

Hans Jörg Lindner und Brigitte von Gross

## Kristall- und Molekülstruktur von *N*-Phenoxycarbonyl-azepin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

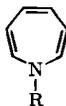
(Eingegangen am 10. September 1971)

*N*-Phenoxycarbonyl-azepin (**1d**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit den Gitterkonstanten  $a = 8.64 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.15 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.64 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.61^\circ$ ;  $Z = 2$ . Die Struktur der Verbindung wurde röntgenographisch mittels direkter Methoden bestimmt und durch LSQ-Rechnungen verfeinert. Der Azepinring besitzt ausgeprägte Bootform mit lokalisierten Doppelbindungen.

### Crystal and Molecular Structure of *N*-(Phenoxycarbonyl)azepine

*N*-(Phenoxycarbonyl)azepine (**1d**) crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1$  with a unit cell of the dimensions  $a = 8.64 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.15 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.64 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.61^\circ$ ;  $Z = 2$ . The structure has been determined by single-crystal X-ray diffraction using direct methods and has been refined by LSQ-calculations. The azepine-ring exists in a boat conformation with localized double bonds.

Derivate des 1*H*-Azepins (**1a**) mit elektronenanziehenden Substituenten am Stickstoff sind bereits seit mehreren Jahren bekannt<sup>1)</sup>. Informationen über den elektronischen Zustand des Azepinsystems sind vor allem aus der Geometrie des sieben-gliedrigen Rings zu erwarten. In den letzten Jahren wurden daher einige Azepinderivate röntgenographisch untersucht. Die Struktur von *N*-[*p*-Brom-phenylsulfonyl]-azepin (**1b**) wurde von Paul, Johnson und Paquette et al.<sup>2)</sup>, die des Tricarbonyleisen-Komplexes von *N*-Methoxycarbonyl-azepin (**1c**) von Johnson und Paul<sup>3)</sup> aufgeklärt.



	R
<b>1a</b>	H
<b>b</b>	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Br- ( <i>p</i> )
<b>c</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>d</b>	CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Von diesen Strukturbestimmungen lieferte nur die Röntgenstrukturanalyse des Azepinderivates **1b** die Geometrie des freien Azepinringsystems. Um die Einflüsse der

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**, 752 (1964); L. A. Paquette, D. E. Kuhla, J. H. Barrett und R. J. Haluska, ebenda **34**, 2872 (1969).

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

3) S. M. Johnson und J. C. Paul, *J. chem. Soc. [London]* **B 1970**, 1783.

Sulfonylgruppe auf den Azepinring auszuschließen, bestimmten wir die Molekül- und Kristallstruktur von *N*-Phenoxy-carbonyl-azepin (**1d**) mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse.

### Experimentelles

Kristalldaten: Blaßgelbe monokline Nadeln, Schmp. 66–67°, kristallisiert aus *n*-Hexan<sup>4)</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, M = 213.2. Gitterkonstanten:  $a = 8.64 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.15 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.64 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.61 \pm 0.05^\circ$ ,  $V_{EZ} = 555.0 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.261 \text{ g/cm}^3$ ,  $D_{\text{beob.}} = 1.26 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$  (Flotation), Raumgruppe P2<sub>1</sub> (C<sub>2</sub><sup>2</sup>). Intensitätsmessung: Die Intensitäten von 922 symmetrieunabhängigen Reflexen der Schichten  $h0l$  bis  $h5l$  wurden mit einem automatisierten Weissenberg-Diffraktometer mit monochromatisierter CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) gemessen. Die Intensitäten von 49 Reflexen waren so gering, daß sie nicht beobachtet werden konnten.

### Strukturbestimmung

Aus den Intensitäten der Reflexe wurden die Beträge der Strukturfaktoren und die *E*-Werte berechnet. Die Strukturbestimmung erfolgte nach der symbolischen Additionsmethode von Karle und Karle unter Verwendung der Tangensformel<sup>5)</sup>. Die

