

Fig. 1. Struktur der Diiod-Verbindung **13** im Kristall. $a=7.789(1)$, $b=13.772(3)$, $c=14.293(1)$ Å, $\alpha=64.51(1)^\circ$, $\beta=89.353(7)^\circ$, $\gamma=73.98(1)^\circ$, $V=1319.90$ Å³, $\rho_{\text{het}}=2.154$ g cm⁻³, $M_{\text{OKal}}=46.9$ cm⁻¹, $Z=4$, Raumgruppe $P\bar{1}$, 5960 Reflexe, davon 5010 beobachtet (2σ), 271 verfeinerte Parameter, $R=0.0565$, $R_w=0.0696$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50466, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Substitution mit Iodid an C10 und unter gleichzeitiger Bildung des Enons (\rightarrow **12**) postuliert. Die im zweiten Schritt stattfindende Öffnung des Cyclopropanrings von **12** geschieht wegen sterischer Wechselwirkung mit dem 10-*exo*-Iodid nicht an C11, sondern selektiv an C1. Wie auch in anderen Beispielen gefunden, verläuft die Iodidanlagerung an C1 mit Inversion^[4].

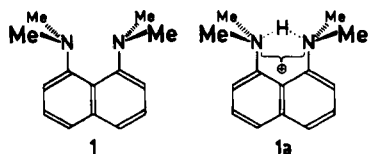
Eingegangen am 25. Mai 1983 [Z 395]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1053–1065

- [1] M. Demuth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 820.
[2] M. Demuth, S. Chandrasekhar, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
[3] M. Demuth, S. Chandrasekhar, K. Nakano, P. R. Raghavan, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2440.
[4] M. Demuth, G. Mikhail, *Tetrahedron* 39 (1983) 991.
[5] Übersicht: G. A. Olah, S. C. Narang, *Tetrahedron* 38 (1982) 2225.

4,5-Bis(dimethylamino)fluoren, ein neuer „Protonenschwamm“

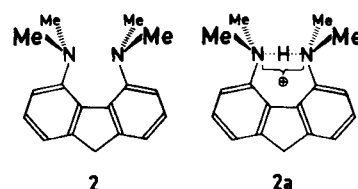
Von Heinz A. Staab*, Thomas Saupe und Claus Krieger

Nach Alder et al.^[1] ist 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **1** („Proton Sponge“^[2]) um mehrere Zehnerpotenzen basischer als normale aromatische Amine (**1**: $pK_a=12.34$; *N,N*-Dimethylanilin: $pK_a=5.1$). Diese ungewöhnliche Basizität von **1** wurde auf die sterische Wechselwirkung der beiden *peri*-ständigen Dimethylamino-Gruppen und auf die Bildung einer sehr starken $N\cdots H\cdots N$ -Wasserstoffbrücke im monoprotonierten **1a** zurückgeführt^[1,3]. Die Suche nach ähnlichen „Protonenschwämmen“ beschränkte sich bisher weitgehend darauf, das 1,8-Diaminonaphthalin-System von **1** durch Substitution abzuwandeln^[4].



[*] Prof. Dr. H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

Eine Modellbetrachtung zeigt jedoch, daß die sterischen Faktoren, mit denen die besondere Basizität von **1** zusammenhängt, bei 4,5-Bis(dimethylamino)fluoren **2** noch stärker wirksam sein sollten: Geht man von Naphthalin und Fluoren aus und nimmt man für **1** und **2** planare Bindungssysteme mit $C_{\text{Aryl}}-N$ -Bindungslängen von 140 pm^[3c] an, so ergibt sich für **2** ein kürzerer $N\cdots N$ -Abstand (231 pm) als für **1** (245 pm). Dementsprechend sollte die sterische Wechselwirkung zwischen den Me_2N -Gruppen in **2** auch dann größer als in **1** sein, wenn bei **2** – wie zu erwarten war – der $N\cdots N$ -Abstand durch entgegengesetzte Abweichung der $C_{\text{Aryl}}-N$ -Bindungen aus der Aren-Ebene vergrößert ist; bei **1** wurde dies durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelt^[3c]. Ein wichtiger Unterschied zwischen **1** und **2** sollte ferner darin bestehen, daß bei **2** die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome mehr als bei **1** entlang der $N\cdots N$ -Verbindungsline aufeinander zu gerichtet sind. Im Gegensatz zu **1a** ($N\cdots H\cdots N$ -Winkel: $\approx 140^\circ$)^[3a] konnte daher beim monoprotonierten **2a** mit einer nahezu linearen Wasserstoffbrücke gerechnet werden.



4,5-Diaminofluoren^[5a] ließ sich nach einem für die 1-Synthese beschriebenen Verfahren^[5b] mit Dimethylsulfat (Natriumhydrid, Tetrahydrofuran, 6 h Rückfluß) trotz der beträchtlichen sterischen Hinderung in 80proz. Ausbeute zu **2**^[6] ($F_p=69-69.5^\circ\text{C}$) methylieren.

