

ANGEWANDTE CHEMIE

100. Jahrgang 1988

Heft 7

Seite 895–1040

„Protonenschwamm“-Verbindungen und die Geometrie von Wasserstoffbrücken: Aromatische Stickstoffbasen mit ungewöhnlicher Basizität**

Von Heinz A. Staab* und Thomas Saupe

Bei bestimmten aromatischen Diaminen („Protonenschwamm“-Verbindungen) werden ungewöhnlich hohe Basizitätskonstanten gefunden, die mit der räumlichen Wechselwirkung der eng benachbarten basischen Zentren zusammenhängen. Die wichtigsten Faktoren für diesen Effekt sind einerseits die starke sterische Spannung und die destabilisierend wirkende Überlappung der einsamen Stickstoff-Elektronenpaare der neutralen Diamine und andererseits die starke N···H···N-Wasserstoffbrücke, die bei Monoprotonierung gebildet wird und zu einer deutlichen Verringerung der sterischen Spannung führt. Durch systematische Variation der Strukturen solcher aromatischer Diamine wurden diese Effekte in Abhängigkeit von den räumlichen Faktoren, insbesondere von der Geometrie und der Bindungslänge der N···H···N-Wasserstoffbrücke, anhand von Röntgenstrukturanalysen untersucht. Die hydrophobe Abschirmung der basischen Zentren und der N···H···N-Wasserstoffbrücke, die für die bisherigen „Protonenschwamm“-Verbindungen charakteristisch war, ist zwar für die außerordentlich geringe Geschwindigkeit der Protonierung und Deprotonierung dieser Verbindungen maßgeblich, beeinflußt aber die hohe thermodynamische Basizität offenbar nicht: An einem neuen „Protonenschwamm“-Typ ohne jegliche hydrophobe Abschirmung ließ sich vielmehr zeigen, daß nach dem „Protonenschwamm“-Konzept sowohl sehr starke als auch kinetisch aktive Basen zugänglich sind. Die Eigenschaften der „Protonenschwamm“-Verbindungen sind Beispiele dafür, daß kooperative räumliche Wechselwirkungen reaktiver Strukturelemente zu Eigenschaften führen können, die sich aus einer Betrachtung der einzelnen funktionellen Gruppen nicht ableiten lassen. Solche „Proximitäteffekte“ haben zweifellos in Chemie und Biochemie eine allgemeine Bedeutung; die Untersuchung ihrer Struktur-Funktions-Beziehungen verdient eine stärkere Beachtung.

1. Einleitung

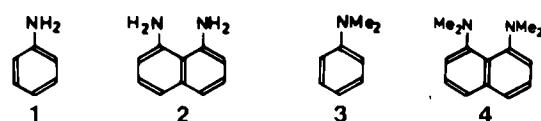
Unter den Eigenschaften chemischer Verbindungen fanden Acidität und Basizität seit den Anfängen einer wissen-

schaftlichen Chemie besonderes Interesse. Die umfangreichen quantitativen Angaben, die über Dissoziationskonstanten organischer Säuren und Basen seit langem zur Verfügung stehen, haben in den letzten Jahrzehnten zum theoretischen Verständnis der Bindungsverhältnisse organisch-chemischer Verbindungen entscheidend beigetragen. Die Kenntnis der Abhängigkeit der Acidität und Basizität von strukturellen Faktoren wie induktiven und mesomeren Effekten schien daher eine so gesicherte Grundlage zu haben^[2], daß mit größeren Überraschungen auf diesem Ge-

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

[**] Neue „Protonenschwamm“-Verbindungen, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: [1].

biet eigentlich kaum noch gerechnet wurde. Um so mehr Aufmerksamkeit fanden Alder et al.^[3], als sie 1968 über die ungewöhnlich hohe Basizität einer verhältnismäßig einfachen organischen Verbindung berichteten: Während Anilin 1 und 1,8-Diaminonaphthalin 2 als aromatische Amine erwartungsgemäß nahezu gleich starke Basen sind ($pK_a \approx 4.6$), hat 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin 4 eine zehn-millionenfach höhere Basizitätskonstante ($pK_a = 12.1$)^[4] als *N,N*-Dimethylanilin 3 ($pK_a \approx 5.1$).



Eingehende Untersuchungen zur Deutung der hohen Basizität von 4 wurden in den darauffolgenden Jahren vor allem in den Arbeitskreisen von Alder^[5-7] und von Hibbert^[4, 8] durchgeführt. Sie beschränkten sich allerdings im wesentlichen auf Verbindungen, die ebenso wie 4 dem Strukturtyp der *peri*-disubstituierten Naphthaline angehören. Wir haben in den vergangenen fünf Jahren durch die Synthese von „Protonenschwämmen“ mit anderen und stärker varierten aromatischen Grundstrukturen sowie durch Basizitäts- und Strukturbestimmungen an diesen Verbindungen zeigen können, daß ungewöhnlich hohe Basizitäten auch bei anderen aromatischen Diaminen mit räumlich benachbarten Stickstoffatomen auftreten können, so daß es möglich wurde, diesen Effekt in seiner Abhängigkeit von Abstand und räumlicher Orientierung der basischen Zentren auf einer breiteren Grundlage zu untersuchen.

Unser Interesse an diesen Verbindungen ging von der Annahme aus, die hohe Basizität von 4 und seinen Analoga sei entscheidend durch die Bildung einer besonders stabilen N...H...N-Wasserstoffbrücke in den monoprotonierten Basen bestimmt (siehe Abschnitt 2). Die große allgemeine Bedeutung, die den Wasserstoffbrücken in Chemie und Biochemie zukommt, ist heute unbestritten; es sei nur an die durch diesen Bindungstyp bestimmte Sekundärstruktur von Proteinen und die Basenpaarung von Nucleinsäuren erinnert. Um so überraschender ist es, wie unvollständig bisher die experimentell gesicherten Kenntnisse über die Abhängigkeit der Bindungsstärke von Wasserstoffbrücken von geometrischen Faktoren sind. Die Fragen, wie bei einer Wasserstoffbrücke X-H...Y die Bindungsenergie vom X...Y-Abstand abhängt und ob die lineare Anordnung X-H...Y und eine Ausrichtung entlang der Vorzugsrichtung der einsamen Elektronenpaare des Wasserstoffbrücken-Acceptors Y energetisch besonders bevorzugt sind, wurden zwar vielfach diskutiert^[8], doch konnten völlig überzeugende experimentelle Antworten auf diese Fragen bisher nicht gegeben werden^[9]. Dies hängt damit zusammen, daß für die Untersuchung dieser Problematik meist Kristallstrukturen von Verbindungen mit intermolekularen Wasserstoffbrücken herangezogen wurden, die aber nicht notwendigerweise der optimalen Wasserstoffbrücken-Geometrie, sondern einem Komromiß aus der Summe aller Gitterkräfte entsprechen. Bei den monoprotonierten „Protonenschwämmen“ liegen dagegen intramolekulare Wasserstoffbrücken vor, die eine unab-

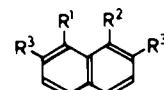
hängig zu messende molekulare Eigenschaft, nämlich die Basizität, beeinflussen. Durch systematische Änderungen der geometrischen Anordnung der beiden basischen Zentren sollte es daher im Prinzip möglich sein, auf dem Weg über die Basizitätskonstanten zu erfahren, wie die Bindungsstärke von Wasserstoffbrücken von geometrischen Faktoren abhängt. Dies entspricht dem Konzept der Simulation intermolekularer Wechselwirkungen durch strukturell eindeutig definierte intramolekulare Bindungssysteme, das zur Bestimmung der Strukturabhängigkeit beispielsweise von Charge-Transfer- und Excimeren-Wechselwirkungen^[10, 11] von uns angewendet wurde.

Die vorliegende Übersicht soll zunächst den Stand der Forschung über „Protonenschwämmen“ zusammenfassen, wie wir ihn Anfang der achtziger Jahre vorgefunden haben, und sich dann im wesentlichen mit eigenen Beiträgen zu diesem Gebiet beschäftigen. Diese Beiträge sind keineswegs abgeschlossen, so daß viele Fragen – gerade auch im Hinblick auf die zuletzt formulierten Ziele – noch offen bleiben müssen.

2. „Protonenschwamm“-Verbindungen mit Naphthalin-Struktur

Tabelle 1 zeigt die pK_a -Werte einiger substituierter 1,8-Diaminonaphthaline. Während die zunehmende *N*-Methylierung von 2 bei der Bis(methylamino)-Verbindung 5 und selbst beim *N,N,N'*-Trimethyl-Derivat 6 nur eine geringe – vor allem wohl durch den induktiven Effekt bedingte – Steigerung der Basizität zur Folge hat, bewirkt die Einführung der vierten *N*-Methyl-Gruppe bei 4 die sprunghafte Steigerung der Basizität um nahezu sechs Zehnerpotenzen.

Tabelle 1. Basizität einiger substituierter 1,8-Diaminonaphthaline [5]. Weitere Basizitätswerte siehe Tabelle 3 in Abschnitt 6.

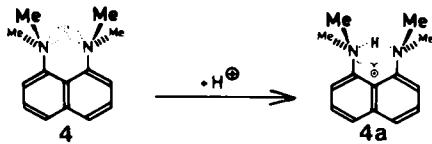


	R ¹	R ²	R ³	pK _a	Lit.
2	NH ₂	NH ₂	H	4.61	[3]
5	NHMe	NHMe	H	5.61	[3]
6	NMe ₂	NHMe	H	6.43	[3]
4	NMe ₂	NMe ₂	H	12.1	[3, 4]
7	NEt ₂	NEt ₂	H	12.7	[3, 4]
8	NMe ₂	NMe ₂	OMe	16.1	[5]
9	NEt ₂	NEt ₂	OMe	16.3	[5]

Dieser Verlauf der Basizitätszunahme bei zunehmender *N*-Methylierung von 2 legt die Annahme nahe, daß hier sterische Effekte eine entscheidende Rolle spielen. Diese Ansicht wird durch die Beobachtung gestützt, daß der Ersatz der Dimethylamino- durch Diethylamino-Gruppen bei Verbindung 7 zu einer weiteren Basizitätssteigerung führt. Ganz besonders wirksam ist in Bezug auf die Basizitätserhöhung die 2,7-Disubstitution durch Methoxy-Gruppen (Verbindungen 8 und 9 in Tabelle 1), die ebenfalls sterischen („buttressing“) Effekten zugeschrieben wird^[5, 6].