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

1a) Atomkoordinaten			
Atom	X	Y	Z
C (1)	0.6648 (6)	0.7446 (0)	0.0546 (5)
C (2)	0.7922 (7)	0.8533 (12)	0.0384 (5)
C (3)	0.9426 (7)	0.8424 (13)	0.1151 (6)
C (4)	0.9944 (6)	0.6657 (14)	0.1808 (5)
C (5)	0.9176 (7)	0.4606 (13)	0.1869 (6)
C (6)	0.7656 (7)	0.4255 (12)	0.1717 (5)
N (7)	0.6544 (5)	0.5974 (10)	0.1543 (4)
C (8)	0.5184 (6)	0.5913 (12)	0.2041 (5)
O (9)	0.4117 (4)	0.7194 (10)	0.1837 (3)
O (10)	0.5164 (4)	0.4142 (10)	0.2833 (3)
C (11)	0.3912 (5)	0.3871 (11)	0.3530 (4)
C (12)	0.3587 (7)	0.5418 (12)	0.4387 (5)
C (13)	0.2488 (7)	0.4890 (13)	0.5189 (6)
C (14)	0.1703 (7)	0.2954 (15)	0.5071 (6)
C (15)	0.2044 (6)	0.1438 (13)	0.4181 (5)
C (16)	0.3163 (6)	0.1909 (11)	0.3390 (5)
H (1)	0.563 (6)	0.735 (10)	0.981 (6)
H (2)	0.794 (7)	0.945 (10)	0.958 (5)
H (3)	1.036 (8)	0.974 (10)	0.102 (6)
H (4)	1.101 (7)	0.648 (11)	0.236 (6)
H (5)	0.983 (7)	0.308 (11)	0.206 (5)
H (6)	0.716 (6)	0.253 (10)	0.188 (5)
H (12)	0.414 (6)	0.710 (10)	0.450 (5)
H (13)	0.223 (7)	0.599 (11)	0.591 (6)
H (14)	0.097 (7)	0.237 (11)	0.579 (5)
H (15)	0.151 (7)	-0.006 (11)	0.412 (6)
H (16)	0.344 (7)	0.079 (12)	0.281 (5)

<sup>4)</sup> Für die Überlassung der Kristalle danken wir Herrn Dipl.-Chem. *L. Stenger*, Institut für Organische Chemie, Techn. Hochschule Darmstadt.

<sup>5)</sup> *J. Karle* und *I. L. Karle*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 849 (1966).

## 1b) Temperaturfaktoren in der Form

$$T = \exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl))$$

Atom	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C (1)	0.018 (1)	0.030 (2)	0.011 (1)	-0.002 (2)	-0.000 (1)	0.007 (1)
C (2)	0.018 (1)	0.036 (3)	0.014 (1)	-0.002 (2)	0.005 (1)	0.008 (1)
C (3)	0.019 (1)	0.034 (3)	0.014 (1)	-0.002 (2)	0.005 (1)	-0.002 (1)
C (4)	0.015 (1)	0.046 (3)	0.011 (1)	0.002 (2)	0.002 (1)	-0.008 (1)
C (5)	0.015 (1)	0.044 (3)	0.012 (1)	0.010 (2)	0.003 (1)	0.004 (1)
C (6)	0.018 (1)	0.034 (2)	0.012 (1)	0.003 (2)	0.005 (1)	0.004 (1)
N (7)	0.011 (1)	0.022 (1)	0.010 (1)	0.003 (1)	0.001 (1)	0.006 (1)
C (8)	0.014 (1)	0.019 (2)	0.011 (1)	-0.002 (1)	0.001 (1)	0.001 (1)
O (9)	0.913 (1)	0.023 (1)	0.015 (2)	0.006 (1)	0.002 (1)	0.005 (1)
O (10)	0.014 (1)	0.024 (1)	0.015 (1)	0.004 (1)	0.006 (1)	0.007 (1)
C (11)	0.011 (1)	0.020 (2)	0.008 (1)	-0.001 (1)	0.000 (1)	0.004 (1)
C (12)	0.018 (1)	0.019 (2)	0.010 (1)	-0.001 (1)	-0.001 (1)	-0.004 (1)
C (13)	0.020 (1)	0.042 (3)	0.013 (1)	0.004 (2)	0.004 (1)	-0.005 (1)
C (14)	0.019 (1)	0.046 (3)	0.013 (1)	0.004 (2)	0.005 (1)	0.005 (1)
C (15)	0.014 (1)	0.031 (2)	0.014 (1)	-0.003 (1)	0.001 (1)	0.006 (1)
C (16)	0.014 (1)	0.023 (2)	0.011 (1)	0.001 (1)	0.002 (1)	0.000 (1)

Für alle Wasserstoffatome:  $B = 5.0 \text{ \AA}^2$ .

$E$ -Wert-Fourier-Synthese mit 91 phasierten  $E$ -Werten mit  $E > 1.5$  zeigte eine Überlagerung von zwei Molekülbildern, die um einen der Bindung O(10)–C(11) entsprechenden Vektor gegeneinander versetzt waren. Auch durch andere Wahl der Startreflexe für die symbolische Addition konnte diese Doppeldeutigkeit nicht beseitigt werden. Durch Fourier-Synthesen wurde das richtige Modell, das genau zwischen den beiden Molekülbildern lag, gefunden. Der  $R$ -Faktor des so ermittelten Modells lag bei 0.31.

