)-O(13) | 131,8 | C(10a)-N(11)-C(1) | 116,4 |
| O(3)-C(2)-O(13) | 122,0 | C(10a)-N(11)-N(4) | 108,3 |
| C(2)-O(3)-N(4) | 107,2 | C(1)-N(11)-N(4) | 97,1 |
| O(3)-N(4)-C(5) | 105,1 | C(1)-C(12)-C(5) | 100,4 |
| O(3)-N(4)-N(11) | 98,8 | C(1)-C(14)-C(15) | 121,8 |
| C(5)-N(4)-N(11) | 102,9 | C(1)-C(14)-C(19) | 118,8 |
| N(4)-C(5)-C(6) | 104,3 | C(14)-C(15)-C(16) | 120,7 |
| N(4)-C(5)-C(12) | 104,9 | C(15)-C(16)-C(17) | 119,2 |
| C(6)-C(5)-C(12) | 112,4 | C(16)-C(17)-C(18) | 120,1 |
| C(5)-C(6)-C(6a) | 109,5 | C(17)-C(18)-C(19) | 120,1 |
| C(6)-C(6a)-C(7) | 121,9 | C(18)-C(19)-C(14) | 120,5 |
| C(6)-C(6a)-C(10a) | 120,1 | C(19)-C(14)-C(15) | 119,4 |
| C(7)-C(6a)-C(10a) | 118,0 | | |

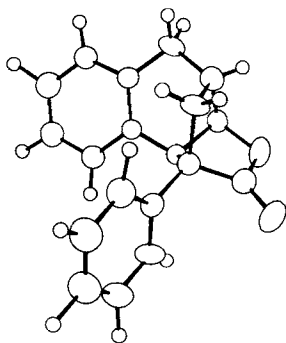


Fig. 2. ORTEP-Darstellung der Molekel 2

Wie aus *Tabelle 4* hervorgeht, weichen eine ganze Reihe von Bindungswinkeln vom Idealwert der Modellvorstellung erheblich ab. Besonders krass ist diese Abweichung für das sp^2 -hybridisierte C(2), dessen drei Bindungswinkel 106,1, 131,8 und 122,0° betragen. Auch alle übrigen endocyclischen Winkel des 1,2,3-Oxadiazolidin-5-ons sind deutlich kleiner als die «Sollwerte» (*Fig. 3*).

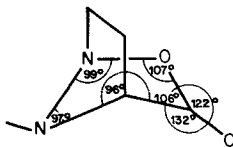


Fig. 3. Winkel des 1,2,3-Oxadiazolidin-5-on-Ringes in **2**

Die vorliegende Kristallstrukturanalyse bestätigt somit, dass es sich beim Produkt **2** um ein überbrücktes 1,2,3-Oxadiazolidin-5-on-Derivat handelt, einen unseres Wissens bisher nicht beschriebenen Heterocyclus. Die z. T. erheblichen Abweichungen der Bindungswinkel von den Idealwerten bestätigen die aus Molekelmodellen ersichtliche Ringspannung in **2**. Diese kann auch die erwähnte Instabilität der überbrückten 1,2,3-Oxadiazolidin-5-one erklären, welche als Primärprodukte der intermolekularen Cycloaddition von Olefinen an Sydnone formuliert werden und die unter den Herstellungsbedingungen bei *ca.* 170° CO₂ abspalten.

Wir danken Herrn Dr. *K. Fleischmann, Enraf-Nonius, Delft (NL)*, für seine Hilfe bei der Strukturermittlung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Meier, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 60, 1087 (1977).*
- [2] *R. Huisgen & H. Gotthardt, Chem. Ber. 101, 1059 (1968).*
- [3] *H. Gotthardt & R. Huisgen, Chem. Ber. 101, 552 (1968); R. Huisgen & H. Gotthardt, ibid. 101, 839 (1968); vgl. auch M. Ohta & H. Kato in 'Nonbenzenoid Aromatics', Ed. J.P. Snyder, Academic Press, New York 1969, S.117; W.D. Ollis & C.A. Ramsden, Adv. heterocycl. Chemistry 19, 1 (1976).*
- [4] *G. Germain, P. Main & M.M. Woolfson, Acta crystallogr. A 27, 368 (1971).*
- [5] *M. Dobler, J.D. Dunitz & D.M. Hawley, Helv. 52, 1831 (1969).*
- [6] *W. Oppolzer & H.P. Weber, Tetrahedron Letters 1970, 1121.*
- [7] *D. Seyferth, H.-M. Shih & M.D. La Prade, Chem. Commun. 1972, 1036.*
- [8] *H. Bärnighausen, F. Jellinek, J. Munnik & A. Vos, Acta crystallogr. 16, 471 (1963); vgl. auch W.E. Thiessen & H. Hope, J. Amer. chem. Soc. 89, 5977 (1967).*
- [9] *N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid & W.E. Oberhäsli, Helv. 59, 2149 (1976).*