Die Basizitätssteigerung mit zunehmender sterischer Beanspruchung im Bereich der *peri*-ständigen Amino-Grup-

pen wird auf zwei im gleichen Sinne wirkende Faktoren zurückgeführt: Erstens wird zunehmend eine Anordnung der Dialkylamino-Gruppen zueinander erzwungen, in der die Abstoßung zwischen den einsamen Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen die freien Basen destabilisiert, und zweitens wird bei der Protonierung im Monokation eine intramolekulare Wasserstoffbrücke gebildet, die wegen des strukturell fixierten kurzen N···N-Abstands besonders stabil ist. Dadurch wird die destabilisierende Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare aufgehoben und die sterische Spannung stark verringert.

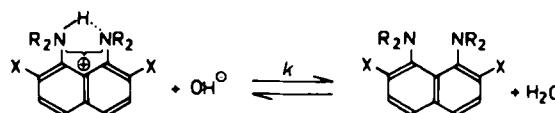


Mit der Stabilität des Monokations (z. B. 4a) hängt es zusammen, daß „Protonenschwämmen“ wie 4 trotz des Vorhandenseins zweier basischer Amino-Funktionen auch bei Zugabe von so starken Säuren wie Perchlorsäure oder Tetrafluoroborsäure im Überschuß nur monoprotoniert werden, während zum Beispiel 2 unter solchen Bedingungen doppelt protoniert wird. Der Basizitätsunterschied zwischen der ersten und zweiten Protonierungsstufe wurde bei „Protonenschwämmen“ des 4-Typs auf mindestens 20 pK_a -Einheiten geschätzt^[7], während dieser Unterschied normalerweise bei Diamino-Verbindungen je nach Struktur in der Größenordnung von 1 bis 5 pK_a -Einheiten liegt.

Die hohe Basizität der „Protonenschwämmen“ geht mit einer außerordentlich niedrigen Protonen-Übertragungsgeschwindigkeit einher, wobei diese mit zunehmender Basizität in der Reihe 4 > 7 > 8 > 9 weiter abnimmt. Während die Deprotonierung von Ammonium-Ionen durch das Hydroxid-Ion in der Regel diffusionskontrolliert verläuft ($k \approx 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[12], liegen die Geschwindigkeitskonstanten für die Protonen-Übertragungsreaktionen bei den „Protonenschwämmen“ um mehrere Zehnerpotenzen niedriger. Tabelle 2 zeigt dies für die Deprotonierung von 4a und einigen Analoga durch das Hydroxid-Ion.

Als Hauptursache für die niedrigen Protonen-Übertragungsgeschwindigkeiten sind die stabilen intramolekularen Wasserstoffbrücken und deren Abschirmung durch hydrophobe Gruppen anzusehen. Dies würde sowohl für eine einstufige Deprotonierung durch unmittelbaren An-

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten k für die Reaktion protonierter „Protonenschwämmen“ mit dem Hydroxid-Ion (DMSO = Dimethylsulfoxid) [13].



R	X	Lösungsmittel [v/v]	k [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
4a	Me	H	$1.9 \pm 0.4 \times 10^5$
		30% DMSO/Wasser	$6.1 \pm 0.5 \times 10^5$
7a	Et	H	$1.6 \pm 0.2 \times 10^4$
8a	Me	OMe	$4.4 \pm 0.5 \times 10^2$
9a	Et	OMe	3.3 ± 0.4

griff der Base am Brücken-Proton gelten als auch für einen zweistufigen Prozeß, bei dem zuerst die Wasserstoffbrücke gelöst und anschließend die „offene Form“ deprotoniert werden müßte. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen diesen beiden Mechanismen ist schwierig; aber es gibt deutliche Hinweise, die für den zweistufigen Mechanismus sprechen^[13, 14].

Die hohe thermodynamische Basizität der 1,8-Bis(dialkylamino)naphthaline bei gleichzeitiger kinetischer Inaktivität hat dieser Gruppe von Verbindungen die Bezeichnung „Protonenschwämmen“ eingetragen; ihr Verhalten gegenüber Protonen wurde mit dem eines Schwammes gegenüber Wasser verglichen: „Sponges are not kinetically active in seeking water, they merely mop it up when it is presented to them“^[16]. Die kinetische Inaktivität der bisher bekannten „Protonenschwämmen“ hat dazu geführt, daß diese Verbindungen trotz ihrer hohen Basizität und ihrer äußerst geringen Nucleophilie kaum als Hilfsbasen bei organisch-chemischen Synthesen angewendet werden^[15].

Wegen der zentralen Bedeutung, die den sterischen Effekten für die Eigenschaften der „Protonenschwämmen“ kommt, ist eine genauere Kenntnis der Molekülstrukturen sowohl der freien Basen als auch der monoprotonierten Salze von besonderem Interesse. In der Reihe der 1,8-Bis(dialkylamino)naphthaline liegen Röntgenstrukturanalysen für 4 und für 4a vor. Bei 4^[16] führt die sterische Spannung durch die beiden *peri*-ständigen Dimethylamino-Gruppen zu einer deutlichen Abweichung der Naphthalin-Einheit von der ebenen Anordnung. Durch eine Verdrillung entlang der zentralen C4a–C8a-Bindung weichen die Dimethylamino-Gruppen einander aus; ihre Stickstoffatome liegen um 40 pm ober- bzw. unterhalb der mittleren Ringebene. Durch Aufweitung des Winkels C1–C8a–C8 auf 125.8° kommt es zu einer Verlängerung des C1···C8-Abstands auf 256 pm (Naphthalin: 245 pm), wodurch sich eine weitere Entfernung der Dimethylamino-Gruppen voneinander ergibt: der N···N-Abstand ist mit 279 pm wesentlich größer als der fiktive Abstand von 245 pm, der sich für ein planares Naphthalin-System mit parallelen C_{Aryl}–N-Bindungen ergeben würde. Die Dimethylamino-Gruppen nehmen durch Rotation um die C_{Aryl}–N-Bindungen eine Konformation ein, bei der jeweils eine Methyl-Gruppe nahezu in der Ringebene liegt und in der die einsamen Elektronenpaare am Stickstoff der destabilisierenden Überlappung so weit wie möglich aus dem Wege gehen.

Die sterische Entlastung, die sich bei der Protonierung von 4 ergibt, ist der Struktur des monoprotonierten Kations 4a unmittelbar zu entnehmen. Wenn auch für 4a aus zwei verschiedenen Strukturanalysen – einmal für ein Kupfer(II)- und ein Magnesium-tris(hexafluoracetonylacetat)^[17], zum anderen für ein Bromiddihydrat^[18] – teilweise widersprüchliche Ergebnisse vorliegen, stimmen die beiden erhaltenen Strukturen doch in diesem Punkte überein: Die Abweichung des Naphthalin-Systems von der planaren Anordnung ist bei 4a wesentlich geringer als bei 4. Dementsprechend ist der N···N-Abstand in 4a (260 bzw. 265 pm^[17], 255.4 pm^[18]) beträchtlich kürzer als in 4. Die Dimethylamino-Gruppen sind als Folge der Bildung einer stabilen intramolekularen Wasserstoffbrücke und der damit verbundenen Ausschaltung der „lone pair“-Abstoßung um die C_{Aryl}–N-Bindung aufeinander zu gedreht. Die

Wasserstoffbrücke kann aufgrund der räumlichen Verhältnisse allerdings nicht linear sein, sondern ist stark gewinkelt (Winkel N···H···N: 141°^[17], 153°^[18]). Die Positionen der Nicht-Wasserstoffatome von **4a** sind in Bezug auf die Wasserstoffbrücke innerhalb der Fehlgrenzen symmetrisch; auf eine Symmetrie der Wasserstoffbrücke selbst kann aus den Röntgenstrukturanalysen jedoch nicht geschlossen werden (siehe Abschnitt 3).

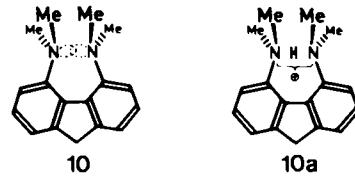
Das ¹H-NMR-Spektrum von **4a** zeigt für das Proton in der N···H···N-Wasserstoffbrücke ein verbreitertes Singulett mit einer ungewöhnlichen Tieffeldverschiebung: $\delta = 18.31$ (in Dimethylsulfoxid) und $\delta = 19.5$ (in Trifluoresigsäure)^[3]. Durch Kopplung mit diesem Proton ist das Signal für die zwölf Protonen der beiden Dimethylamino-Gruppen zu einem Dublett aufgespalten. Die Methyl-Protonen in **4a** sind also – ebenso wie die einander entsprechenden Naphthalin-Protonen – magnetisch äquivalent. Aber auch daraus kann nicht auf eine strukturelle Äquivalenz im Sinne einer symmetrischen N···H···N-Wasserstoffbrücke geschlossen werden^[19], denn der zu erwartende schnelle Austausch des Brücken-Protons zwischen den beiden Positionen einer unsymmetrischen Wasserstoffbrücke würde eine magnetische Äquivalenz zwangsläufig erklären.

