

Hans Jörg Lindner

Die Kristallstruktur von 6-Dimethylamino-5-aza-azulen

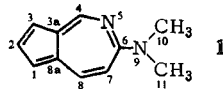
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
(Eingegangen am 30. Januar 1969)



Die Struktur von 6-Dimethylamino-5-aza-azulen wurde röntgenographisch bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 11.89 \text{ \AA}$, $b = 6.01 \text{ \AA}$, $c = 13.15 \text{ \AA}$, $\beta = 92.9^\circ$; $Z = 4$. Die Struktur wurde durch symbolische Addition aufgeklärt und durch LSQ-Rechnungen verfeinert.



Hafner und Mitarbb.¹⁾ beschrieben die Darstellung einer Reihe von bicyclischen Azulenen mit Heteroatomen im Siebenring und deren chemische Eigenschaften. Um weitere Informationen über diese Verbindungen zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse des von Müller-Westerhoff²⁾ und Hafner¹⁾ hergestellten 6-Dimethylamino-5-aza-azulens $C_{11}H_{12}N_2$ (**1**) durchgeführt.



Die Untersuchung sollte über die Molekülgeometrie die auf Grund quantenchemischer Rechnungen gegebene Beschreibung des Systems bestätigen oder ergänzen.

Experimentelles

Die Verbindung kristallisiert aus Petroläther ($40 - 60^\circ$) in orangeroten, monoklinen Nadeln.

Kristalldaten: Gitterkonstanten: $a = 11.89 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $b = 6.01 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 13.15 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $\beta = 92.9 \pm 0.1^\circ$, $V_{Ez} = 939.2 \text{ \AA}^3$, $\rho_{exp} = 1.22 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{rönt} = 1.216 \text{ g/cm}^3$, $Z = 4$. Raumgruppe: $P2_1/n$.

Intensitätsmessung: Die Intensitäten von 1459 Reflexen der Schichten $h0l$ bis $h4l$ wurden mit monochromatisierter $CuK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) mit einem halbautomatischen Weissenberg-Diffraktometer gemessen. Aus den Intensitäten wurden die Beträge der Struktur-faktoren berechnet (Programm von Paulus²⁾).

Strukturanalyse

Die Aufklärung der Struktur erfolgte nach der von Karle und Karle³⁾ beschriebenen symbolischen Additionsmethode. Von den 122 Reflexen mit $E > 1.5$ wurden die

¹⁾ K. Hafner und M. Kreuder, *Angew. Chem.* **73**, 657 (1961); U. Müller-Westerhoff und K. Hafner, *Tetrahedron Letters* [London] **44**, 4341 (1967); W. Jäkel, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1967.

²⁾ H. Paulus, Dissertat., Technische Hochschule Darmstadt 1966.

³⁾ J. Karle und I. L. Karle, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **21**, 849 (1966); **21**, 860 (1966).

Vorzeichen von 58 durch symbolische Addition bestimmt. Die Ermittlung weiterer Vorzeichen erfolgte mit Hilfe der Tangensformel,

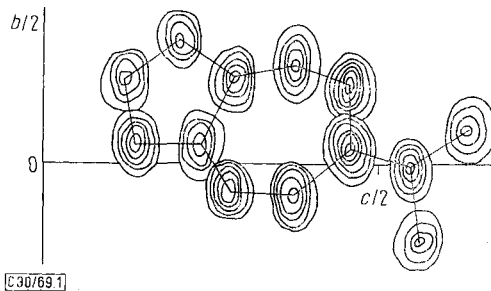
$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\sum |E_k| |E_{h-k}| \sin(\varphi_k + \varphi_{h-k})}{\sum |E_k| |E_{h-k}| \cos(\varphi_k + \varphi_{h-k})}$$

wobei wegen der Zentrosymmetrie der Struktur nur die Phasenwinkel 0 und π , den Vorzeichen + und – entsprechend, auftraten. Alle Vorzeichen der 204 Reflexe mit $E > 1.2$ konnten so erhalten werden.

