

Siegfried Göttlicher und Gerhard Habermehl

Kristall- und Molekülstruktur eines Dimeren des *N*-Methyl-azepins

Aus dem Eduard-Zintl-Institut und dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

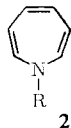
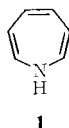
(Eingegangen am 26. Oktober 1970)

N-Methyl-azepin dimerisiert oberhalb 0° sehr rasch. Es entstehen zwei Isomere. Die Struktur des höherschmelzenden von beiden wird auf röntgenographischem Weg im Sinne von Formel 5e bewiesen.

Crystal and Molecular Structure of a Dimer of *N*-Methylazepine

Above 0°C *N*-Methylazepine dimerizes very fast, yielding two isomers. The structure 5e of the higher melting of both is elucidated by X-ray crystal structure analysis.

In der Reihe heterocyclischer Siebenringe war das 1*H*-Azepin (1) in den vergangenen Jahren Gegenstand eingehender Untersuchungen. Insbesondere befaßten sich Hafner et al. und Paquette et al. mit der Synthese und Reaktionen von Derivaten dieser Verbindung (2)¹⁾.

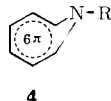
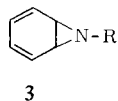


2a: R = CH₃

b: R = SO₂C₆H₄Br- (p)

c: R = CO₂CH₃

1*H*-Azepin selbst ist bislang noch nicht dargestellt worden. Es ist isoelektronisch mit dem Cycloheptatrien-Anion und sollte nach quantenchemischen Berechnungen²⁾ — falls planar gebaut — antiaromatischen Charakter besitzen. Tatsächlich ergab auch eine Röntgenstrukturanalyse des Fe(CO)₃-Komplexes von 2c³⁾, daß diese Verbindung ein Polyen mit lokalisierten Doppelbindungen ist; das Vorliegen eines Azanorcaradiens 3 bzw. eines aza-homoaromatischen Systems 4 kann ausgeschlossen werden.

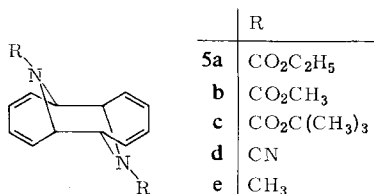


¹⁾ K. Hafner und C. König, *Angew. Chem.* **75**, 89 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 96 (1963); W. Lwowski, T. J. Maricich und T. W. Mattingly jr., *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1200 (1963); R. J. Cotter und W. F. Beach, *J. org. Chemistry* **29**, 751 (1964); L. A. Paquette und D. E. Kuhla, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 4517; L. A. Paquette, D. E. Kuhla, J. H. Barrett und R. J. Haluska, *J. org. Chemistry* **34**, 2866 (1969).

²⁾ R. Breslow, J. Brown und J. J. Gajewski, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4383 (1967).

³⁾ I. C. Paul, S. M. Johnson, L. A. Paquette, J. H. Barrett und R. J. Haluska, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5023 (1968).

Entsprechend der Struktur von Polyenen sind die Photoumlagerungen, thermochemischen Reaktionen und Cycloadditionen der 1*H*-Azepin-Derivate zu verstehen. Beispielsweise dimerisieren sich Derivate des 1*H*-Azepins (**2**, R = CO₂C₂H₅, CO₂CH₃, CO₂C(CH₃)₃, CN, CH₃) außerordentlich leicht. Dabei entstehen unter anderem^{4,5} Verbindungen des Typs **5**:



In einer früher erschienenen Kurzmitteilung⁶) hatten wir bereits Formel **5e** für die von *Hafner* und *Mondt*⁵) beschriebene Verbindung mitgeteilt. Im folgenden sei nun das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse dieser Substanz ausführlich diskutiert.

Die Strukturanalyse wurde nach der Schweratommethode durchgeführt. Zur Verfügung standen Kristalle des Bis-hydrobromids von **5e**, das aus 50proz. Äthanol triklin kristallisiert. Die Raumgruppe wurde zu $P\bar{1}$ bestimmt; die Gitterkonstanten sind $a = 8.14 \text{ \AA}$; $b = 8.77 \text{ \AA}$; $c = 7.15 \text{ \AA}$; $\alpha = 94.5^\circ$; $\beta = 94.0^\circ$; $\gamma = 125.0^\circ$. Je Elementarzelle sind ein zentrosymmetrisches Molekül und 2 Moleküle Kristallwasser enthalten.

Die Messung von 1062 symmetrieunabhängigen Reflexen in den Ordnungen bis $h = 10$, $k = 8$, $l = 4$ wurde auf einem automatischen, lochstreifengesteuerten Weissenberg-Diffraktometer, System Stoe-Güttinger mit monochromatischer Cu_{K α} -Strahlung durchgeführt. Die Strukturfaktoren wurden aus den Intensitäten unter Berücksichtigung der Absorptionskorrektur berechnet.