Für eine sehr starke, aber dennoch unsymmetrische Wasserstoffbrücke spricht der für **4a** beobachtete ²H-Iso-topeneffekt auf die chemische Verschiebung des in der Wasserstoffbrücke gebundenen Wasserstoffs [$\Delta\delta(^1\text{H}, ^2\text{H}) = +0.6 \text{ ppm}$]^[20] in Verbindung mit den theoretischen Überlegungen von Forsén et al.^[21]. Ebenso stützen ESCA-Untersuchungen an **4a**-Tetrafluoroborat das Vorhandensein zweier nicht äquivalenter Stickstoffatome in **4a**, was auf eine unsymmetrische N···H···N-Wasserstoffbrücke hindeutet^[22].

3. „Protonenschwamm“-Verbindungen mit Fluoren-Struktur

Daß sich nach der Entdeckung der besonderen Basizität des 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalins **4**^[3] die Suche nach neuen und basischeren „Protonenschwämmen“ lange Zeit weitgehend darauf beschränkte, das 1,8-Diaminonaphthalin-System durch unterschiedliche Substitution abzuwandeln, ist insofern erstaunlich, als sich die beiden für maßgeblich gehaltenen Effekte hier aus räumlichen Gründen nicht optimal auswirken können: Erstens sollte die abstoßende Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren, die die freien Basen destabilisiert, bei Amino-Gruppen in *peri*-Stellung des Naphthalins geringer sein als bei Systemen, bei denen diese Elektronenpaare in oder nahe der N···N-Verbindungsleitung angeordnet sind, und zweitens können bei den protonierten „Protonenschwämmen“ des Naphthalin-Typs – wie auch die Strukturanalyse von **4a** zeigte – keine linearen N···H···N-Wasserstoffbrücken entstehen, wie sie allgemein als energetisch optimal angenommen werden^[8]. Einfache Modellbetrachtungen zeigen, daß diese beiden Faktoren bei Fluorenen mit Dialkylamino-Gruppen in Position 4 und 5 günstiger sein sollten: Der N···N-Abstand sollte hier geringer sein (für ein fiktives planares Molekül ergibt sich hierfür auf der Basis der Fluoren-Struktur 231 pm gegenüber 245 pm bei *peri*-substituierten Naphthalinen); vor allem war aber da-

mit zu rechnen, daß in einem 4,5-Bis(dialkylamino)fluoren die freien Elektronenpaare mehr als bei **4** entlang der direkten N···N-Verbindungsleitung ausgerichtet sind und daß dementsprechend bei der Monoprotonierung eine nahezu lineare N···H···N-Wasserstoffbrücke gebildet würde.



Ausgehend von diesen Überlegungen haben wir 4,5-Bis(dimethylamino)fluoren **10** synthetisiert^[23]. Bei dieser Synthese war bemerkenswert, daß sich 4,5-Diaminofluoren mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Natriumhydrid^[24] (Tetrahydrofuran, 3 h Rückfluß) trotz der beträchtlichen sterischen Spannung, die bei dieser Reaktion aufgebaut werden muß, in 90proz. Ausbeute vierfach *N*-methylieren ließ.

10 zeigt typisches „Protonenschwamm“-Verhalten, indem es auch mit Perchlorsäure im Überschuß keine doppelte Protonierung ergibt, sondern nur das monoprotonierte **10a**-Perchlorat bildet. Im ¹H-NMR-Spektrum von **10a**-Perchlorat absorbiert das Brücken-Proton stark tieffeldverschoben als verbreitetes Singulett bei $\delta = 18.25$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 360 MHz). Die vier Methyl-Gruppen ergeben ein einziges Signal bei $\delta = 3.19$, das durch Kopplung mit dem Brücken-Proton zu einem Dublett aufgespalten ist; die hierfür ermittelte Kopplungskonstante ($J = 2.03 \text{ Hz}$) ist signifikant größer als bei **4a**-Perchlorat ($J = 1.92 \text{ Hz}$).

Die stärkere Basizität von **10** im Vergleich zu **4** zeigte sich schon bei einfachen Umprotonierungsversuchen: Wurde zu einer Lösung von **10** in $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ **4a**-Perchlorat im Molverhältnis 1:1 gegeben, so ließ sich ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration der Me_2N -Signale (**4**: $\delta = 2.73$; **10**: $\delta = 2.62$; **4a**: $\delta = 3.11$; **10a**: $\delta = 3.19$; 360 MHz) die weitgehende Deprotonierung von **4a** durch **10** erkennen. Der pK_a -Wert für **10** ergab sich auf der Grundlage der UV/VIS-spektroskopischen Messung des **10/10a**-Verhältnisses in 35% (v/v) Dimethylsulfoxid/Wasser ($I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, 25°C) zu 12.8 ± 0.1 ^[32]. Dies ist ein deutlich höherer Wert als der unter analogen Bedingungen bestimmte Wert für **4** (12.1 ± 0.1)^[25, 32].

Aus der Röntgenstrukturanalyse von **10a**-Perchlorat^[23] geht hervor, daß der **10a**-Teil C_2 -Symmetrie hat mit einer C_2 -Achse, die in Richtung der kristallographischen *b*-Achse durch C9 und die Mitte der zentralen CC-Bindung des Fluoren-Fünfrings verläuft (Abb. 1). Die Atome C4 und C4i (=C5) weichen in entgegengesetzten Richtungen um 10 pm aus der mittleren Ebene der übrigen Kohlenstoffatome des Fluorens ab; dies ist eine Folge der sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden Dimethylamino-Gruppen, deren Stickstoffatome sich um 23 pm oberhalb bzw. unterhalb der mittleren Molekülebene befinden. Die Abweichungen von der Planarität als Folge der sterischen Spannung bei **10a** ähneln denen des Naphthalin-Systems in **4a**. Im Unterschied zu **4a** ist aber in **10a** die N···H···N-Wasserstoffbrücke nahezu perfekt linear (N···H···N-Winkel: 178°). Die Bindungswinkel an den

Stickstoffatomen entsprechen unter Einbeziehung der Wasserstoffbrücke sehr weitgehend einer tetraedrischen Anordnung, wie dies bei den oben erwähnten Modellbetrachtungen vorausgesetzt worden war. Der N···N-Abstand ist mit 262.6(2) pm für eine lineare N···H···N-Wasserstoffbrücke ungewöhnlich kurz, wie der Vergleich mit den sonst für N···H···N-Wasserstoffsbrücken angegebenen N···N-Abständen (290–320 pm)^[8] zeigt (dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß sich diese Vergleichswerte auf N···H···N-Wasserstoffsbrücken ohne positive Ladung beziehen).

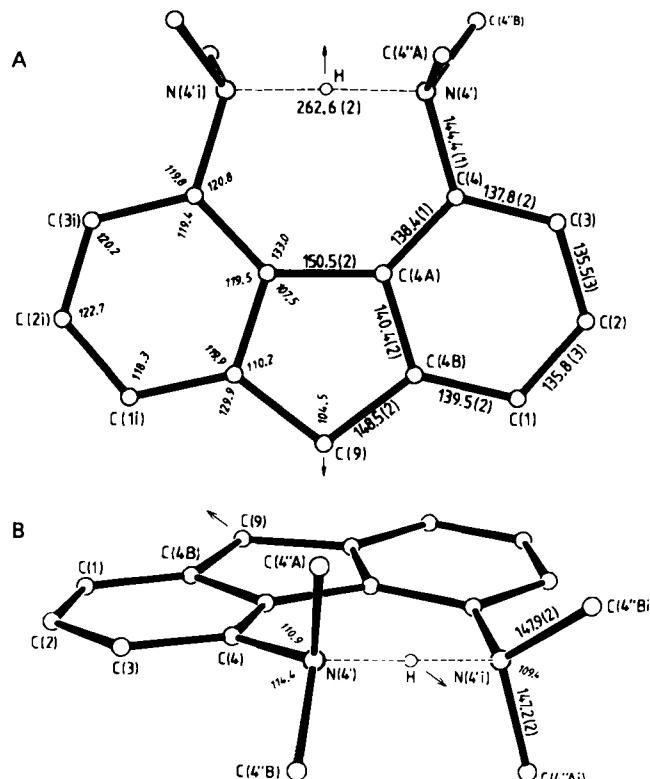


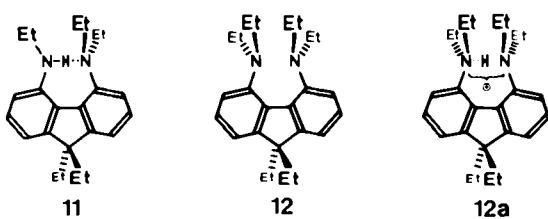
Abb. 1. Struktur des **10a**-Teils von **10a**-Perchlorat im Kristall. A) Ansicht auf die Fluoren-Ebene, B) Ansicht von seitlich oben (Bindungswinkel in Grad, Abstände in pm; in Klammern Standardabweichungen) [23].

Der C_2 -Symmetrie von **10a** würde eine symmetrische Wasserstoffbrücke mit einfachem Potentialminimum entsprechen; aber dies kann aus der Röntgenstrukturanalyse nicht gefolgt werden, da diese zwischen einer symmetrischen Wasserstoffbrücke und einer kurzen, unsymmetrischen Wasserstoffbrücke mit doppelten, aber nahe beieinander liegenden Potentialminima nicht unterscheiden kann. Auch ein 1:1-Fehlordnungseffekt könnte hier eine scheinbare C_2 -Symmetrie ergeben. Der Deuterium-Isotopeneffekt nach Forsén et al.^[21] spricht für **10a**-Perchlorat mit $\Delta\delta(^1\text{H}, ^2\text{H}) = +0.50 \pm 0.03$ ppm ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 360 MHz; 33°C) eher für eine sehr starke, aber noch unsymmetrische Wasserstoffbrücke.