Aus der Fourier-Synthese mit den E -Werten waren die Atomparameter des Moleküls bestimmbar. Das Molekülmodell führte zu einem R -Faktor von 0.24.

Die Verfeinerung durch LSQ-Rechnungen⁴⁾ und Differenz-Fourier-Synthesen mit isotropen Temperaturfaktoren lieferte nach Berücksichtigung der Wasserstoffatome einen R -Faktor von 0.116. Durch anisotrope Verfeinerung, bei der die Wasserstoffatome die Temperaturfaktoren der zugehörigen Kohlenstoffatome erhielten, konnte der R -Faktor auf 0.079 gesenkt werden. Zehn Reflexe mit hohen Intensitäten zeigten deutlich Extinktion. Für diese Reflexe wurde eine Extinktionskorrektur nach *Pinnock, Taylor* und *Lipson*⁵⁾ vorgenommen. Durch nochmaliges Variieren der Parameter konnte danach ein R -Faktor von 0.064 erreicht werden. Für alle Rechnungen wurden die in den Internationalen Tabellen⁶⁾ angegebenen Atomformfaktoren verwendet.

Das Molekülbild aus der E -Wert-Fourier-Synthese ist in Abbild. 1, die Elektronendichte des Moleküls in Abbild. 2 dargestellt. Abbild. 3 zeigt die in der Differenz-Fourier-Synthese auftretenden Elektronendichten im Bereich der Wasserstoffatome. Alle drei Abbildungen stellen das Molekül in der Projektion yz dar. Bedingt durch das bei der Intensitätsmessung verwendete Weissenberg-Verfahren ist die Auflösung der Fourier-Synthesen in Richtung der Drehachse b schwächer als in den anderen Richtungen. Dieser Effekt ist in der E -Wert-Fourier-Synthese besonders deutlich sichtbar. Die Wasserstofflagen der beiden Methylgruppen sind nur schlecht aufgelöst, während die der an das Azulensystem gebundenen Wasserstoffatome gut abgebildet sind. Tab. 1 faßt die gefundenen Atomparameter zusammen.



Abbild. 1. Molekülbild nach der E -Wert-Fourier-Synthese

⁴⁾ W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, Orfls, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM-305, 1962.

Tab. 1 Atomparameter. Die Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben

