

## Die Struktur von 3-(Diphenylhydroxymethyl)-3*H*-azepin

Hans Jörg Lindner\* und Brigitte von Gross

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

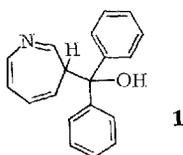
Eingegangen am 27. Juli 1972

Die Struktur des Reaktionsproduktes  $C_{19}H_{17}NO$  aus *N*-Alkoxy-carbonylazepinen und Phenyllithium wurde röntgenographisch durch Anwendung direkter Methoden bestimmt. Die Verbindung wurde als 3-(Diphenylhydroxymethyl)-3*H*-azepin identifiziert. Der bootförmige Siebenring mit Strukturwinkel von  $\alpha = 31^\circ$  und  $\beta = 55^\circ$  trägt den Substituenten in äquatorialer Position.

### The Structure of 3-(Diphenylhydroxymethyl)-3*H*-azepine

The structure of a compound  $C_{19}H_{17}NO$  formed by reaction of *N*-alkoxy-carbonylazepines with phenyl lithium has been determined by X-ray technique using direct methods. The compound was identified as 3-(diphenylhydroxymethyl)-3*H*-azepine. The boat-shaped seven-membered ring with structural angles  $\alpha = 31^\circ$  and  $\beta = 55^\circ$  has the substituent in equatorial position.

Bei der Reaktion von *N*-Alkoxy-carbonylazepinen mit Phenyllithium fanden Hafner et al.<sup>1)</sup> eine farblose Verbindung  $C_{19}H_{17}NO$  (**1**), deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte. Die Strukturauflärung durch Röntgenbeugung am Einkristall lieferte bei einem konventionellen *R*-Faktor von 0.052 das in Abb. 1 gezeigte Molekülbild<sup>2)</sup>, wonach die Verbindung als 3-(Diphenylhydroxymethyl)-3*H*-azepin (**1**) identifiziert werden konnte.



**1**

Die Reaktion führt demnach statt zu dem erwarteten 1*H*-Azepin-Derivat zu einem 3*H*-Azepin. Die bevorzugte Bildung von 3*H*-Azepinen wurde auch bei anderen Reaktionen beobachtet<sup>3)</sup>. Der siebengliedrige Ring besitzt die übliche Bootform. Wie in monosubstituierten 7-Alkyl- und 7-Arylcycloheptatrienen<sup>4)</sup> steht der Substituent auch

<sup>1)</sup> K. Hafner, A. G. Meyer und L. Stenger, Chem. Ber. **106** (1973), in Vorbereitung.

<sup>2)</sup> C. K. Johnson, ORTEP, a FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, ORNL-3794, National Laboratory Oak Ridge, Tennessee 1965.

<sup>3)</sup> R. Huisgen, D. Vossius und M. Appl, Chem. Ber. **91**, 1 (1958); W. v. E. Doering und R. A. Odum, Tetrahedron [London] **22**, 81 (1966); G. Maier, Angew. Chem. **79**, 446 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 402 (1967); s. a. l. c.<sup>8)</sup>

<sup>4)</sup> H. Günther, M. Görlitz und H. H. Hinrichs, Tetrahedron [London] **24**, 5665 (1968); H. Kessler und E. Müller, Z. Naturforsch. **22b**, 283 (1967).

in der Verbindung **1** äquatorial zum siebengliedrigen Ring. Der Substituent ist so angeordnet, daß die Hydroxygruppe und das Wasserstoffatom an C(3) *trans*-ständig zueinander liegen.