Die Überlegungen, die der Synthese von **10** als effektivem „Protonenschwamm“ zugrundelagen, ließen sich durch das He(I)-Photoelektronenspektrum von **10** weiter bestätigen^[26]. Die durch Vergleichsstoffen und entsprechende MO-Berechnungen gestützte Zuordnung des PE-Spektrums zeigt eine Aufspaltung von $\Delta E = 2.2$ eV zwischen den beiden Orbitalen n_+ und n_- der Dimethylami-

no-Gruppen. Diese Aufspaltung, ein Maß für die Through-space-Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome, ist signifikant größer als in **4**, für das eine Aufspaltung von 2.0 eV gefunden wurde^[27]. Dies spricht dafür, daß auch die destabilisierende Wechselwirkung zwischen den beiden Dimethylamino-Gruppen in der freien Base, die neben der stabilen Wasserstoffbrücke im monoprotonierten Salz als Ursache der „Protonenschwamm“-Eigenschaften angesehen wird, bei **10** gegenüber **4** verstärkt im Sinne einer Basizitätserhöhung wirksam ist.

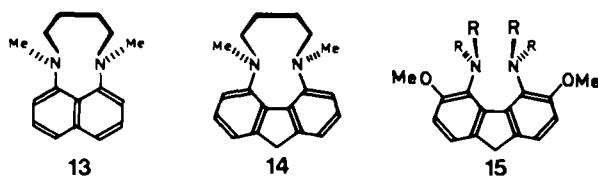
Im Gegensatz zur glatten Synthese der Bis(dimethylamino)-Verbindung **10** gelang die vierfache *N*-Ethylierung von 4,5-Diaminofluoren wegen der stärkeren sterischen Behinderung nicht mit dem ursprünglich gewünschten Ergebnis. Selbst unter Bedingungen, unter denen an den Stickstoffatomen eine nur dreifache Ethylierung erfolgte (Ethyliodid, Natriumhydrid, 3 h Rückfluß in Tetrahydrofuran), war die 9-Stellung des Fluorens bereits vollständig ethyliert: In 70% Ausbeute war 4-Diethylamino-9,9-diethyl-5-ethylaminofluoren **11** entstanden^[28]. Die starke Tieffeldverschiebung des Aminoprotons ($\delta = 9.5$ statt des üblichen Bereichs $\delta = 3.0\text{--}5.5$ für Aryl-NH-Protonen) und das IR-Spektrum von **11** zeigen, daß hier eine starke intramolekulare N–H···N-Wasserstoffsbrücke vorliegt. Es ist anzunehmen, daß die Einführung der vierten *N*-Ethyl-Gruppe durch diese Wasserstoffsbrücke erschwert ist, zumal der Angriff der Hilfsbase Natriumhydrid auf dieses Brücken-Proton und die nachfolgende Reaktion mit Ethyliodid durch die drei raumerfüllenden *N*-Ethyl-Gruppen wirksam abgeschirmt sind. Tatsächlich blieb **11** beim Versuch, die vierte *N*-Ethyl-Gruppe mit Ethyliodid im Überschuß und Natriumhydrid einzuführen, auch nach 15 h in siedendem Tetrahydrofuran unverändert. Dagegen ergab der Versuch der *N*-Ethylierung von 4,5-Diaminofluoren mit Diethylsulfat im Überschuß in Gegenwart von Natriumhydrid (4 d, Rückfluß in Tetrahydrofuran) in 74% Ausbeute **12**^[29].



Wie zu erwarten war, bildet **12** mit Perchlorsäure – auch im Überschuß – das Monoperchlorat **12a**·ClO₄. ¹H-NMR-spektroskopische Umprotonierungsversuche zwischen **4** und **12** ergaben für **12** eine höhere Basizität als für **10**. Die Bestimmung des pK_a -Wertes in dem bisher verwendeten Lösungsmittelgemisch (35% (v/v) Dimethylsulfoxid/Wasser) stieß auf Schwierigkeiten, da die sechs Ethylgruppen in **12** das Molekül so hydrophob machen, daß eine ausreichende Löslichkeit erst in 60% Dimethylsulfoxid/Wasser erreicht werden konnte. Aus der UV/VIS-spektrometrischen Bestimmung des **12**/**12a**-Gleichgewichts ergab sich durch Extrapolation unter Bezug auf die ebenfalls in diesem Lösungsmittelgemisch gemessene Verbindung **9** (siehe Tabelle 1)^[5] ein pK_a -Wert von 13.6 (± 0.2)^[28]. Die Basizitätssteigerung gegenüber **10** (pK_a =

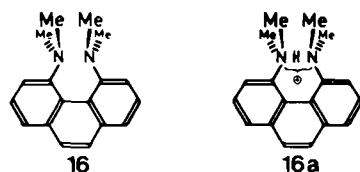
12.8 ± 0.1) entspricht also innerhalb der Fehlertgrenzen derjenigen, die in der Naphthalin-Reihe bei einem Vergleich der Bis(dimethylamino)-Verbindung 4 mit der Bis(diethylamino)-Verbindung 7 gefunden wurde.

Daß bei entsprechender Substitution die „Protonenschwämme“ der Fluoren-Reihe jeweils stärkere Basen als die der Naphthalin-Reihe sind, zeigt auch der Vergleich von 13 ($pK_a = 13.6$)^[30] mit 14 ($pK_a = 14.1$)^[29]. In diesem Zusammenhang interessieren uns 3,6-dimethoxy-substituierte 4,5-Bis(dialkylamino)fluorene 15, deren Synthese begonnen wurde^[31]; sie sollten innerhalb der Naphthalin- und Fluoren-Reihen die basischsten „Protonenschwäme“ sein.



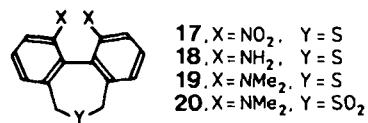
4. „Protonenschwamm“-Verbindungen mit Phenanthren-Struktur

Aufgrund der Ergebnisse in der Fluoren-Reihe erschienen 4,5-Bis(dialkylamino)-Derivate des Phenanthrens als aussichtsreiche Kandidaten für noch wirksamere „Protonenschwäme“; Modellbetrachtungen, wie sie zum Fluoren-System 10 geführt hatten, ließen für 4,5-Bis(dimethylamino)phenanthren 16 einen noch kürzeren N...N-Abstand und damit eine noch stärkere sterische Behinderung der Dimethylamino-Gruppen mit ungünstiger Überlappung der Stickstoff-Elektronenpaare erwarten als für die Fluoren-Verbindung 10, und für das Mono-Kation 16a war eine angenähert lineare N...H...N-Wasserstoffbrücke mit noch kürzerem N...N-Abstand als in 10a vorzusehen.

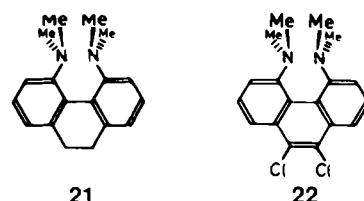


Die Synthese von 16 erwies sich wegen der starken sterischen Spannung des Moleküls als außerordentlich schwierig. Von den zahlreichen Syntheseversuchen^[28] seien hier nur die folgenden erwähnt: Ausgehend von 2,2'-Bis(brommethyl)-6,6'-dinitrobiphenyl erhielt man mit Natriumsulfid das Dibenzo[c,e]thiepin 17. Dessen Reduktion (Zinkstaub, Eisessig) ergab die Diamino-Verbindung 18, die mit Dimethylsulfat/Natriumhydrid in Tetrahydrofuran zur Bis(dimethylamino)-Verbindung 19 methyliert werden konnte. Oxidation mit Peroxytrifluoressigsäure führte zum cyclischen Sulfon 20, das durch Vakuum-Gasphasenpyrolyse in befriedigender Ausbeute 4,5-Bis(dimethylamino)-9,10-dihydrophenanthren 21 ergab^[32], auf dessen „Protonenschwamm“-Eigenschaften im Zusammenhang mit seiner nicht-planaren Struktur in Abschnitt 6 eingegangen wird.

Die 9,10-Dihydrophenanthren-Verbindung 21 konnte – offenbar wegen der dabei erforderlichen Einführung einer



besonders hohen sterischen Spannung – trotz Anwendung der verschiedensten Methoden nicht zu 16 dehydriert werden. Die Synthese von 16 gelang aber ausgehend von 20 durch Ramberg-Bäcklund-Umlagerung in der Variante von Meyers et al.^[33], die in einer angesichts der sterischen Verhältnisse überraschend hohen Ausbeute (53%) zu 4,5-Bis(dimethylamino)-9,10-dichlorphenanthren 22 führte. 22 konnte über einen Halogen-Metall-Austausch in 16 überführt werden (Lithium, Tetrahydrofuran, 1.5 h, -55 bis -35°C ; Methanol, 55%)^[32].



Erwartungsgemäß bildet 16, auch mit Säure im Überschuß, nur ein Monoprotonierungsprodukt, z. B. mit Perchlorsäure 16a-Perchlorat. In dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (360 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) erscheint die Resonanz des in der N...H...N-Brücke gebundenen Protons bei $\delta = 18.37$; der hohe positive Isotopeneffekt, der für dieses Proton beobachtet wird [$\Delta\delta(^1\text{H}, ^2\text{H}) = +0.47 \pm 0.03$ ppm], spricht auch in diesem Fall für eine sehr starke, aber noch unsymmetrische Wasserstoffbrücke. Auch der Gang der Konstante für die Kopplung dieses Brücken-Protons mit den N-Methyl-Gruppen (4a: $J = 1.92$; 10a: 2.03 ; 16a: 2.17 Hz) legt eine besonders starke Wasserstoffbrücke für 16a nahe.