Atom	x	y	z	Beta 11	Beta 22	Beta 33	Beta 12	Beta 13	Beta 23
C(1)	0.4571 (2)	0.0675 (4)	0.1351 (2)	0.0089 (2)	0.0382 (12)	0.0047 (2)	0.0001 (4)	0.0006 (2)	-0.0028 (3)
C(2)	0.5168 (2)	0.2665 (4)	0.1218 (2)	0.0102 (2)	0.0410 (12)	0.0054 (2)	-0.0030 (4)	0.0019 (2)	-0.0009 (4)
C(3)	0.5161 (2)	0.3944 (4)	0.2104 (2)	0.0092 (2)	0.0329 (11)	0.0059 (2)	-0.0034 (4)	0.0013 (2)	-0.0008 (3)
C(3a)	0.4561 (2)	0.2708 (4)	0.2823 (2)	0.0063 (2)	0.0226 (10)	0.0055 (2)	-0.0003 (3)	0.0004 (1)	-0.0012 (3)
C(4)	0.4387 (2)	0.3417 (4)	0.3811 (2)	0.0075 (2)	0.0253 (10)	0.0056 (2)	-0.0010 (3)	0.0008 (2)	-0.0014 (3)
N(5)	0.3898 (2)	0.2440 (3)	0.4584 (2)	0.0083 (2)	0.0241 (8)	0.0051 (1)	-0.0020 (3)	0.0012 (1)	-0.0015 (3)
C(6)	0.3389 (2)	0.0438 (4)	0.4576 (2)	0.0058 (2)	0.0260 (10)	0.0049 (2)	0.0007 (3)	0.0004 (1)	-0.0007 (3)
C(7)	0.3130 (2)	-0.1038 (4)	0.3739 (2)	0.0079 (2)	0.0276 (10)	0.0055 (2)	0.0031 (4)	0.0003 (2)	0.0014 (3)
C(8)	0.3494 (2)	-0.0948 (4)	0.2768 (2)	0.0073 (2)	0.0252 (10)	0.0057 (2)	0.0004 (4)	-0.0003 (2)	0.0024 (3)
C(8a)	0.4176 (2)	0.0669 (4)	0.2335 (2)	0.0062 (2)	0.0227 (10)	0.0048 (2)	0.0009 (3)	0.0001 (1)	-0.0013 (3)
N(9)	0.3064 (2)	-0.0214 (3)	0.5504 (2)	0.0077 (2)	0.0271 (8)	0.0051 (1)	-0.0022 (3)	0.0008 (1)	-0.0005 (3)
C(10)	0.2532 (2)	-0.2355 (5)	0.5686 (2)	0.0121 (3)	0.0366 (13)	0.0064 (2)	-0.0031 (5)	0.0012 (2)	0.0016 (4)
C(11)	0.3261 (3)	0.1200 (5)	0.6397 (3)	0.0089 (2)	0.0447 (12)	0.0048 (2)	-0.0003 (4)	0.0003 (2)	0.0021 (4)
H(1)	0.444 (2)	-0.040 (4)	0.086 (2)						
H(2)	0.552 (2)	0.315 (4)	0.057 (2)						
H(3)	0.547 (2)	0.551 (4)	0.219 (2)						
H(4)	0.468 (2)	0.501 (4)	0.399 (2)						
H(7)	0.264 (2)	-0.231 (4)	0.389 (2)						
H(8)	0.322 (2)	-0.229 (4)	0.232 (2)						
H(10A)	0.174 (2)	-0.235 (4)	0.538 (2)						
H(10B)	0.257 (2)	-0.251 (4)	0.645 (2)						
H(10C)	0.292 (2)	-0.358 (5)	0.541 (2)						
H(11A)	0.270 (2)	0.222 (4)	0.644 (4)						
H(11B)	0.334 (2)	0.024 (5)	0.703 (2)						
H(11C)	0.399 (2)	0.167 (5)	0.645 (2)						

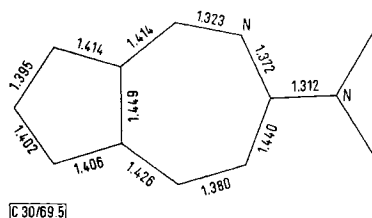
Tab. 2. Bindungslängen und -winkel. Die Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben