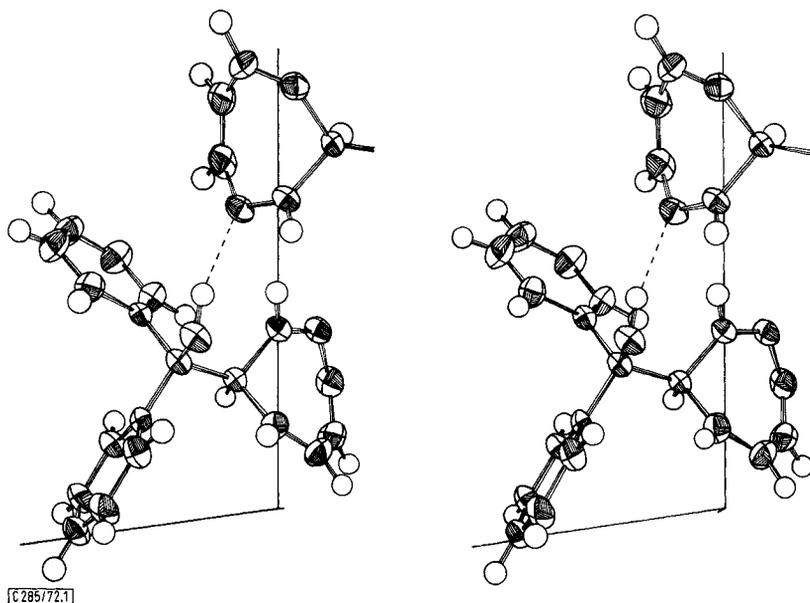


Abb. 1. Molekülbild von **1** in der Projektion entlang der *b*-Achse<sup>2)</sup>

Die Bindungslängen und -winkel von **1** sind in Abb. 2 zusammengefaßt. Die gefundenen Werte liegen alle in einem für die Verbindung erwarteten Bereich. Die Bindungslängen des 3*H*-Azepinringes stimmen gut mit denen in monosubstituierten 1*H*-Azepinen<sup>5)</sup>, im 1,2-Diazepin<sup>6)</sup> und im Cycloheptatrien<sup>7)</sup> überein. Die Doppelbindungen des Siebenrings sind deutlich kürzer als die von *Carstensen-Oeser* in hochsubstituierten 3*H*-Azepinen<sup>8)</sup> gefundenen. Die in Tab. 1 wiedergegebenen Struktur- und Torsionswinkel stimmen sehr gut mit den von *Carstensen-Oeser*<sup>8)</sup> angegebenen Winkeln überein. Auch in der von uns untersuchten Verbindung sind die Strukturwinkel des Bootes mit  $\alpha = 31^\circ$  und  $\beta = 55^\circ$  größer als in anderen dreifach ungesättigten Siebenringen<sup>5-7)</sup>. Die starke Knickung des 3*H*-Azepinringes ist demnach nicht auf hochsubstituierte 3*H*-Azepine beschränkt.

Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle ist durch eine Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxygruppe und dem Stickstoff des 3*H*-Azepinringes bestimmt. Der O—N-Abstand beträgt 2.867 Å. Die Abstände O—H und N—H sind 0.91 Å und 1.98 Å. Alle anderen intermolekularen Abstände geben keine Hinweise auf außergewöhnliche intermolekulare Wechselwirkungen.

<sup>5)</sup> I. C. Paul, S. M. Johnson, L. A. Paquette, J. H. Barrett und R. J. Haluska, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5023 (1968); H. J. Lindner und B. v. Gross, Chem. Ber. **105**, 434 (1972).

<sup>6)</sup> R. Allmann, A. Frankowsky und J. Streith, Tetrahedron [London] **28**, 581 (1972).

<sup>7)</sup> R. E. Davis und A. Tulinsky, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4583 (1966).

<sup>8)</sup> E. Carstensen-Oeser, Chem. Ber. **105**, 982 (1972).

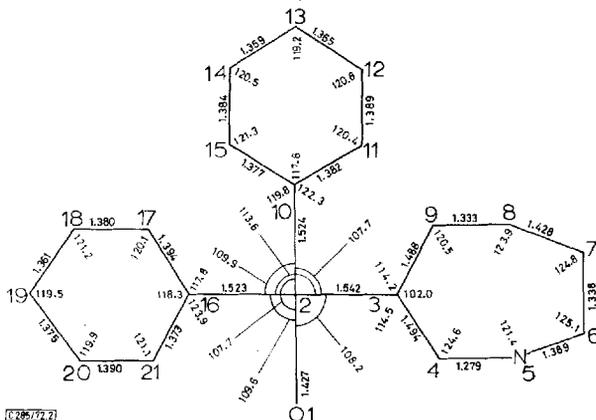


Abb. 2. Bindungslängen und Bindungswinkel von **1**. Standardabweichung der Bindungslängen 0.004 Å, der Bindungswinkel 0.3°

Tab. 1. Struktur- und Torsionswinkel

Strukturwinkel	Torsionswinkel	
<p><math>\alpha = 31^\circ</math> <math>\beta = 55^\circ</math></p>	2.3–4.5	162°
	9.3–4.5	74°
	3.4–5.6	9°
	4.5–6.7	39°
	5.6–7.8	6°
	6.7–8.9	33°
	7.8–9.3	7°
	8.9–3.4	68°
	8.9–3.2	168°

### Röntgenstrukturanalyse

**Kristalldaten:** Farblose monokline Nadeln, Schmp. 191–192°C<sup>9)</sup>, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO, Mol.-Masse = 275.4, Gitterkonstanten:  $a = 11.77 \pm 0.005$  Å,  $b = 6.238 \pm 0.005$  Å,  $c = 20.69 \pm 0.01$  Å,  $\beta = 98.17 \pm 0.02^\circ$ ,  $V_{EZ} = 1502.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_{ber} = 1.217$  g/cm<sup>3</sup>,  $D_{beob} = 1.21$  g/cm<sup>3</sup> (Flotation), Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $C_2^5$ ).