Aus dreidimensionalen Patterson-Synthesen wurden die Punktlagen der beiden Bromatome bestimmt. Aus der mit diesen berechneten ersten Fourier-Synthese wurden nahezu alle Kohlenstoff- und Stickstoffatome des Moleküls erhalten, so daß ein Strukturmodell in die nächste Rechnung eingegeben werden konnte. Die Strukturverfeine-

Atomkoordinaten des *N*-Methyl-azepin-Dimeren · 2HBr · 2H₂O

Atom			
Br	0.1865	0.3744	0.0605
O	0.7691	0.2659	0.1284
N	0.4870	0.1052	0.3630
C-1	0.4638	0.7989	0.4361
C-2	0.3671	0.8776	0.3334
C-3	0.4026	0.1851	0.2570
C-4	0.9020	0.1539	0.4755
C-5	0.1659	0.7793	0.3887
C-6	0.6193	0.8181	0.3260
C-7	0.8046	0.9700	0.3436

⁴) L. A. Paquette, J. H. Barrett und D. E. Kuhla, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3616 (1969).

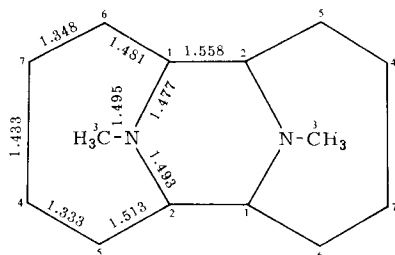
⁵) K. Hafner und J. Mondt, Angew. Chem. **78**, 822 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 839 (1966).

⁶) G. Habermehl und S. Göttlicher, Angew. Chem. **79**, 820 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 805 (1967).

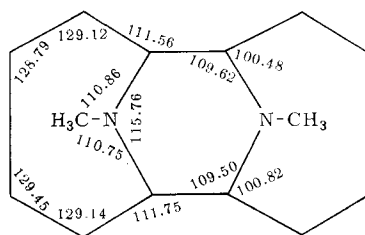
rung wurde mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren durchgeführt⁷⁾. Es wurde schließlich ein R_1 -Faktor von 7,0% erreicht. Die so erhaltenen Koordinaten der Atome gehen aus der Tabelle hervor.

Diskussion der Struktur

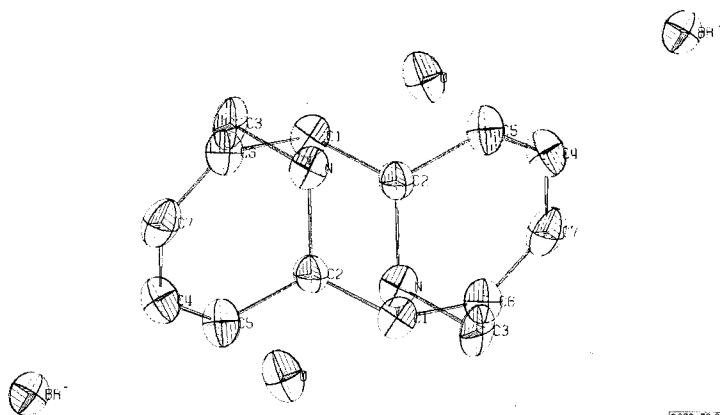
Der Aufbau der Verbindung geht aus den Abbildungen 1--3 hervor. 2 Moleküle *N*-Methyl-azepin sind derart verknüpft, daß die *N*-Methylgruppen auf entgegengesetzten Seiten des Moleküls stehen. Bindungslängen und Bindungswinkel (Abbild. 1 und 2) entsprechen den üblichen Werten. Der Aufbau des Moleküls ist praktisch spannungsfrei. Die 4 Kohlenstoffatome der beiden konjugierten Doppelbindungssysteme befinden sich jeweils in einer Ebene. Entsprechend der dadurch auftretenden Delokalisierung besitzt die Bindung zwischen den C-Atomen 4 und 7 partiellen Doppelbindungscharakter, wie die Bindungslänge von 1,433 Å beweist. Die Methylgruppen an den Stickstoffatomen nehmen die sterisch günstigere der beiden Möglichkeiten ein (Abbild. 3).



Abbild. 1. Bindungslängen im Dimeren des *N*-Methyl-azepins



Abbild. 2. Bindungswinkel im Dimeren des *N*-Methyl-azepins



Abbild. 3. Blick auf ein Molekül des *N*-Methyl-azepin-Dimeren. Die Projektionsrichtung ist senkrecht zur *b*-Achse und um 45° gegen die *ab*-Ebene geneigt. Die Zeichnung wurde mit Hilfe des ORTEP-Programms von Johnson ausgedruckt

⁷⁾ Die LSQ-Verfeinerung wurde mit dem ORFLS-Programm von Busing, Martin und Levy durchgeführt.

Mit der symmetrischen Struktur der Verbindung im Einklang steht das Dipolmoment von 0.5 D⁸⁾; die *cis*-Form sollte ein wesentlich höheres Dipolmoment besitzen.

Wichtig für den Kristallaufbau ist die Betrachtung der zwischenmolekularen Bindungen durch Wasserstoffbrücken. So beobachtet man eine Wasserstoffbrücke vom Stickstoffatom zum Sauerstoff des Kristallwassers mit 2.660 Å und eine ebensolche zwischen dem Sauerstoffatom und dem Bromidion von 3.174 bzw. 3.253 Å. Diese Bindungen setzen sich nur über ein weiteres Kristallwasser zum nächsten Molekül fort. Eine direkte N···H···Br-Wasserstoffbrücke wird dagegen nicht beobachtet.

Die Berechnungen wurden im Hochschulrechenzentrum der Techn. Hochschule Darmstadt sowie im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für eine Sachbeihilfe sowie für die Finanzierung der Rechenzeit.

⁸⁾ Dissertation *J. Mondt*, Techn. Hochschule Darmstadt 1968.