2 bildet mit Perchlorsäure das **2a**-Perchlorat^[6] ($F_p=295-296^\circ\text{C}$, Zers.); mit Perchlorsäure im Überschuß wurde erwartungsgemäß keine doppelte Protonierung beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum von **2a**-Perchlorat (360 MHz, [D₆]Dimethylsulfoxid) ergeben die vier Methylgruppen ein einziges Signal bei $\delta=3.19$, das durch Kopplung mit dem Brücken-Proton zu einem Dublett aufgespalten ist; hierfür wird eine Kopplungskonstante ($J=2.03$ Hz) gefunden, die signifikant größer ist als beim **1a**-Perchlorat^[6] ($J=1.92$ Hz). Alle Fluoren-Protonen von **2a** sind im Vergleich zu denen von **2** als Folge der positiven Ladung an den Stickstoffatomen zu höheren δ -Werten verschoben. Das Brücken-Proton absorbiert stark tieffeldverschoben als verbreitertes Singulett bei $\delta=18.25$.

Die im Vergleich zu **1** stärkere Basizität von **2** ließ sich durch einfache Umprotonierungsversuche zeigen: Wird zu einer Lösung von **2** in [D₆]Dimethylsulfoxid **1a**-Perchlorat im Molverhältnis 1:1 gegeben, so treten die ¹H-NMR-Signale von **1** auf, und diejenigen von **2** werden entsprechend schwächer. Aus der Integration der Me_2N -Signale (**1**: $\delta=2.73$; **2**: $\delta=2.62$; **1a**: $\delta=3.11$; **2a**: $\delta=3.19$; 360 MHz) ergibt sich im Gleichgewicht ein 1/2-Verhältnis von etwa 4:1 (bei 33°C). **2** ist also imstande, **1a** weitgehend zu deprotonieren. Unter Verwendung des pK_a -Wertes von **1** läßt sich für **2** ein pK_a -Wert von näherungsweise 13.5 abschätzen.

Eine Röntgen-Strukturanalyse von **2a**-Perchlorat (Fig. 1) ergab, daß **2a** C_2 -Symmetrie hat und daß die C_2 -Achse (in Richtung der kristallographischen b -Achse) in der Fluoren-Ebene durch C(9) und die Mitte von C(4A)–C(4A)

verläuft. Entlang *b* sind **2a** und die Perchlorat-Ionen alternierend gestapelt. Die Stickstoffatome weichen in entgegengesetzten Richtungen um 23 pm, die Atome C(4) und C(4') um 10 pm aus der mittleren Ebene der übrigen C-Atome des Fluorens ab. Die Bindungswinkel am Stickstoff zeigen die unter Einbeziehung der Wasserstoffbrücke angenähert tetraedrische Anordnung an beiden N-Atomen. Der N...N-Abstand (262.6(2) pm) ist erwartungsgemäß sehr kurz; die N...H...N-Wasserstoffbrücke ist anders als in **1a** nahezu linear (178°).

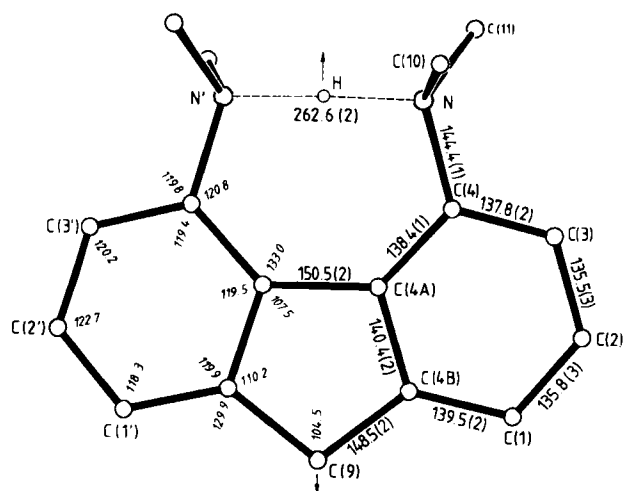


Fig. 1. Struktur des 2a-Teils von 2a-Perchlorat im Kristall; Aufsicht auf die Fluoren-Ebene. $a = 843.7(1)$, $b = 2554.5(2)$, $c = 829.2(1)$ pm, $\beta = 102.12(2)^\circ$; Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$; 2206 gemessene, 1212 als beobachtet eingestufte Reflexe; $R = 0.061$; $C(4)-N-C(10)$ 110.9° , $C(4)-N-C(11)$ 114.4° , $C(10)-N-C(11)$ 109.4° , $C(4)-N \cdots N$ 105.0° , $C(10)-N \cdots N$ 107.0° , $C(11)-N \cdots N$ 109.8° . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50498, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Vergleich von **1a** und **2a** zeigt deutlich den Einfluß sterischer Faktoren auf die N...H...N-Wasserstoffbrückenbindung. Die hier gefundene Abhängigkeit läßt für die 4,5-Bis(dimethylamino)-Derivate des 9,10-Dihydrophenanthrens und – falls zugänglich – des Phenanthrens noch ausgeprägtere „Protonenschwamm“-Eigenschaften erwarten.

