

Die Struktur des Reaktionsproduktes von 2-Hydroximino-3-oxo-5-phenyl-4-pentennitril mit Cyanessigsäureethylester

Gottfried Heinisch^{a,*}, Wolfgang Holzer^a und Horst Völlenkne^b

^a Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

^b Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 3. April 1986. Angenommen 18. April 1986)

The Structure of the Product Obtained by the Reaction of 2-Hydroximino-3-oxo-5-phenyl-4-pentenenitrile with Ethylcyanoacetate

Structural proof of the title compound based on X-ray analysis is given, ¹³C-NMR data are provided.

[*Keywords: Ethyl-(Z)-2-cyano-2-(4-oxo-2-phenyl-2-pyrrolin-5-ylidene)acetate; X-Ray analysis; ¹³C-NMR*]

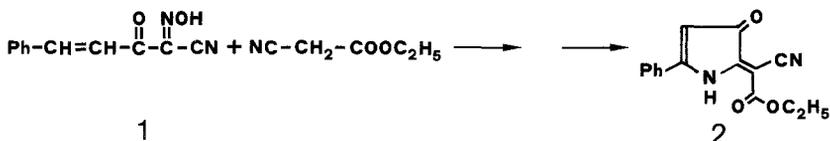
Veranlaßt durch eine kürzlich erfolgte Publikation [1] berichten wir in Ergänzung früherer Studien an 4,5-ungesättigten 3-Oxoalkannitrilen [2, 3] über die Struktur eines ungewöhnlichen Reaktionsprodukts der Elementarzusammensetzung C₁₅H₁₂N₂O₃, das man bei der Umsetzung von 2-Hydroximino-3-oxo-5-phenyl-4-pentennitril (**1**) mit Cyanessigsäureethylester in ethanolischer Lösung unter Piperidinkatalyse erhält*.

Die in Lit. [1] mitgeteilten Daten sind für eine eindeutige Zuordnung der postulierten Struktur **2** keineswegs ausreichend: Sie erlauben weder einen zweifelsfreien Beweis für das Vorliegen eines Pyrrolinsystems noch gestatten sie die Festlegung der wiedergegebenen Konfiguration**.

* Die diesbezüglich in Lit. [1] wiedergegebenen experimentellen Arbeiten wurden im Rahmen eines Forschungsaufenthalts von G. Nawwar am Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Wien (November 1983 bis August 1984) in Zusammenarbeit mit G. H. und W. H. durchgeführt. Die Publikation dieser Daten durch G. Nawwar et al. erfolgte ohne Wissen der Letztgenannten.

** Ebenso willkürlich erscheint die in Lit. [1] getroffene Konfigurationszuordnung von **1**. Zusätzlich ist darauf zu verweisen, daß die Annahmen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus, der der Bildung von **2** aus **1** zugrunde liegen soll, keineswegs konsistent sind.

Schema 1



Ein eindeutiger Beweis für das Vorliegen von (*Z*)-2-Cyano-2-(4-oxo-2-phenyl-2-pyrrolin-5-yliden)essigsäureethylester wird hier anhand von Röntgenstrukturanalysen erbracht. Die erhobenen ^{13}C -NMR Daten stehen ebenso wie das UV/Vis-Spektrum im völligen Einklang mit den Erwartungen.

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop (Reichert), nicht korrigiert. ^{13}C -NMR-Spektrum (δ -Werte gegen *TMS* als inneren Standard): Bruker WM 250 (62.9 MHz). UV/Vis-Spektrum (Methanol): Beckman-25 Spectrophotometer. Elementaranalyse: Dr. J. Zak, Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien.

(Z)-2-Cyano-2-(4-oxo-2-phenyl-2-pyrrolin-5-yliden)essigsäureethylester (2)

Ein Gemisch aus 200 mg (1 mmol) **1** und 124 mg (1.1 mmol) Cyanessigsäureethylester in 7 ml absol. Ethanol wird in Anwesenheit von einem Tropfen Piperidin 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das beim langsamen Erkalten spontan kristallisierende dunkelrote Produkt wird nach Waschen mit Ethanol und Petrolether gefolgt von Kristallisation aus Ethanol analysenrein erhalten. Ausbeute: 100 mg (37%), Schmp. 190—192 °C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (268.27). Ber. C 67.16 H 4.51 N 10.44.
Gef. C 67.22 H 4.66 N 10.64.