Bindungslängen in Å		Bindungswinkel in Grad	
C(1)–C(2)	1.406 (4)	C(2)–C(1)–C(8a)	108.2 (0.2)
C(1)–C(8a)	1.399 (4)	C(2)–C(1)–H(1)	125.4 (1.6)
C(1)–H(1)	0.92 (3)	C(8a)–C(1)–H(1)	126.3 (1.6)
C(2)–C(3)	1.396 (4)	C(1)–C(2)–C(3)	109.9 (0.2)
C(2)–H(2)	1.01 (3)	C(1)–C(2)–H(2)	125.4 (1.4)
C(3)–C(3a)	1.422 (4)	C(3)–C(2)–H(2)	124.7 (1.4)
C(3a)–C(4)	1.393 (4)	C(2)–C(3)–C(3a)	106.9 (0.2)
C(3a)–C(8a)	1.447 (4)	C(2)–C(3)–H(3)	125.6 (1.5)
C(4)–N(5)	1.332 (4)	C(3a)–C(3)–H(3)	127.3 (1.5)
C(4)–H(4)	1.04 (3)	C(3)–C(3a)–C(4)	124.3 (0.2)
N(5)–C(6)	1.347 (4)	C(3)–C(3a)–C(8a)	107.8 (0.3)
C(6)–C(7)	1.435 (4)	C(4)–C(3a)–C(8a)	127.9 (0.2)
C(6)–N(9)	1.356 (4)	C(3a)–C(4)–N(5)	131.9 (0.2)
C(7)–C(8)	1.370 (4)	C(3a)–C(4)–H(4)	115.5 (1.5)
C(7)–H(7)	0.99 (3)	N(5)–C(4)–H(4)	112.6 (1.5)
C(8)–C(8a)	1.404 (4)	C(4)–N(5)–C(6)	126.9 (0.3)
C(8)–H(8)	1.04 (3)	N(5)–C(6)–C(7)	129.6 (0.3)
N(9)–C(10)	1.459 (4)	N(5)–C(6)–N(9)	113.5 (0.2)
N(9)–C(11)	1.459 (5)	C(7)–C(6)–N(9)	116.9 (0.3)
C(10)–H(10A)	1.00 (3)	C(6)–C(7)–C(8)	128.7 (0.2)
C(10)–H(10B)	1.01 (3)	C(6)–C(7)–H(7)	115.4 (1.5)
C(10)–H(10C)	0.95 (3)	C(8)–C(7)–H(7)	115.9 (1.5)
C(11)–H(11A)	0.91 (3)	C(7)–C(8)–C(8a)	128.4 (0.2)
C(11)–H(11B)	1.02 (3)	C(7)–C(8)–H(8)	113.1 (1.5)
C(11)–H(11C)	0.92 (3)	C(8a)–C(8)–H(8)	118.5 (1.5)
		C(1)–C(8a)–C(3a)	107.1 (0.2)
		C(1)–C(8a)–C(8)	127.2 (0.2)
		C(3a)–C(8a)–C(8)	125.6 (0.3)
		C(6)–N(9)–C(10)	123.2 (0.2)
		C(6)–N(9)–C(11)	121.0 (0.2)
		C(10)–N(9)–C(11)	115.8 (0.3)
		N(9)–C(10)–H(10A)	109.6 (1.4)
		N(9)–C(10)–H(10B)	104.4 (1.4)
		N(9)–C(10)–H(10C)	113.1 (1.5)
		H(10A)–C(10)–H(10B)	113.5 (2.1)
		H(10A)–C(10)–H(10C)	108.0 (2.1)
		N(9)–C(11)–H(11A)	110.8 (1.6)
		N(9)–C(11)–H(11B)	109.6 (1.4)
		N(9)–C(11)–H(11C)	110.9 (1.7)
		H(11A)–C(11)–H(11B)	112.2 (2.2)
		H(11A)–C(11)–H(11C)	118.5 (2.2)
		H(11B)–C(11)–H(11C)	93.7 (2.1)

Abweichung von der Ebene. Die Dimethylaminogruppe ist planar und liegt in der Ebene des Azulensystems. In Abbild. 4 ist die gefundene Molekülgeometrie dargestellt. Abbild. 5 zeigt die berechneten Bindungslängen für das Molekül, die nach *Ali* und *Coulson*⁷⁾ aus den von *Hafner* und *Müller-Westerhoff*¹⁾ berechneten Bindungsordnungen abgeleitet sind. Im Fünfring ist die Übereinstimmung zwischen den

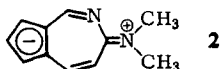
⁷⁾ *M. Asgar Ali* und *C. A. Coulson*, *Molecular Physics* **4**, 65 (1961).

beobachteten und berechneten Bindungslängen sehr gut. Im Siebenring gibt die Rechnung den Gang der Bindungslängen im wesentlichen richtig wieder. Deutliche Abweichungen treten jedoch im Bereich der Stickstoffatome auf. Die Messung zeigt



Abbild. 5. Aus berechneten Bindungsordnungen abgeleitete Bindungslängen

hier deutlich ausgeglichene Bindungslängen und vor allem einen größeren Bindungsabstand für die exocyclische C–N-Bindung. Die Rechnung gibt demnach der von Müller-Westerhoff und Hafner formulierten Resonanzstruktur **2** ein zu hohes Gewicht.