Während bei den monoprotonierten Systemen 4a und 10a die aromatischen Grundgerüste von der Planarität nicht sehr stark abweichen, führt die beträchtliche Erhöhung der sterischen Spannung in 16a zu einer drastischen Deformation des aromatischen Systems, der bei 16a im Vergleich zu 4a und 10a wegen der zweiatomigen Brücke natürlich auch stärker nachgegeben werden kann. Die Struktur von 16a ist gekennzeichnet durch eine starke helicale Verdrillung des Phenanthren-Systems um 23° entlang der C12-C13-Achse (Abb. 2). Sie führt dazu, daß C4 und C5 bereits um 30 und 29 pm sowie N4' und N5' um 75 und 72 pm ober- bzw. unterhalb der mittleren Phenanthren-Ebene liegen. Die Aufweitung der Bindungswinkel an C12 und C13 auf 128° vermindert weiter die sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Dimethylamino-Gruppen. Dennoch ist der N...N-Abstand in 16a mit 254.4 pm signifikant kürzer als der N...N-Abstand in 10a (262.6 pm); er ist einer der kürzesten Abstände, die bisher für angenähert lineare N...H...N-Wasserstoffbrücken gefunden wurden. Die geringfügige Abweichung von der Linearität der Wasserstoffbrücke (N...H...N-Winkel: 168°) ist mit der Beibehaltung einer nahezu tetraedrischen Anordnung an den beiden Stickstoffatomen in Einklang.

Aufgrund der Röntgenstrukturanalyse von 16a-Perchlorat konnte, gestützt auch durch die $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnis-

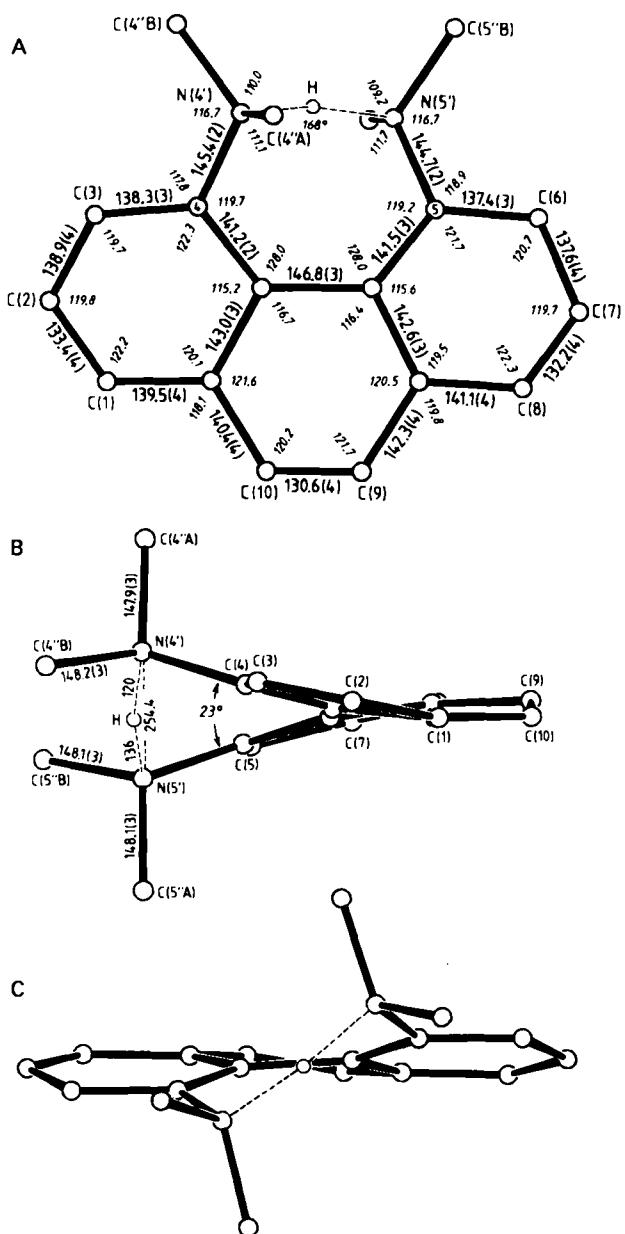


Abb. 2. Struktur des **16a**-Teils von **16a**-Perchlorat im Kristall. A) Aufsicht auf die Phenanthren-Ebene, B) Seitenansicht entlang der C₂...C₇-Achse, C) Ansicht entlang der (angenäherten) C₂-Achse (Bindungswinkel in Grad, Abstände in pm; in Klammern Standardabweichungen) [32].

nisse, eine sehr starke intramolekulare N...H...N-Wasserstoffbrücke angenommen werden. Ferner war für die freie Base **16** ein kürzerer N...N-Abstand als bei **4** und **10** und damit eine stärker destabilisierende Wechselwirkung zwischen den einsamen Stickstoff-Elektronenpaaren zu erwarten, was mit vorläufigen PE-spektroskopischen Ergebnissen ($\Delta E = 2.6$ eV für die n_+/n_- -Aufspaltung)^[34] übereinstimmt. Beide Effekte hatten erwarten lassen, daß **16** deutlich basischer als **10** ist. Zwar findet man experimentell für **16** die starke Basizität eines ausgeprägten „Protonenschwamms“, aber die genaue Bestimmung des pK_a -Wertes unter den für **10** angegebenen Bedingungen (siehe oben) zeigte, daß die Basizität gegenüber **10** überraschenderweise nicht erhöht, sondern auf $pK_a = 11.5 \pm 0.1$ erniedrigt ist^[32] (siehe Tabelle 3 in Abschnitt 6).

Zur Deutung der gefundenen Basizitätsabstufung in der Reihe **4** ($pK_a = 12.1$), **10** (12.8), **16** (11.5) kommen mehrere

strukturelle Faktoren in Frage. Eine Erklärung für die gegenüber **10** verringerte Basizität von **16** könnte sein, daß die N...H...N-Wasserstoffbrücke in **16a** als Folge der besonders großen sterischen Spannung in diesem System stärker komprimiert ist, als es dem energetisch optimalen N...N-Abstand einer solchen Wasserstoffbrücke entspricht. Eine plausible Annahme wäre aber auch, daß in **16** die sterische Spannung so viel stärker als in **4** und **10** ist, daß die Protonierung keine entsprechende sterische Entlastung bringen kann, wie sie aus dem Vergleich der Molekülstrukturen **4/4a** und der später beschriebenen Systeme **24/24a** und **25/25a** (Abb. 4 und 5) deutlich wird. Die starke Deformation, die für **16a** aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgeht, während **4a** und **10a** nicht so stark deformiert sind, scheint für diese These zu sprechen. Die kürzlich abgeschlossene Strukturanalyse von **16**^[35] (Abb. 3) zeigt, daß bei **16** die Torsion der „Biphenyl-Einheit“ um die zentrale CC-Bindung des Phenanthrens 36° beträgt und daß die C4-N4' und C5-N5'-Bindungen in der Projektion auf die Ebene, die die zentrale Bindung C12-C13 in der Mitte senkrecht schneidet, einen Winkel von 44° miteinander bilden (Abb. 3B). Neben der Verdrillung um die zentrale CC-Bindung fällt die Abwinkelung der peripheren Sechsringe der Phenanthren-Einheit gegeneinander auf, wodurch die Atome C2, C12, C13 und C7 nicht mehr auf einer Achse liegen (Abb. 3C). Dies – ebenso wie die Aufweitung der Winkel C5-C13-C12 und C4-C12-C13 – führt zu einer mittleren Abweichung von C4 und C5 um 53 pm und für N4' und N5' um 104 pm in entgegengesetzten Richtungen aus der mittleren Ebene der Atome des zentralen Sechsringes. Das Resultat dieser Deformationen ist für die Dimethylamino-Gruppen ein N...N-Abstand von 278.3 pm, der – wie die Struktur von **16a** zeigt (Abb. 2) – durch die Monoprotonierung von **16** auf 254.4 pm verringert wird. Zweifellos führt also die Protonierung von **16** zu einer Verminderung der sterischen Abstoßung der Dimethylamino-Gruppen. Aber die damit einhergehende stärkere Einebnung des Phenanthren-Systems ist mit sterischen Deformationen an anderer Stelle verbunden, wie zum Beispiel die zusätzliche Aufweitung der externen Winkel an C12 und C13 zeigt. Eine halbwegs quantitative Abschätzung der Netto-Entlastung der sterischen Spannung ist daher kaum möglich.

Schließlich ist im Zusammenhang mit der beobachteten Basizitätsabstufung in der Reihe **4/10/16** noch auf den folgenden Strukturunterschied zwischen **4a** und **10a** einerseits und **16a** andererseits hinzuweisen: Bei **4a** und **10a** sind wegen der beinahe planaren aromatischen Grundgerüste die Dimethylamino-Gruppen so angeordnet, daß sie die N...H...N-Wasserstoffbrücke weitgehend nach allen Seiten hydrophob abschirmen (siehe Abb. 1 und^[17,18]). Bei **16a** dagegen sind die Dimethylamino-Gruppen wegen der besonderen sterischen Spannung so weit in entgegengesetzten Richtungen aus der mittleren Phenanthren-Ebene entfernt, und sie sind zur Bildung einer linearen N...H...N-Brücke so um die C_{Aryl}-N-Bindungen gedreht, daß eine ausgeprägte hydrophobe Abschirmung der N...H...N-Wasserstoffbrücke wie in **4a** und in **10a** hier nicht allseitig gegeben ist (vgl. Abb. 1B und 2C). Wenn also für die Stärke der Wasserstoffbrücke und damit für die Basizität der „Protonenschwämme“ außer dem N...N-Abstand und der geometrischen Anordnung (li-