^{13}C -NMR (*DMSO*- d_6): 13.8 (CH_3), 62.2 (CH_2), 98.8 (Pyrrolin-C-3), 113.5 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 127.2 (C-1' des Phenyl), 127.5 (C-2', C-6' des Phenyl), 129.0 (C-3', C-5' des Phenyl), 133.3 (C-4' des Phenyl), 148.8 (Pyrrolin-C-5), 163.4 (Pyrrolin-C-4 oder Ester-C=O), 167.2 (Ester-C=O oder Pyrrolin-C-4) ppm.

UV/Vis: λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 254 nm (3.97), 341 nm (4.33), 456 nm (3.49).

Der zur Röntgenstrukturaufklärung eingesetzte Einkristall wurde durch langsame Kristallisation aus Ethylacetat erhalten.

Röntgenstrukturanalyse von 2

Ein prismatischer Einkristall mit den Abmessungen $0.12 \times 0.22 \times 0.70$ mm wurde zur Strukturermittlung auf einem Vierkreisdiffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ Strahlung vermessen (PW 1100 mit Graphitmonochromator). Für die monokline Elementarzelle wurden folgende kristallographische Daten erhalten: *a*

= 12.177 (3), $b = 15.205 (3)$ und $c = 7.215 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 102.66 (1)^\circ$; Raumgruppe $P 2_1/n$ Nr. 14; $Z = 4$ und $D_x = 1.367 \text{ gcm}^{-3}$. Die Reflexintensitäten wurden mit $\omega/2\theta$ Scans im Bereich bis $\omega = 26^\circ$ gesammelt. Von den 2 566 unabhängigen, nicht ausgelöschten Reflexen wiesen 1 703 Intensitäten $\geq 2\sigma(I)$ auf. Ein Lösungsverfahren mit direkten Methoden (MULTAN 78 [4]) lieferte 22 mögliche Atompositionen, von denen sich 3 im Laufe der Verfeinerung als falsch herausstellten. Die Lage des noch fehlenden 20. schweren Atoms ergab sich problemlos aus einer *Fouriersynthese*.

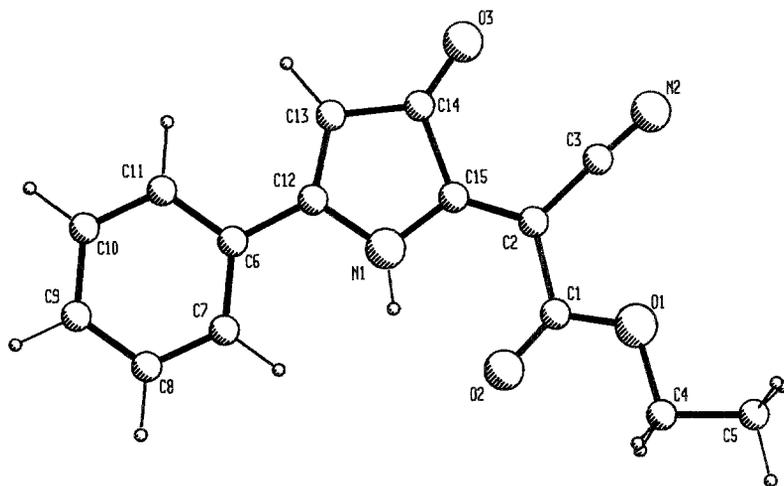


Abb. 1. Projektion von 2 auf die Pyrroleebene

Die Verfeinerung der Struktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate (SHELX 76 [5]), wobei die Wasserstoffatome auf geometrisch ermittelten Lagen eingesetzt wurden (C—H Abstand 1.08 Å). Mit Ausnahme der NH und CH₃-Wasserstoffatome wurden die Wasserstofflagen zusammen mit den bindenden Kohlenstoffatomen variiert. Der NH-Wasserstoff wurde normal mit drei Lageparametern verfeinert, die Methylgruppe besaß die Möglichkeit der freien Rotation als starre Gruppe. Für C, N und O wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingesetzt, für H isotrope, die zusätzlich in drei Gruppen zusammengefaßt wurden [Phenyl, Pyrrolin und aliphatisch mit $U = 0.067 (3)$, $0.058 (7)$ und $0.111 (5)$]. Die Verfeinerung mit allen 2 566 unabhängigen Reflexen führte auf die in Tabelle 1 angeführten Parameter und die R -Werte: $R = 0.0857$ und $R_w = 0.0698$ mit $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0003 \cdot F^2)$.