Die durch LSQ-Rechnungen<sup>6)</sup> und Differenz-Fourier-Synthesen vorgenommene Verfeinerung führte bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren nach Berücksichtigung der Wasserstoffatome zu einem  $R$ -Faktor von 0.058. Dabei erhielten alle Wasserstoffatome isotrope Temperaturfaktoren  $B = 5.0 \text{ \AA}^2$ . Für alle Rechnungen wurden die in den Internationalen Tabellen<sup>7)</sup> angegebenen Atomformfaktortabellen verwendet. Die gefundenen Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt.

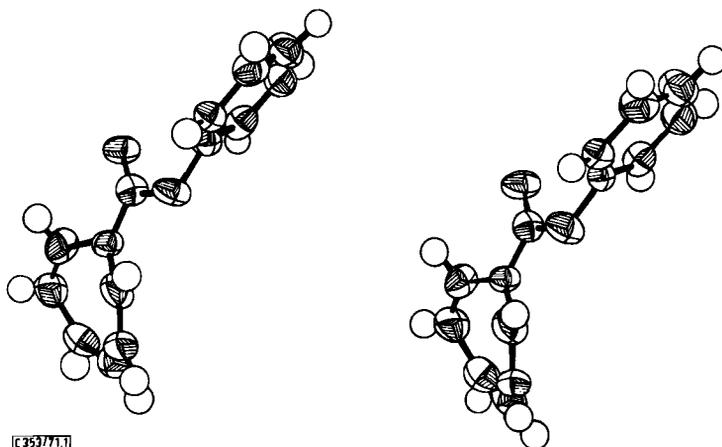
### Beschreibung und Diskussion der gefundenen Struktur

Abbild. 1 zeigt ein Molekül des  $N$ -Phenoxycarbonyl-azepins (**1d**) in der stereographischen Darstellung<sup>8)</sup>. Die aus den Atomlagen berechneten Bindungslängen und -winkel sind in Abbild. 2 angegeben. In Tab. 2 sind die Abweichungen von verschiedenen Ebenen in der gefundenen Struktur aufgeführt.

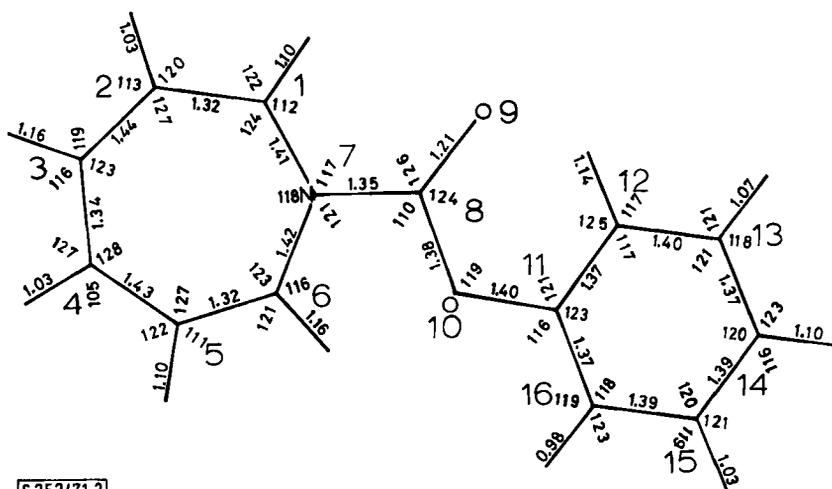
<sup>6)</sup> W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM-305, 1962.

<sup>7)</sup> International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, S. 202, The Kynoch Press, Birmingham 1962.

<sup>8)</sup> 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.



[C353/71.1]

Abbild. 1. Molekülbild von *N*-Phenoxycarbonyl-azepin (1d)

[C353/71.2]

Abbild. 2. Bindungslängen und -winkel

Standardabweichungen: X = C, N, O;  $\sigma(X-X) = 0.009 \text{ \AA}$ ;  $\sigma(C-H) = 0.07 \text{ \AA}$ ;  
 $\sigma(X-X-X) = 0.6^\circ$ ;  $\sigma(X-C-H) = 3.0^\circ$

