

Hans Jörg Lindner

Die Kristallstruktur von 6-Dimethylamino-5,7-diaza-azulen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 13. Januar 1970)



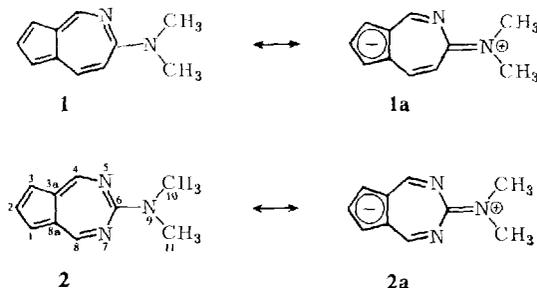
Die Struktur von 6-Dimethylamino-5,7-diaza-azulen (**2**) wurde röntgenographisch bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 6.03 \text{ \AA}$, $b = 8.79 \text{ \AA}$, $c = 17.00 \text{ \AA}$, $\beta = 92.4^\circ$; $Z = 4$. Durch symbolische Addition wurde die Struktur aufgeklärt und durch LSQ-Rechnungen verfeinert. Die Bindungslängen des fast ebenen Moleküls werden mit den nach der SCF-Methode berechneten verglichen.

Crystal and Molecular Structure of 6-Dimethylamino-5,7-diazaazulene

The structure of 6-dimethylamino-5,7-diazaazulene (**2**) has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/n$ with a unit cell of the dimensions $a = 6.03 \text{ \AA}$, $b = 8.79 \text{ \AA}$, $c = 17.00 \text{ \AA}$, $\beta = 92.4^\circ$; $Z = 4$. The structure was determined by symbolic addition method and refined by LSQ-calculations. The bond lengths of the nearly planar molecule are compared with those computed by the SCF method.



Im Anschluß an die Strukturaufklärung des 6-Dimethylamino-5-aza-azulens (**1**)¹⁾ ist das von Müller-Westerhoff und Hafner²⁾ hergestellte 6-Dimethylamino-5,7-diaza-azulen (**2**) röntgenographisch untersucht worden, um auch hier durch die Molekül-



geometrie Informationen über die Bindungsverhältnisse zu erhalten. Die durch quantenchemische Rechnungen gegebenen Vorhersagen sollten wie bei **1** durch das Experiment geprüft werden.

Experimentelles

6-Dimethylamino-5,7-diaza-azulen (**2**) kristallisiert aus Petroläther (40–60°) in gelben monoklinen Nadeln, Schmp. 103°.

¹⁾ H. J. Lindner, Chem. Ber. **102**, 2464 (1969).

²⁾ U. Müller-Westerhoff und K. Hafner, Tetrahedron Letters [London] **44**, 4341 (1967).

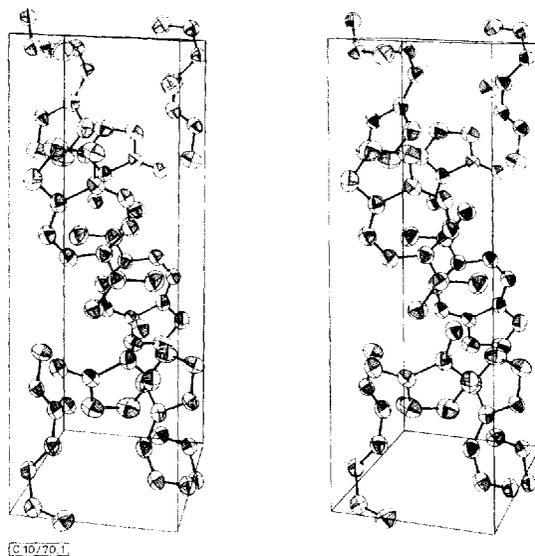
Kristalldaten: Gitterkonstanten: $a = 6.03 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $b = 8.79 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 17.00 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $\beta = 92.4 \pm 0.1^\circ$; $V_{\text{Ez}} = 900.3 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{exp}} = 1.28 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{rönt}} = 1.278 \text{ g/cm}^3$, $Z = 4$. Raumgruppe: $P2_1/n (C_{2h}^5)$.