**Intensitätsmessung:** Die Intensitäten von 2371 Reflexen wurden mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer mit monochromatisierter Cu<sub>K</sub>α-Strahlung ( $\lambda = 1.5418$  Å) gemessen. Bei der Datenreduktion wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet<sup>10)</sup>. Zur Strukturaufklärung wurden 1920 Reflexe mit meßbaren Intensitäten ( $2\sigma_F \geq F_{obs}$ ) verwendet.

**Strukturbestimmung:** Die Strukturbestimmung erfolgte nach dem Verfahren der symbolischen Addition<sup>11)</sup>. Die *E*-Wert-Fouriersynthese mit 205 phasierten *E*-Werten lieferte das vollständige Molekülmodell, das unter Berücksichtigung der Wasserstoff-

<sup>9)</sup> Wir danken den Herren Prof. Dr. K. Hafner und Dipl.-Chem. L. Stenger, Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, für die Überlassung der Kristalle.

<sup>10)</sup> Datenreduktionsprogramm von H. Paulus, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1966.

<sup>11)</sup> J. Karle und I. L. Karle, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 849 (1966); G. Germain und M. M. Woolfson, ebenda **B 24**, 91 (1968).

atome und bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren durch LSQ-Rechnungen<sup>12)</sup> und Differenz-Fouriersynthesen bis zu einem konventionellen *R*-Faktor von 0.052 verfeinert wurde. Die Wasserstoffatome erhielten isotrope Temperaturfaktoren  $B = 4.0 \text{ \AA}^2$ .

Bei allen Berechnungen wurden die Atomformfaktoren aus den Internationalen Tabellen<sup>13)</sup> verwendet. Die gefundenen Atomparameter sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2. Atomparameter. Die Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.  
2a) Atomkoordinaten

Atom	X	Y	Z
O (1)	0.1613 (2)	0.4743 (3)	0.1867 (1)
C (2)	0.1930 (2)	0.2632 (3)	0.1696 (1)
C (3)	0.0824 (2)	0.1385 (4)	0.1443 (1)
C (4)	0.0003 (2)	0.1164 (4)	0.1928 (1)
N (5)	-0.0813 (2)	-0.0206 (3)	0.1887 (1)
C (6)	-0.1111 (3)	-0.1435 (5)	0.1328 (2)
C (7)	-0.1138 (3)	-0.0730 (6)	0.0715 (2)
C (8)	-0.0769 (3)	0.1345 (6)	0.0540 (2)
C (9)	0.0095 (2)	0.2419 (5)	0.0882 (1)
C (10)	0.2631 (2)	0.2827 (4)	0.1134 (1)
C (11)	0.2679 (2)	0.4706 (4)	0.0785 (2)
C (12)	0.3278 (3)	0.4781 (5)	0.0253 (2)
C (13)	0.3838 (2)	0.3015 (5)	0.0069 (2)
C (14)	0.3800 (3)	0.1162 (5)	0.0411 (2)
C (15)	0.3201 (2)	0.1065 (4)	0.0940 (1)
C (16)	0.2651 (2)	0.1583 (4)	0.2281 (1)
C (17)	0.3589 (3)	0.2724 (5)	0.2596 (2)
C (18)	0.4286 (3)	0.1828 (5)	0.3120 (2)
C (19)	0.4074 (3)	-0.0168 (5)	0.3340 (2)
C (20)	0.3155 (3)	-0.1318 (5)	0.3034 (2)
C (21)	0.2448 (2)	-0.0433 (4)	0.2505 (1)
H (1)	0.150 (3)	0.464 (5)	0.229 (2)
H (3)	0.103 (3)	-0.003 (5)	0.130 (2)
H (4)	0.007 (3)	0.227 (5)	0.229 (2)
H (6)	-0.147 (3)	-0.272 (6)	0.141 (2)
H (7)	-0.151 (3)	-0.169 (5)	0.038 (2)
H (8)	-0.119 (3)	0.202 (5)	0.015 (2)
H (9)	0.029 (3)	0.377 (6)	0.077 (2)
H (11)	0.223 (3)	0.597 (5)	0.095 (2)
H (12)	0.326 (3)	0.603 (5)	0.002 (2)
H (13)	0.426 (3)	0.308 (5)	-0.030 (2)
H (14)	0.417 (3)	-0.011 (5)	0.028 (2)
H (15)	0.318 (3)	-0.023 (5)	0.120 (2)
H (17)	0.375 (3)	0.401 (5)	0.241 (2)
H (18)	0.493 (3)	0.278 (5)	0.329 (2)
H (19)	0.461 (3)	-0.074 (5)	0.370 (2)
H (20)	0.297 (3)	-0.279 (6)	0.321 (2)
H (21)	0.179 (3)	-0.135 (5)	0.228 (2)