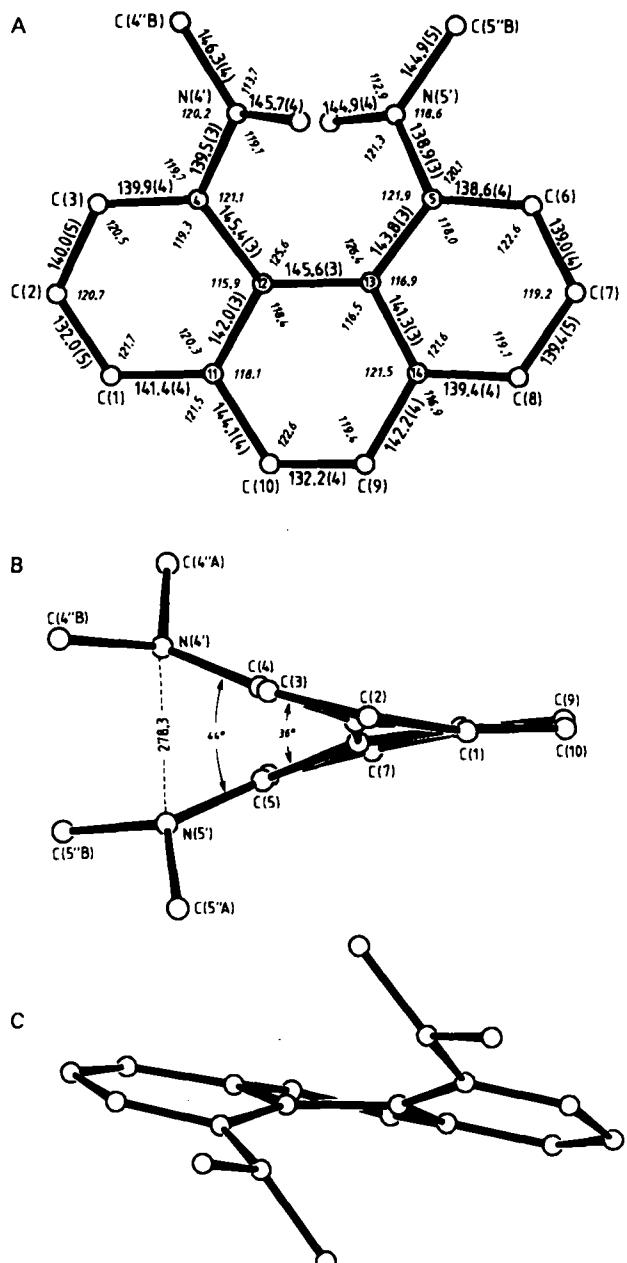


Abb. 3. Struktur von **16** im Kristall. A) Aufsicht auf die Phenanthren-Ebene. B) Seitenansicht, C) Ansicht entlang der (angenäherten) C_2 -Achse (Bindungswinkel in Grad, Abstände in pm; in Klammern Standardabweichungen) [35].

near oder gewinkelt) der $N \cdots H \cdots N$ -Wasserstoffbrücke auch deren hydrophobe Abschirmung von Bedeutung ist, dann könnte der gefundene Basizitätsunterschied zwischen **16a** und **10a** (oder **4a**) auch auf dieser Basis zu erklären sein (vgl. aber Abschnitt 8).

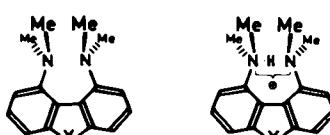
Diese Erklärungsversuche für die Basizitätsabstufung in der Reihe **4/10/16** zeigen, daß auch innerhalb dieser Reihe sehr ähnlicher und relativ einfacher Verbindungen mehrere Faktoren zu berücksichtigen sind. Um diese Faktoren besser differenzieren zu können, wurden die in den Abschnitten 5 und 6 beschriebenen Systeme synthetisiert.

Auch die 9,10-Dichlor-Verbindung **22** bildet erwartungsgemäß ein Monoperchlorat, für das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 360 MHz) für das $N \cdots H \cdots N$ -Proton die Resonanz bei $\delta = 17.7$ beobachtet wird. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Bestimmung des Umprotonierungs-Gleichgewichts mit **4** ergab für **22** nur einen pK_a -

Wert von etwa 10.4. Die Verringerung gegenüber dem pK_a -Wert von **16** (11.5) dürfte auf den induktiven Effekt der Chlor-Substituenten zurückzuführen sein. – Auf die Basizität des 4,5-Bis(dimethylamino)-9,10-dihydrophenanthrens **21** wird im Zusammenhang mit verwandten Biphenyl-Systemen eingegangen (Abschnitt 6).

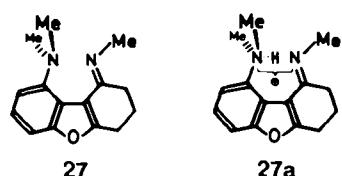
5. „Protonenschwamm“-Verbindungen mit Dibenzofuran-, Dibenzothiophen- und Dibenzoselenophen-Strukturen

Der vorausgegangene Vergleich der Basizitäten der „Protonenschwämme“ mit Naphthalin-, Fluoren- und Phenanthren-Strukturen (**4/10/16**) zeigte, daß in dieser Reihe das Fluoren-System **10** die höchste Basizität hat. Es interessierten daher die Fluoren-analogen Verbindungen **23** bis **26**, bei denen durch Variation des Heteroatoms im zentralen Fünfring von Sauerstoff über Schwefel und Selen bis zu Tellur eine abgestufte Veränderung der Wechselwirkung zwischen den Dimethylamino-Gruppen in den Stellungen 1 und 9 zu erwarten war. Aufgrund der Röntgenstrukturanalysen von Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Dibenzoselenophen und Dibenzotellurophen ergibt sich unter der fiktiven Annahme einer jeweils planaren Struktur für die 1,9-Bis(dimethylamino)-Verbindungen eine Abnahme des $N \cdots N$ -Abstands von **23** über **24** und **25** nach **26**, wobei das Fluoren-Derivat **10** zwischen **23** und **24** einzuschieben ist, während das Phenanthren-Derivat **16** erst nach **26** mit dem kürzesten $N \cdots N$ -Abstand rangiert. Diese Reihenfolge änderte sich nicht, als anstelle des groben Modells, das auf der vereinfachenden Annahme planarer Strukturen beruht, Kraftfeldrechnungen benutzt wurden^[36], die die Deformationen als Folge der Wechselwirkungen zwischen den Dimethylamino-Gruppen berücksichtigen und damit eine realistischere Basis für die Molekülstrukturen geben.



23, X=O ; **24**, X=S ; **23a**, X=O ; **24a**, X=S ;
25, X=Se ; **26**, X=Te ; **25a**, X=Se ; **26a**, X=Te

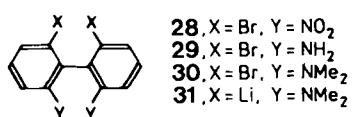
Die Synthese des 1,9-Bis(dimethylamino)dibenzofurans **23** konnte noch nicht abgeschlossen werden. Bei den Versuchen zu seiner Synthese wurde aber Verbindung **27** erhalten^[36], deren basische Zentren im Gegensatz zu den



bisher behandelten „Protonenschwämmen“ zwar unsymmetrisch, aber räumlich weitgehend ähnlich wie in **23** angeordnet sind. **27** bildet mit Tetrafluoroborsäure ein Mo-

notetrafluoroborat **27a** · BF₄, dessen ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, [D₆]Dimethylsulfoxid) durch ein Signal bei $\delta = 13.34$ auf eine starke N—H···N-Wasserstoffbrücke schließen lässt. Durch ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung des Umprotonierungs-Gleichgewichts mit **4a** wurde für **27** mit $pK_a = 12.3$ eine unerwartet hohe Basizität gefunden. Dieses Ergebnis lässt für das symmetrische, vierfach *N*-methylierte 1,9-Diaminodibenzofuran **23** besonders ausgeprägte „Protonenschwamm“-Eigenschaften erwarten.

Die Synthese des 1,9-Bis(dimethylamino)dibenzothiophens **24** gelang auf folgendem Weg^[37]: 2,2'-Dibrom-6,6'-dinitrobiphenyl **28** (aus 1,2-Dibrom-3-nitrobenzol durch Ullmann-Reaktion) wurde zu 2,2'-Diamino-6,6'-dibrom-diphenyl **29** reduziert (Eisen(III)-chlorid, Hydrazin). Nach vierfacher *N*-Methylierung (Dimethylsulfat, Natriumhydrid, Tetrahydrofuran) zur Bis(dimethylamino)-Verbindung **30** wurde mit *n*-Butyllithium (Tetrahydrofuran, -78°C) die Dilithio-Verbindung **31** erhalten, die mit Bis(phenylsulfonyl)sulfid das gewünschte Dibenzothiophen **24** ergab.



24 bildet mit Tetrafluoroborsäure im Überschuß das *monoprotonierte* **24a**-Tetrafluoroborat, dessen N···H···N-Brücken-Proton im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]DMSO, 500 MHz) mit $\delta = 19.06$ eine besonders stark tieffeldverschobene Absorption zeigt. Aus dem ¹H-NMR-spektroskopisch aus den Signalintensitäten der *N*-Methyl-Protonen bestimmten Umprotonierungs-Gleichgewicht mit **4a** wurde für **24** ein pK_a -Wert von 11.9 ermittelt ([D₆]DMSO, 500 MHz). Die Basizität der Dibenzothiophen-Verbindung **24** liegt also zwischen denen der Fluoren- und Phenanthren-„Protonenschwämme“ **10** und **16** (siehe Tabelle 3 in Abschnitt 6).

Sowohl für **24** als auch für **24a** · BF₄ liegen Röntgenstrukturanalysen vor (Abb. 4)^[37]. Bei **24** äußert sich die starke sterische Spannung aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Dimethylamino-Gruppen in einer sehr ausgeprägten Abweichung von der Planarität. Dies zeigt sich besonders an der Torsion um die zentrale CC-Bindung (21.3°), die dazu führt, daß C1 und C9 um 33.1 bzw. 30.3 pm aus der mittleren Ebene durch die Fünfring-Atome in entgegengesetzten Richtungen abweichen. Entsprechend befinden sich N1' und N9' 74.8 bzw. 65.6 pm oberhalb bzw. unterhalb der mittleren Fünfring-Ebene. Dadurch kommt ein N···N-Abstand von 286.1 pm zustande.