Intensitätsmessung: Die Intensitäten von 1399 Reflexen der Schichten 0kl bis 4kl wurden mit einem halbautomatischen Weissenberg-Diffraktometer mit monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) gemessen. Aus den Intensitäten wurden die Beträge der Struktur-faktoren berechnet (Programm von Paulus³⁾).

Strukturanalyse

Die Aufklärung der Struktur erfolgte nach der symbolischen Additionsmethode von Karle und Karle^{1,4)}. Die Vorzeichen der 158 Reflexe mit E -Werten ≥ 1.5 wurden bestimmt. Die E -Wert-Fourier-Synthese lieferte die Positionen aller Kohlenstoff- und Stickstoffatome.

Verfeinerung: Die durch LSQ-Rechnungen⁵⁾ und Differenz-Fourier-Synthesen vorgenommene Verfeinerung führte nach Berücksichtigung der Wasserstoffatome und mit anisotropen Temperaturfaktoren zu einem R -Faktor von 0.082. Dabei erhielten die Wasserstoffatome die Temperaturfaktoren der zugehörigen Kohlenstoff-



Abbild. 1. Inhalt der Elementarzelle

atome. Für die 12 Reflexe mit den höchsten Intensitäten mußte eine Extinktionskorrektur⁶⁾ durchgeführt werden. Für alle Rechnungen wurden die in den Internationalen Tabellen⁷⁾ angegebenen Atomformfaktoren verwendet. Die gefundenen

³⁾ H. Paulus, Dissertat., Technische Hochschule Darmstadt 1966.

⁴⁾ J. Karle und I. L. Karle, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 849 (1966); **21**, 860 (1966).

⁵⁾ W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM-305 (1962).

⁶⁾ P. R. Pinnock, C. A. Taylor und H. Lipson, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 173 (1956).

⁷⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, 1962, Vol. III, S. 201, Kynoch Press, Birmingham.

Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Abbild. 1 zeigt den Inhalt der Elementarzelle stereographisch gezeichnet mit dem Programm ORTEP⁸⁾.

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

I.a) Atomkoordinaten

Atom	x	y	z
C (1)	0.8284 (6)	−0.0798 (4)	0.2934 (2)
C (2)	0.6878 (6)	−0.1017 (4)	0.2262 (2)
C (3)	0.4916 (6)	−0.0217 (4)	0.2338 (2)
C (3a)	0.5012 (5)	0.0514 (3)	0.3068 (2)
C (4)	0.3452 (5)	0.1464 (4)	0.3364 (2)
N (5)	0.3361 (4)	0.2198 (3)	0.4041 (2)
C (6)	0.4938 (5)	0.2146 (4)	0.4636 (2)
N (7)	0.6971 (4)	0.1515 (3)	0.4709 (2)
C (8)	0.7942 (5)	0.0642 (4)	0.4181 (2)
C (8a)	0.7116 (5)	0.0135 (4)	0.3452 (2)
N (9)	0.4350 (4)	0.2949 (3)	0.5275 (2)
C (10)	0.2188 (6)	0.3658 (4)	0.5325 (2)
C (11)	0.5868 (6)	0.3098 (4)	0.5970 (2)
H (1)	0.969 (5)	−0.136 (4)	0.311 (2)
H (2)	0.709 (6)	−0.164 (4)	0.182 (2)
H (3)	0.370 (6)	−0.016 (4)	0.197 (2)
H (4)	0.195 (5)	0.163 (4)	0.304 (2)
H (8)	0.953 (5)	0.018 (4)	0.436 (2)
H (10A)	0.171 (6)	0.410 (4)	0.480 (2)
H (10B)	0.221 (6)	0.414 (5)	0.574 (2)
H (10C)	0.105 (6)	0.294 (5)	0.531 (2)
H (11A)	0.624 (6)	0.408 (4)	0.596 (2)
H (11B)	0.468 (6)	0.322 (4)	0.634 (2)
H (11C)	0.668 (6)	0.225 (5)	0.609 (2)