Eingegangen am 24. Mai 1983 [Z 393]

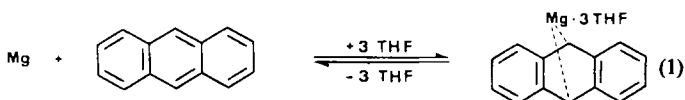
- [1] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 723.
- [2] Handelsname von Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, WI.
- [3] a) M. R. Truter, B. L. Vickery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 395; b) E. Haselbach, A. Henriksson, F. Jachimowicz, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1757; c) H. Einspahr, J.-B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 1611.
- [4] Vgl. R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1981, 2840, zit. Lit.
- [5] a) Hergestellt in teilweiser Abwandlung der Synthese von E. K. Weisburger, J. H. Weisburger, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 1396; E. K. Weisburger, *ibid.* 21 (1956) 698; b) H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* 1972, 558.
- [6] Für diese Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. 2: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 2.69 (s, 12H), 3.90 (s, 2H), 6.96 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.08 (d, J = 7.3 und 0.7 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 7.3 und 7.8 Hz, 2H); MS: m/z 252 (100%, M⁺), 237 (50), 222 (36), 221 (78), 208 (30), 206 (58) etc.; 2a-Perchlorat: ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Dimethylsulfoxid): δ = 3.19 (d, J = 2.03 Hz, 12H), 4.10 (s, 2H), 7.61 (d, J = 8.0 und 7.4 Hz, 2H), 7.71 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 18.25 (br. s. 1H).

„Organisch gelöstes“ Magnesium zur Synthese von Übergangsmetall-Komplexen und -Katalysatoren

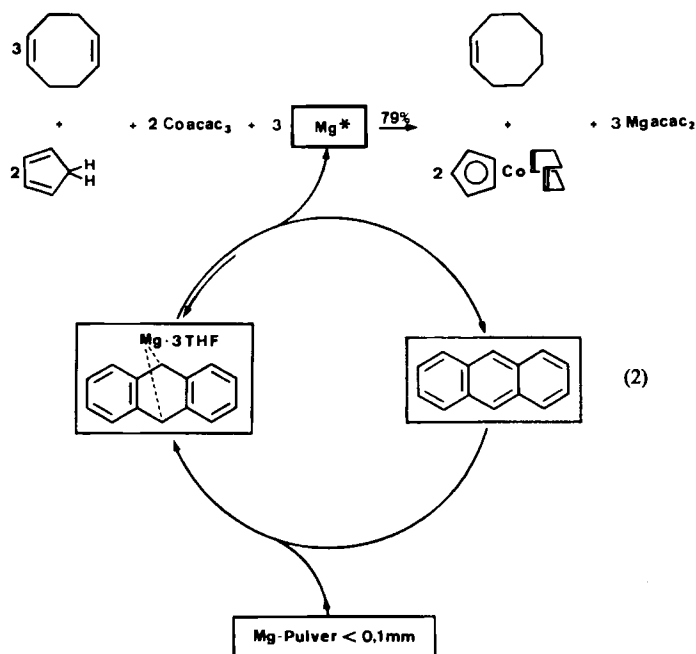
Von *Helmut Bönnemann**, *Borislav Bogdanović**,
Rainer Brinkmann, *Da-wei He* und *Bernd Spliethoff*

Für die Herstellung der im Titel genannten Spezies hat sich die Umsetzung von Übergangsmetallsalzen in Gegenwart geeigneter Liganden mit Reduktionsmitteln bewährt^[1]. Als solches empfiehlt sich Magnesiummetall^[2a], dessen Reaktivität jedoch stark von Größe und Reinheit seiner aktiven Oberfläche abhängt^[2b]. Obgleich es nicht an Versuchen fehlte, die Aktivität von elementarem Magnesium durch Zusätze zu verbessern^[2c], ist bisher kein allgemein anwendbares Herstellungsverfahren für Übergangsmetallkomplexe mit Magnesium als Reduktionsmittel bekannt.

Ausgehend von dem Befund^[3], daß der Zusatz einer katalytischen Menge Anthracen zu Magnesiumpulver in Tetrahydrofuran (THF) ein hochreaktives „organisch gelöstes“ Magnesium (Gleichgewicht (1)) erzeugt, haben wir einen einfachen Weg zu Übergangsmetallkomplexen ausgearbeitet, der erstmals die Verwendung von Magnesiumpulver zur reduktiven Synthese aller präparativ wichtigen Typen dieser Verbindungsklasse ermöglicht^[4].



Der Cylcus in Reaktion (2) verdeutlicht die katalytische Funktion des Anthracens bei der Aktivierung von Magnesiumpulver: Zunächst bildet der Kohlenwasserstoff mit dem Erdalkalimetall in THF ein schwach lösliches Addukt (zur Struktur vgl. ^[3c]). Die Adduktbildung ist reversibel^[3b], d. h. im Gleichgewicht entsteht quasi atomares Magnesium aus der Lösung. Also wirkt Anthracen als Phasen-Transfer-



**[*] Prof. Dr. H. Bönnemann, Prof. Dr. B. Bogdanović, R. Brinkmann,
D.-W. He, B. Spliethoff
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1**