Der Vergleich der Molekülstrukturen von **24** und **24a**-Tetrafluoroborat (Abb. 4) zeigt in den Seitenansichten entlang der C3···C7-Achse unmittelbar, wie sehr die Protonierung von **24** und die damit verbundene Einführung einer starken N···H···N-Wasserstoffbrücke zu einer Entlastung der sterischen Spannung führt: Der genannte Torsionswinkel um die zentrale CC-Bindung beträgt in **24a** nur noch 7.7° (statt 21.3° in **24**); C1 und N1' weichen aus der mittleren Fünfringebene nur noch um 9.9 bzw. 24.9 pm ab. Dementsprechend ist der N···N-Abstand um 27.4 pm

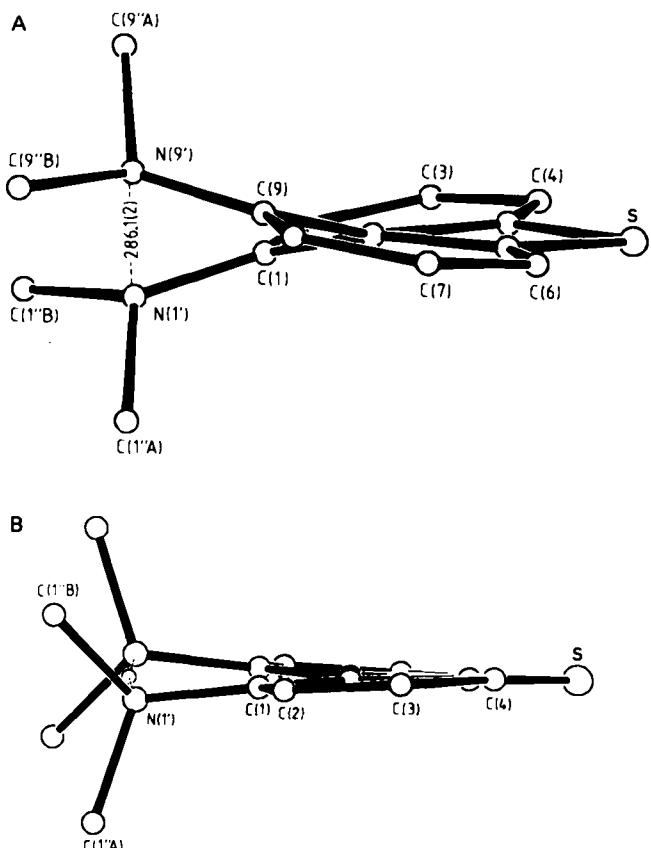


Abb. 4. Struktur A) von **24** und B) des **24a**-Teils von **24a**-Tetrafluoroborat im Kristall; Seitenansichten entlang der C3···C7-Achse [37].

auf 258.7 pm verringert. Die N···H···N-Wasserstoffbrücke ist nahezu linear (Winkel 175°).

1,9-Bis(dimethylamino)dibenzoselenophen **25** wurde aus **31** durch Reaktion mit Selen-Pulver erhalten. Auch von **25** ließ sich ein Monotetrafluoroborat **25a** · BF₄ erhalten, für das eine sehr ausgeprägte Tieffeldverschiebung des N···H···N-Wasserstoffbrücken-Protons gefunden wurde ($\delta = 19.28$; [D₆]DMSO, 500 MHz). Die Strukturen von **25** und **25a**^[37] entsprechen weitgehend denjenigen der analogen Schwefel-Verbindungen **24** und **24a**. Auch der Vergleich von **25** mit dem *monoprotonierten* Kation **25a** (Abb. 5) läßt wie bei **24/24a** die starke Entlastung der sterischen Spannung durch die Protonierung erkennen. Dabei wird der N···N-Abstand von 282.3 auf 257.3 pm verringert; die N···H···N-Wasserstoffbrücke ist auch hier nahezu linear (Winkel 175°).

Angesichts der so außerordentlich ähnlichen Strukturen von **24** und **25** sowie der davon abgeleiteten Monokationen **24a** und **25a** ist es nicht überraschend, daß die Basizitäten der Schwefel- und Selen-Verbindungen sehr ähnlich sind: Die Abschätzung des pK_a -Wertes, die wie bei **24** durch ¹H-NMR-spektrometrische Bestimmung des Umprotonierungs-Gleichgewichts mit **4a** durchgeführt wurde ([D₆]DMSO, 500 MHz), ergab $pK_a = 11.8$ für **25**; dies stimmt mit dem Wert für **24** (11.9) weitgehend überein.

Aus **31** entstand mit Tellur das Dibenzotellurophen **26**, das sich mit Tetrafluoroborsäure zum **26a**-Tetrafluoroborat umsetzen ließ. Beide Verbindungen wurden durch Massenspektren und ¹H-NMR-Spektren eindeutig charakterisiert. Die bisher erhaltenen Mengen reichten jedoch für Basizitäts- und Strukturuntersuchungen nicht aus.

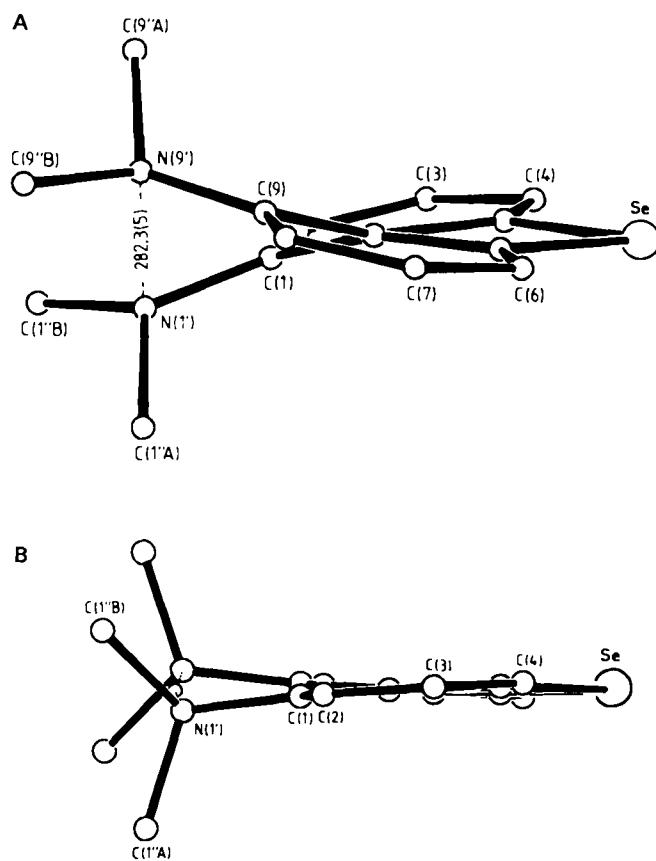


Abb. 5. Struktur A) von 25 und B) des 25a-Teils von 25a-Tetrafluoroborat im Kristall; Seitenansichten entlang der C3...C7-Achse [37].

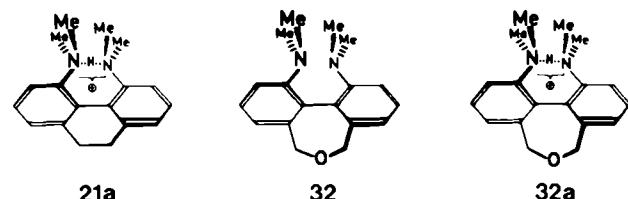
6. „Protonenschwamm“-Verbindungen mit Biphenyl-Struktur; *ortho*-Bis(dimethylamino)benzole

Die bisher behandelten Bis(dimethylamino)arene sind starre Systeme mit großer sterischer Spannung; sie leiten sich von Arenen ab, die – sofern sie unsubstituiert sind – planare Grundstrukturen haben. Die im folgenden beschriebenen Verbindungen sind dagegen konformativ flexibel, sterisch weniger gespannt und leiten sich von nicht-planaren Grundstrukturen ab.

Von den beiden oben diskutierten Effekten, die die hohe Basizität der „Protonenschwämme“ verursachen sollen, dürfte hier die destabilisierende Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare der Dimethylamino-Gruppen nur eine geringe oder gar keine Rolle spielen, da sich die Dimethylamino-Gruppen hier stärker aus dem Wege gehen können; die räumlichen Voraussetzungen für stabile und angenähert lineare N...H...N-Wasserstoffbrücken sind dagegen auch hier gegeben. Der Vergleich der „Arene“ mit den „Biphenylen“ war daher für den Versuch einer Differenzierung und Gewichtung dieser Faktoren von Interesse.

Eine Verbindung, die hinsichtlich ihrer sterischen Verhältnisse zwischen den beiden Systemen steht, ist 4,5-Bis(dimethylamino)-9,10-dihydrophenanthren 21, dessen Synthese in Abschnitt 4 erwähnt wurde. In 9,10-Dihydrophenanthren sind die beiden aromatischen Ringe Biphenyl-artig um die zentrale C_{Aryl}-C_{Aryl}-Bindung gegeneinander verdrillt. Die Dimethylamino-Gruppen in den Positionen 4 und 5 werden eine zusätzliche Abweichung von der

Planarität erzwingen, aber die sterische Spannung von 21 sollte gegenüber der des entsprechenden Phenanthren-Derivats 16 deutlich erniedrigt sein. Dennoch hat 21, wenn auch weniger stark als 16, die typischen Eigenschaften eines „Protonenschwamms“: 21 bildet mit Perchlorsäure – auch im Überschuß – ein 21a-Monoperchlorat, dessen N...H...N-Proton im ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, [D₆]DMSO) tieffeldverschoben bei $\delta = 16.50$ absorbiert. Durch Umprotonierungsversuche von 21 mit 4a ließ sich für 21 $pK_a \approx 10.9$ abschätzen^[32].