I. b) Temperaturfaktoren in der Form $T = \exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl))$

Atom	Beta 11	Beta 22	Beta 33	Beta 12	Beta 13	Beta 23
C (1)	0.0242 (14)	0.0128 (5)	0.0044 (2)	0.0008 (7)	0.0008 (4)	0.0002 (2)
C (2)	0.0429 (17)	0.0130 (5)	0.0036 (2)	0.0035 (8)	0.0003 (4)	−0.0008 (2)
C (3)	0.0375 (15)	0.0120 (5)	0.0032 (2)	0.0011 (7)	−0.0015 (3)	−0.0001 (2)
C (3a)	0.0228 (13)	0.0096 (4)	0.0028 (1)	−0.0012 (6)	−0.0014 (3)	0.0006 (2)
C (4)	0.0208 (13)	0.0142 (5)	0.0033 (2)	0.0006 (6)	−0.0014 (3)	0.0001 (2)
N (5)	0.0232 (11)	0.0158 (5)	0.0035 (1)	0.0027 (5)	−0.0015 (3)	−0.0009 (2)
C (6)	0.0211 (13)	0.0115 (5)	0.0031 (1)	0.0014 (6)	−0.0001 (3)	0.0003 (2)
N (7)	0.0237 (11)	0.0174 (5)	0.0032 (1)	0.0012 (6)	−0.0012 (3)	−0.0004 (2)
C (8)	0.0223 (13)	0.0152 (6)	0.0034 (2)	−0.0003 (6)	−0.0005 (3)	0.0008 (2)
C (8a)	0.0207 (12)	0.0094 (4)	0.0034 (1)	−0.0002 (6)	−0.0001 (3)	0.0007 (2)
N (9)	0.0245 (11)	0.0133 (4)	0.0033 (1)	−0.0018 (6)	0.0000 (3)	−0.0005 (2)
C (10)	0.0336 (15)	0.0182 (7)	0.0043 (2)	0.0031 (8)	0.0019 (4)	−0.0016 (3)
C (11)	0.0283 (14)	0.0182 (7)	0.0033 (2)	−0.0054 (8)	−0.0008 (3)	−0.0005 (2)

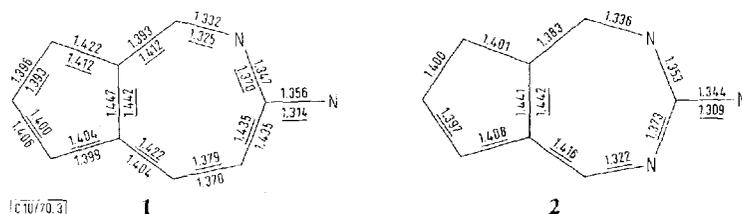
⁸⁾ C. K. Johnson, ORTEP, a Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL-3794 (Revised), 1965, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

Das Molekül **2** ist nicht völlig eben gebaut. Im Fünfring ist Atom C(1) abgeknickt, der Siebenring ist an den Atomen C(4), C(8), N(5) und N(7) bootförmig verformt. Der Winkel zwischen den Ebenen der beiden Ringe ist 0.9° . Die planare Dimethylaminogruppe ist gegen die Ebene des Siebenrings um 3.9° verdreht. Eine Beeinflussung des π -Elektronensystems durch diese kleinen aber signifikanten Abweichungen von der Ebene ist nicht anzunehmen. Die gefundenen Bindungslängen und -winkel liegen in dem erwarteten Bereich und entsprechen den bei Verbindung **1** gefundenen Werten. Die nach dem Aufbau des Moleküls zu erwartende Symmetrie C_s ist in der gefundenen Geometrie annähernd erfüllt. Die mittlere Differenz zwischen gleichartigen Bindungslängen in den beiden Molekülhälften ist 0.012 \AA , wobei die Längen der Bindungen C(1) · C(2) und C(2) · C(3) besonders stark voneinander abweichen ($1.413, 1.387 \text{ \AA}$). Die Bindungswinkel der beiden Molekülhälften differieren um 1 bis 3° . Die Störung der Symmetrie wird wahrscheinlich durch unterschiedliche Umgebungen der beiden Molekülhälften verursacht (Abbild. 1). Die kleinsten intermolekularen Abstände sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Kleinste intermolekulare Abstände in \AA . Symop: Symmetrieoperation, die Molekül 1 in Molekül 2 überführt