Die Bindungslängen und -winkel des im Rahmen der Fehlergrenze ebenen Phenylrings liegen im üblichen Bereich. Die Lage von O(10) weicht mit  $0.188 \text{ \AA}$  deutlich von dieser Ebene ab. Der Phenylring ist gegen die Ebene N(7), C(8), O(9), O(10) um  $60.8^\circ$  um die Bindung O(10)–C(11) verdreht. Die beiden C–O-Bindungen haben mit  $1.21$  und  $1.38 \text{ \AA}$  die erwarteten Bindungslängen. Die Länge der C–N-Bindung von  $1.35 \text{ \AA}$  ist mit den in Amid-Gruppen gefundenen Bindungslängen ( $1.333 \pm 0.005 \text{ \AA}$ )<sup>9)</sup> vergleichbar. Das Kohlenstoffatom C(8) liegt in der Ebene der mit ihm

<sup>9)</sup> L. E. Sutton (Hrsg.), Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chem. Soc. Special Publ. Nr. 18, Washington 1965.

Tab. 2. Molekülebenen

Ebenengleichungen im Kristallraum in der Form  $Px + Qy + Rz = S$ , Abweichungen der Atomlagen von den besten Ebenen in Å (kursiv gedruckte Werte gehören zu Atomen, die nicht in die Berechnungen einbezogen waren) und Winkel zwischen den Ebenen

Ebene	1	2	3	4	5	6
C (1)	0.000	-0.010				0.000
C (2)		0.008			-0.002	
C (3)		-0.445			0.004	
C (4)		-0.448			-0.005	
C (5)		-0.008			0.002	
C (6)	0.000	0.009				0.000
N (7)	-0.128	-0.510		0.000		0.000
C (8)	0.000			-0.001		
O (9)				0.001		
O (10)			-0.188	0.004		
C (11)			-0.009			
C (12)			0.016			
C (13)			-0.015			
C (14)			0.007			
C (15)			0.001			
C (16)			0.001			
P	3.333	-1.505	5.405	2.655	-4.514	4.610
Q	3.608	2.988	-2.455	3.424	1.992	3.563
R	6.963	9.278	6.184	7.703	9.052	5.742
S	5.282	1.721	3.338	4.972	-1.531	6.302

Winkel zwischen den Ebenen 4 und 6 15.8°

2 und 5 22.5°

2 und 6 44.3°

3 und 4 60.8°

Tab. 3. Torsionswinkel<sup>a)</sup> im Azepinring in Grad

	1d	1b <sup>b)</sup>
C (6), N (7)–C (1), C (2)	54	64
N (7), C (1)–C (2), C (3)	-1	-3
C (1), C (2)–C (3), C (4)	-28	-34
C (2), C (3)–C (4), C (5)	-1	1
C (3), C (4)–C (5), C (6)	28	35
C (4), C (5)–C (6), N (7)	4	-2
C (5), C (6)–N (7), C (1)	-55	-55
C (5), C (6)–N (7), C (8) (S)	143	147
C (8) (S), N (7)–C (1), C (2)	-144	-143
$\sigma^c$	2	3

<sup>a)</sup> Der Torsionswinkel 1,2–3,4 ist positiv, wenn man entlang der Bindung 2–3 schauend 1 im Uhrzeigersinn auf 4 zudrehen muß, um 1 mit 4 in Deckung zu bringen.

<sup>b)</sup> Werte aus l. c.<sup>2)</sup>

<sup>c)</sup> Nach P. J. Huber, Anhang in E. F. Huber-Buser und J. D. Dunitz, Helv. chim. Acta 44, 2027 (1961), etwa die doppelte Standardabweichung der Bindungswinkel.