Aus den in Tabelle 2 angeführten Abständen ist die ausgeprägte Konjugation des gesamten Systems leicht erkennbar. Der kurze Abstand von 2.70 Å zwischen N1 und O2 läßt auf eine Brückenbindung des NH-Wasserstoffatoms schließen. Auch die Ablenkung der Wasserstofflage aus der idealen symmetrischen Position in Richtung auf das Sauerstoffatom deutet auf diese Brückenbindung hin [C12—N1—H1 $131 (1)^\circ$ und C15—N1—H1 $118 (1)^\circ$].

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Temperaturparameter von **2** mit Standardabweichungen der letzten Stelle in Klammern. Raumgruppe $P2_1/n$ Nr. 14; U in \AA^2

Atom	x	y	z	U_{iso}^*	Atom	x	y	z
C1	0,6789(2)	-0,0813(2)	0,4552(3)	0,042	C4			
C2	0,6948(2)	0,0151(1)	0,4488(3)	0,039	H41	0,620	-0,234	0,284
C3	0,6052(2)	0,0685(2)	0,3458(4)	0,042	H42	0,566	-0,226	0,491
C4	0,5595(2)	-0,2010(2)	0,3488(4)	0,056	C5			
C5	0,4431(2)	-0,2149(2)	0,2323(5)	0,070	H51	0,431	-0,285	0,235
C6	0,0801(2)	0,0402(1)	-0,1799(3)	0,039	H52	0,437	-0,194	0,088
C7	0,1030(2)	-0,0486(1)	-0,1407(3)	0,043	H53	0,379	-0,182	0,290
C8	0,2066(2)	-0,0743(2)	-0,0331(3)	0,049	C7			
C9	0,2888(2)	-0,0122(2)	0,0375(3)	0,049	H7	0,040	-0,098	-0,195
C10	0,2658(2)	0,0760(2)	0,0009(3)	0,052	C8			
C11	0,1628(2)	0,1024(2)	-0,1070(3)	0,048	H8	0,224	-0,143	-0,004
C12	-0,0268(2)	0,0701(1)	-0,2956(3)	0,040	C9			
C13	-0,0592(2)	0,1524(2)	-0,3539(4)	0,048	H9	0,370	-0,033	0,120
C14	-0,1732(2)	0,1487(1)	-0,4655(4)	0,048	C10			
C15	-0,2061(2)	0,0516(1)	-0,4656(3)	0,040	H10	0,329	0,125	0,057
N1	-0,1135(1)	0,0100(1)	-0,3640(3)	0,039	C11			
N2	0,5315(2)	0,1088(2)	0,2633(3)	0,064	H11	0,146	0,172	-0,135
O1	0,5796(1)	-0,1063(1)	0,3545(2)	0,047	C13			
O2	0,7505(1)	-0,1305(1)	0,5407(3)	0,055	H13	-0,008	0,211	-0,322
O3	-0,2347(1)	0,2061(1)	-0,5484(3)	0,067	N1			
					H1	-0,117(2)	-0,052(2)	-0,347(3)

* Aus anisotropen Parametern berechnet

Tabelle 2. Interatomare Abstände für **2** in \AA

C1—C2	1.480(3)	C7—C8	1.385(3)
C1—O1	1.322(2)	C8—C9	1.389(3)
C1—O2	1.211(3)	C9—C10	1.384(4)
C2—C3	1.431(3)	C10—C11	1.383(3)
C2—C15	1.349(3)	C12—C13	1.352(3)
C3—N2	1.140(3)	C12—N1	1.401(3)
C4—C5	1.496(4)	C13—C14	1.446(3)
C4—O1	1.459(3)	C14—C15	1.529(3)
C6—C7	1.395(3)	C14—O3	1.218(3)
C6—C11	1.398(3)	C15—N1	1.359(3)
C6—C12	1.457(3)	N1—H1	0.95(3)
N1...O2	2.698(3)		

Literatur

- [1] *Nawwar GAM, Osman SA, El-Bayouki KAM, Elgemeie GEH, Elnagdi MH* (1985) *Heterocycles* 23: 2983
- [2] *Heinisch G, Holzer W, Nawwar GAM* (1986) *J Heterocyclic Chem* 23: 93
- [3] *Heinisch G, Holzer W, Nawwar GAM* (1986) *Monatsh Chem* 117: 247
- [4] *Main P* (1978) MULTAN 78, a system of computer programmes for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data. University of York, England
- [5] *Sheldrick G* (1976) SHELX 76, program for crystal structure determination. University of Cambridge, England