Atom 1	Atom 2	Abstand (\AA)	Sympo
C (8)	N (5)	3.560	$x + 1, y, z$
N (7)	H (10C)	2.908	
N (7)	H (8)	2.983	$2 - x, \bar{y}, 1 - z$
C (8)	H (8)	2.946	
H (1)	H (11C)	2.646	
H (8)	H (8)	2.248	
C (8)	H (2)	2.934	$3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$
C (8a)	H (2)	2.916	
H (11A)	H (10A)	2.427	$1 - x, 1 - y, 1 - z$
H (3)	H (11A)	2.416	$x - 1/2, 1/2 + y, z - 1/2$
H (3)	C (11)	2.975	
N (9)	C (8)	3.565	$1 - x, \bar{y}, 1 - z$
N (9)	C (8a)	3.586	
C (8a)	C (11)	3.526	

Abbild. 3 zeigt die berechneten und experimentell bestimmten Bindungslängen für die Verbindungen **1** und **2**. Die Bindungslängen wurden nach Dewar und Morita⁹⁾



Abbild. 3. Beobachtete und berechnete Bindungslängen der Verbindungen **1** und **2**

⁹⁾ M. J. S. Dewar und T. Morita, J. Amer. chem. Soc. **91**, 798 (1969).

aus den von *Müller-Westerhoff* und *Hafner*²⁾ durch SCF-Rechnungen erhaltenen Bindungsordnungen mit den Gleichungen

$$r_{C-C} = 1.512 - 0.174 p_{C-C} (\text{Å})$$

$$r_{C-N} = 1.448 - 0.178 p_{C-N} (\text{Å})$$

berechnet. Als experimentell bestimmte Bindungslängen bei **2** sind die Mittelwerte der Bindungslängen aus beiden Molekülhälften angegeben.

Bei beiden Verbindungen stimmen die beobachteten und berechneten Bindungslängen in den Fünfringen sehr gut überein. In den Siebenringen treten bei beiden Verbindungen nahezu gleich große Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten auf. Die Rechnungen von *Müller-Westerhoff* und *Hafner* geben demnach die Unterschiede zwischen den Bindungslängen der beiden π -Elektronensysteme recht genau wieder, liefern aber im Bereich der Stickstoffatome bei beiden Verbindungen von den experimentell bestimmten Bindungslängen abweichende Werte. Wie bei **1** zeigt der experimentelle Befund auch bei **2**, daß die Rechnung den Anteil der beteiligten Resonanzstruktur **2a** überbewertet. Die C··N-Bindungslängen in den Siebenringen der beiden untersuchten Verbindungen sind annähernd gleich. Die weitere Verkürzung der semicyclischen C··N-Bindung von 1.356 Å in Verbindung **1** auf 1.344 Å in Verbindung **2** weist auf ein höheres Gewicht der Resonanzstruktur **2a** bei **2** gegenüber dem Anteil der Resonanzstruktur **1a** bei **1** hin. Die durchgeführten Strukturanalysen bestätigen damit die von der Rechnung angegebenen Unterschiede zwischen den π -Elektronensystemen der Verbindungen **1** und **2**.

Für die experimentellen Arbeiten standen die Anlagen des Eduard-Zintl-Institutes, Lehrstuhl für Strukturforschung, zur Verfügung. Die Rechnungen wurden mit den Rechenanlagen IBM 7040 der Technischen Hochschule Darmstadt, CDC 3300 der Universität Mainz und 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.

[10/70]