Die Argumente für die Beteiligung dieser Resonanzstruktur sind – wenn auch abgeschwächt – durch die Strukturanalyse bestätigt. Die Bindungen zwischen C(4) und N(5) und zwischen C(7) und C(8) sind mit 1,332 und 1,370 Å kürzer als in aromatischen Systemen. Die exocyclische C–N-Bindung ist mit 1,356 Å deutlich gegenüber einer C–N-Einfachbindungslänge von 1,47 Å verkürzt. C–N-Bindungslängen dieser Größe sind in einigen aromatischen Aminen gefunden worden, bei denen Resonanzstrukturen mit Imoniumgruppierung begünstigt sind, z. B. beim *p*-Nitro-

Tab. 3. Ebenengleichung

Ebenengleichung im Kristallraum:

$$9.950 x - 2.797 y + 2.237 z = 4.710$$

Abweichungen der Atomlagen von der Ebene in Å:

C(1)	–0.08	H(1)	–0.09
C(2)	–0.07	H(2)	–0.07
C(3)	0.01	H(3)	0.10
C(3a)	0.02		
C(4)	0.08	H(4)	0.17
N(5)	0.04		
C(6)	–0.01		
C(7)	0.10	H(7)	0.18
C(8)	0.08	H(8)	0.13
C(8a)	–0.04		
N(9)	–0.17		
C(10)	–0.30		
C(11)	–0.26		

anilin (C—N 1.371 Å)⁸⁾, beim *N,N*-Dimethyl-*p*-nitro-anilin (C—N 1.358 Å)⁹⁾, beim 2,5-Dichlor-anilin (C—N 1.407 Å)¹⁰⁾ und bei der 2-Amino-3-methyl-benzoessäure (C—N 1.37 Å)¹¹⁾.

Aus den intermolekularen Abständen — die kleinsten sind in Tab. 4 zusammengestellt — konnten keine Hinweise auf Wasserstoffbrückenbindungen entnommen werden.

Tab. 4. Kleinste intermolekulare Abstände. Symop = Symmetrieoperation, die Molekül 1 in Molekül 2 überführt

Atom 1	Atom 2	Abstand (Å)	Symop
C(4)	C(7)	3.65	$x, 1 + y, z$
C(8a)	C(7)	3.61	$1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$
C(11)	C(3a)	3.61	} $1 - x, \bar{y}, 1 - z$
N(9)	C(4)	3.67	
N(9)	N(5)	3.86	
N(5)	C(6)	3.78	
C(11)	C(8a)	3.58	
N(5)	H(10C)	2.89	
C(1)	H(7)	2.89	} $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$
C(8a)	H(7)	2.89	
H(4)	N(5)	2.90	
H(11A)	H(10B)	2.81	} $1/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$
H(11B)	H(10B)	2.68	
H(1)	H(10A)	2.79	$1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$
H(1)	H(1)	2.73	$1 - x, \bar{y}, \bar{z}$
H(11A)	H(2)	2.80	$x - 1/2, 1/2 - y, 1/2 + z$

Für die experimentellen Arbeiten standen die Anlagen des Eduard-Zintl-Institutes, Lehrstuhl für Strukturforschung, zur Verfügung. Die Rechnungen wurden an der IBM 7040 der Technischen Hochschule Darmstadt und der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. *K. Hafner* danke ich für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. *E. Wölfel* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ihre Unterstützung.

⁸⁾ *K. N. Trueblood, E. Goldish und J. Donohue, Acta crystallogr. [Copenhagen] 14, 1009 (1961).*

⁹⁾ *T. C. W. Mak und J. Trotter, Acta crystallogr. [Copenhagen] 18, 68 (1965).*

¹⁰⁾ *T. Sakurai, M. Sundaralingam und G. A. Jeffrey, Acta crystallogr. [Copenhagen] 16, 354 (1963).*

¹¹⁾ *G. M. Brown und R. E. Marsh, Acta crystallogr. [Copenhagen] 16, 191 (1963).*