<sup>12)</sup> W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a FORTRAN Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM-305, National Laboratory Oak Ridge, Tennessee, 1962.

<sup>13)</sup> International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, S. 202, The Kynoch Press, Birmingham 1962.

## 2b) 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	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
O (1)	0.0068 (2)	0.0067 (5)	0.0021 (1)	0.0007 (2)	0.0014 (1)	-0.0006 (1)
C (2)	0.0045 (2)	0.0025 (6)	0.0016 (1)	-0.0003 (3)	0.0009 (1)	-0.0004 (2)
C (3)	0.0038 (2)	0.0074 (6)	0.0013 (1)	0.0001 (3)	0.0005 (1)	0.0001 (2)
C (4)	0.0048 (2)	0.0101 (7)	0.0015 (1)	0.0001 (3)	0.0008 (1)	0.0006 (2)
N (5)	0.0055 (2)	0.0134 (6)	0.0017 (1)	-0.0020 (3)	0.0010 (1)	0.0007 (2)
C (6)	0.0059 (2)	0.0197 (8)	0.0024 (1)	-0.0040 (4)	0.0007 (1)	-0.0007 (2)
C (7)	0.0058 (2)	0.0420 (12)	0.0020 (1)	-0.0063 (5)	0.0002 (1)	-0.0012 (3)
C (8)	0.0053 (3)	0.0436 (12)	0.0018 (1)	-0.0005 (5)	-0.0004 (1)	0.0032 (3)
C (9)	0.0051 (2)	0.0211 (8)	0.0019 (1)	0.0001 (4)	0.0006 (1)	0.0029 (2)
C (10)	0.0035 (2)	0.0094 (7)	0.0015 (1)	-0.0014 (3)	0.0005 (1)	-0.0001 (2)
C (11)	0.0057 (2)	0.0140 (8)	0.0023 (1)	-0.0012 (4)	0.0011 (1)	0.0011 (2)
C (12)	0.0068 (3)	0.0202 (9)	0.0025 (1)	-0.0030 (4)	0.0013 (1)	0.0022 (2)
C (13)	0.0055 (2)	0.0293 (10)	0.0019 (1)	-0.0038 (4)	0.0013 (1)	-0.0002 (2)
C (14)	0.0056 (2)	0.0222 (9)	0.0023 (1)	-0.0002 (4)	0.0017 (1)	-0.0013 (2)
C (15)	0.0052 (2)	0.0127 (8)	0.0019 (1)	0.0009 (3)	0.0010 (1)	-0.0004 (2)
C (16)	0.0043 (2)	0.0064 (7)	0.0015 (1)	0.0003 (3)	0.0007 (1)	-0.0011 (2)
C (17)	0.0061 (2)	0.0196 (9)	0.0022 (1)	-0.0035 (4)	0.0004 (1)	-0.0008 (2)
C (18)	0.0068 (3)	0.0319 (11)	0.0025 (1)	-0.0034 (5)	-0.0004 (1)	-0.0021 (3)
C (19)	0.0074 (3)	0.0298 (11)	0.0021 (1)	0.0039 (5)	-0.0008 (1)	-0.0004 (3)
C (20)	0.0082 (3)	0.0166 (8)	0.0024 (1)	0.0023 (4)	-0.0005 (1)	0.0010 (2)
C (21)	0.0059 (2)	0.0091 (7)	0.0021 (1)	0.0002 (3)	-0.0003 (1)	0.0002 (2)

Isotrope Temperaturfaktoren der H-Atome:  $B = 4.0 \text{ \AA}^2$ .

Die experimentellen Arbeiten wurden im Eduard-Zintl-Institut, Lehrstuhl für Struktur-  
forschung, die Rechnungen im Deutschen Rechenzentrum Darmstadt und dem Rechenzen-  
trum der Technischen Hochschule Darmstadt durchgeführt.

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

[285/72]