verknüpften Atome. Der Azepinring hat wie in Verbindung **1b** Bootform. Die Atome C(1), C(2), C(5) und C(6) liegen in einer Ebene, die mit der Ebene der Atome C(2), C(3), C(4) und C(5) einen Winkel von  $22.5^\circ$  und mit der Ebene der Atome C(1), C(6) und N(7) einen Winkel von  $44.3^\circ$  bildet. Die Bindung N(7)–C(8) ist um  $15.8^\circ$  aus der Ebene C(1), C(6), N(7) abgelenkt. Die im Azepinring auftretenden Torsionswinkel sind in Tab. 3 zusammengestellt und mit den entsprechenden Winkeln der Verbindung **1b**<sup>2)</sup> verglichen. Die die Knickung des Bootes bestimmenden Winkel sind in der hier untersuchten Verbindung deutlich kleiner als in der Vergleichsstruktur. Das vom Azepinring geformte Boot ist also im *N*-Phenoxy-carbonyl-azepin deutlich flacher als im *N*-[*p*-Brom-phenylsulfonyl]-azepin. Die Atome C(3), C(4), N(7) liegen in einem Abstand von 0.45, 0.45 und 0.51 Å von der Ebene C(1), C(2), C(5) und C(6) (vgl. 0.58, 0.54, 0.60 Å in **1b**). Auch die drei Bindungen des Stickstoffatoms bilden eine deutlich flachere Pyramide als in Verbindung **1b** (Abstand von der Ebene der drei Nachbarn 0.13 Å in **1d**, 0.22 Å in **1b**). Ein Vergleich zwischen den Azepinringen der Verbindungen **1b**, **1c** und der hier untersuchten Verbindung **1d** (siehe Tab. 4) zeigt mit Ausnahme der durch Komplexierung veränderten Bindungen gute Übereinstimmung in der Alternanz der Bindungslängen. Die Bindungen in **1b** sind allerdings im Mittel um 0.025 Å länger als die hier gefundenen. Dieser Unterschied ist möglicherweise auf den Einfluß der Wasserstoffatome zurückzuführen, die in unserer Untersuchung berücksichtigt, bei der Strukturanalyse der Verbindung **1b** dagegen vernachlässigt wurden. Wir fanden C–H-Bindungslängen zwischen 0.98 und 1.15 Å ( $r_{\text{CH}} = 1.08 \text{ \AA}$ ) und Bindungswinkel C(N)–C–H von  $105\text{--}127^\circ$ .

Tab. 4. Vergleich der Bindungslängen in den Azepinringen verschiedener Verbindungen

	<b>1b</b> <sup>a)</sup>	<b>1c</b> <sup>b)</sup>	<b>1d</b>
C (1)–C (2)	1.38	1.334	1.32
C (2)–C (3)	1.44	1.439	1.44
C (3)–C (4)	1.34	1.398 <sup>c)</sup>	1.34
C (4)–C (5)	1.46	1.409 <sup>c)</sup>	1.43
C (5)–C (6)	1.37	1.440 <sup>c)</sup>	1.32
C (6)–N (7)	1.45	1.436	1.42
N (7)–C (1)	1.43	1.382	1.41
N (7)–C (8)	—	1.372	1.35

<sup>a)</sup> Siehe l. c.<sup>2)</sup>.

<sup>b)</sup> Siehe l. c.<sup>3)</sup>.

<sup>c)</sup> Komplexiert.

Die in Tab. 5 angegebenen kürzesten intermolekularen Abstände geben keine Hinweise auf außergewöhnliche intermolekulare Wechselwirkungen.

Die am *N*-Phenoxy-carbonyl-azepin und die am *N*-[*p*-Brom-phenylsulfonyl]-azepin<sup>2)</sup> vorgenommenen Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, daß der Ersatz der *p*-Brom-phenylsulfonylgruppe durch eine *N*-Phenoxy-carbonylgruppe die Geometrie des Azepinsystems wenig verändert und zu einer geringfügigen, aber signifikanten Ein-ebnung des siebengliedrigen Ringes führt. Aufgrund der Ergebnisse der unter-nommenen Untersuchungen ist zu erwarten, daß in allen durch Elektronenakzeptor-

gruppen stabilisierten 1*H*-Azepinderivaten das Azepinsystem in einer Bootform vorliegt, die nicht wesentlich von den gefundenen abweicht.

Tab. 5. Kürzeste intermolekulare Abstände in Å  
Symop.: Symmetrieoperation, die Molekül 1 in Molekül 2 überführt

Atom 1	Atom 2		Symp.
H (4)	—H (15)	2.83	$x + 1, y + 1, z$
H (4)	—O (9)	2.84	
H (4)	—C (12)	2.96	$x + 1, y, z$
H (5)	—C (15)	2.94	
H (3)	—H (5)	2.41	$x, y + 1, z$
O (9)	—C (16)	3.49	
O (9)	—H (16)	2.54	
H (2)	—C (4)	2.84	$2 - x, 1/2 + y, \bar{z}$
H (2)	—H (4)	2.67	
H (12)	—C (11)	2.73	$1 - x, 1/2 + y, 1 - z$
C (4)	—H (14)	2.81	
H (12)	—C (12)	2.97	
H (13)	—H (6)	2.53	
H (1)	—H (6)	2.81	$1 - x, 1/2 + y, \bar{z}$
H (1)	—C (8)	2.97	
H (2)	—O (9)	2.75	

Für die experimentellen Arbeiten standen die Anlagen des *Eduard-Zintl-Instituts, Lehrstuhl für Strukturforschung*, zur Verfügung. Die Rechnungen wurden im *Rechenzentrum der Techn. Hochschule Darmstadt* und an den *Rechenanlagen des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt* durchgeführt.

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

[353/71]