Strukturanalysen von 21 und seinem Monoprotonierungsprodukt 21a liegen bisher nicht vor. Aber aus den ¹H-NMR-Spektren von 21 und 21a-Perchlorat und besonders aus einem Vergleich der Temperaturabhängigkeit dieser Spektren lassen sich Informationen über die sterischen Wechselwirkungen in 21 und 21a^[38] erhalten. Bei Raumtemperatur (360 MHz, [D₂]Dichlormethan) findet man für die Protonen der N-Methyl-Gruppen von 21 ein Singulett bei $\delta = 2.50$ und für die Methylen-Protonen an C9 und C10 ein AA'BB'-Multiplett mit $\delta_A = 2.54$, $\delta_B = 2.77$ und $J_{AB} \approx 9.7$ Hz. Bei Temperaturerniedrigung verbreitert sich das N-Methyl-Signal zunehmend bis zur Koaleszenztemperatur $T_c = 243$ K; bei 163 K treten für diese Protonen zwei scharfe Singulets im Intensitätsverhältnis 1:1 bei $\delta = 2.01$ und 2.99 auf. Bei dem dynamischen Prozeß, der mit einer Barriere von $\Delta G_{T_c}^+ = 45.7$ kJ mol⁻¹ zu einer Äquivalenz der beiden Paare von N-Methyl-Gruppen führt, handelt es sich offensichtlich um eine mit einer Rotation um die C_{Aryl}-N-Bindung verbundene Stickstoffinversion. Ein Umklappen des verdrillten Ringsystems durch Rotation um die zentrale „Biphenyl“-Bindung, die ebenfalls zur magnetischen Äquivalenz der N-Methyl-Protonen führen würde, ist auszuschließen, da die Absorption der Methylen-Protonen an C9 und C10 im genannten Temperaturbereich unverändert bleibt; erst oberhalb 400 K verbreitert sich dieses Multiplett, ohne daß es bis 423 K zur Koaleszenz kommt (in [D₆]DMSO). Für 21a-Perchlorat läßt sich dagegen aus der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren ([D₃]Acetonitril, 360 MHz) ein gegenüber 21 völlig verändertes dynamisches Verhalten ableiten: Während bei 243 K die beiden Singulets für die beiden Paare von N-Methyl-Protonen ($\delta = 2.50$ und 3.23) und die Aufspaltung der Methylen-Protonen-Signale (AA'BB' mit $\delta_A = 2.64$, $\delta_B = 2.95$, $J_{AB} \approx 9.2$ Hz) zeigen, daß die beiden möglichen Bewegungsprozesse relativ zur ¹H-NMR-Zeitskala „eingefroren“ sind, findet man bei Temperaturerhöhung die Koaleszenz der Methylen-Protonen bei 273 K und die der N-Methyl-Protonen bei 283 K; bei 353 K geben sowohl die Methylen- als auch die N-Methyl-Protonen jeweils ein Singulett ($\delta = 2.79$ bzw. 2.88). Für beide Signal-Gruppen errechnen sich mit $\Delta G_{T_c}^+ = 54.5 \pm 0.4$ und 54.3 ± 0.4 kJ mol⁻¹ übereinstimmende Barrieren. Dies weist darauf hin, daß die magnetische Äquivalenz beider

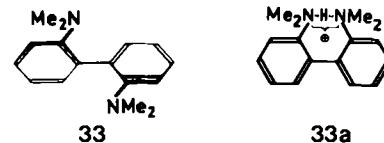
Protonen-Gruppen durch denselben Prozeß, nämlich durch das Umklappen des 9,10-Dihydrophenanthren-Systems, zustandekommt. Im Vergleich zu **21** ist dieser Prozeß also beim Monokation **21a** wesentlich erleichtert, was der stärkeren Einebnung und der Abnahme der gegenseitigen sterischen Behinderung der Dimethylamino-Gruppen durch die N···H···N-Wasserstoffbrücke entspricht. Die Stickstoff-Inversion in **21a** ist aber gegenüber der im unprotonierten Diamin **21** erschwert, was ebenfalls als Folge der starken N···H···N-Wasserstoffbrücke plausibel erklärt werden kann.

Noch stärker in der Biphenyl-Einheit verdrillt als **21** ist **1,11-Bis(dimethylamino)-5,7-dihydrodibenzo[c,e]oxepin 32**, eine Verbindung, bei der die sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Dimethylamino-Gruppen noch mehr herabgesetzt sein sollte. **32** wurde aus **2,2'-Bis(hydroxymethyl)-6,6'-dinitrobiphenyl** über **1,11-Dinitro-5,7-dihydrodibenzo[c,e]oxepin** und die daraus durch katalytische Hydrierung erhaltene Diamino-Verbindung hergestellt, die zu **32** vierfach *N*-methyliert wurde^[38]. Auch **32** zeigt noch – wenn auch deutlich herabgesetzt – „Protonenschwamm“-Eigenschaften: In Acetonitril oder Chloroform erhält man mit Perchlorsäure im Überschuß das **32a-Monoperchlorat**, dessen N...H...N-Proton allerdings deutlich weniger stark tieffeldverschoben ($\delta = 11.76$; $[D_6]DMSO$, 360 MHz) als die entsprechenden Protonen der bisher behandelten „Protonenschwämmen“ ist. Durch ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung des Umprotonierungs-Gleichgewichts zwischen **32a** und **4** wurde der pK_a -Wert zu etwa 9.4 bestimmt; er ist zwar noch immer überraschend hoch, doch liegt er deutlich niedriger als bei den typischen „Protonenschwämmen“ und ist auch gegenüber dem von **21** (10.9) nochmals verringert.

Über die sterischen Verhältnisse in **32** und dem davon abgeleiteten Monokation **32a** gibt – wie bei **21/21a** – die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren Auskunft^[38]. Für **32** findet man im gesamten Bereich von 163 K bis 303 K unverändert für alle zwölf Dimethylamino-Protonen nur ein Singulett ($\delta = 2.46$) und für die benzylischen Protonen des Dihydrooxepin-Rings ein AB-System mit $\delta_A = 4.45$, $\delta_B = 4.17$, $J_{AB} = 11.2$ Hz (CDCl_3 , 360 MHz). Das bedeutet, daß der Inversions-Rotations-Prozeß der Dimethylamino-Gruppen in **32** entsprechend der geringeren gegenseitigen sterischen Behinderung hier leichter verläuft als in **21**. Wie in **21** zeigt aber das temperaturkonstante AB-System der Benzyl-Protonen, daß die Rotation um die zentrale Bindung der „Biphenyl“-Einheit auch in **32** stark behindert ist. Dieses Umklappen des Dibenzooxepin-Gerüsts ist bei **32a** – im Gegensatz zu **21a** – trotz der durch die Protonierung herabgesetzten Wechselwirkung zwischen den Dimethylamino-Gruppen so langsam, daß für die benzylischen Protonen des Dihydrooxepin-Rings im Bereich von 273 K bis 353 K keine Veränderung des AB-Systems ($\delta = 3.81$ und 4.59 (je 2 H), $J_{AB} = 11.4$ Hz; $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 360 MHz) beobachtet wird. Offenbar ist bei **32a** aufgrund des Siebenrings die Barriere für die Einebnung des Moleküls, die für den Umklapp-Prozeß erforderlich ist, höher als bei **21a**. Anders als bei **21a** ist aber bei **32a** die Inversion/Rotation der Dimethylamino-Gruppen isoliert zu beobachten: Bei 273 K findet man für die Dimethylamino-Gruppen zwei gleich intensive Singulets bei $\delta = 2.50$ und 3.19 ($[\text{D}_6]\text{Acetonitril}$, 360 MHz), die bei 338 K

koaleszieren und bei 363 K (in $[D_6]DMSO$) ein einziges scharfes Singulett bei $\delta = 2.82$ ergeben. Die Barriere für den Inversions-Rotations-Prozeß der Dimethylamino-Gruppen in **32a** beträgt $\Delta G_{T=0}^+ = 65.4 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die Verbindungen 21 und 32, die sich durch ihre größere konformative Flexibilität von den „Protonenschwämmen“ mit starrer Aren-Struktur und fixierten Dialkylamino-Gruppen unterscheiden, leiten über zu Systemen, für die eine sterische Spannung durch Wechselwirkung zwischen den Dialkylamino-Gruppen überhaupt nicht mehr anzunehmen ist. Ein einfaches Beispiel für solche Verbindungen ist 2,2'-Bis(dimethylamino)biphenyl 33: Hier kann einerseits einer sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden *ortho*-Substituenten durch unbehinderte Rotation der Aryl-Ringe um die zentrale CC-Bindung ausgewichen werden, während andererseits diese Substituenten so angeordnet sind, daß sie durch Monoprotonierung (zu 33a) zu einer N...H...N-Wasserstoffsbrücke des „Protonenschwamm“-Typs zusammengeführt werden können.



33 war bereits bekannt^[39]; es wurde jetzt nach dem bei den „Protonenschwämmen“ bewährten Methylierungs-Verfahren (Natriumhydrid/Dimethylsulfat, Tetrahydrofuran)^[24] in guter Ausbeute aus 2,2'-Diaminobiphenyl erhalten^[40]. In Abbildung 6A ist die Molekülstruktur von 33 in Richtung der Längsachse des Moleküls dargestellt. Die Aryl-Ringe sind um 57° gegeneinander um die zentrale CC-Bindung verdrillt, wobei die Dimethylamino-Gruppen die beiden *ortho*-Positionen mit der größeren gegenseitigen Entfernung einnehmen („anti-Konformation“). Bei einem N...N-Abstand von 473.8 pm kann von einer sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden Dimethylamino-Gruppen im Gegensatz zu allen anderen bisher behandelten Bis(dimethylamino)arenen nicht die Rede sein. Mit Bromwasserstoff in *n*-Hexan ergibt aber auch 33 ein *Monohydrobromid*, für das sich aus einer Röntgenstrukturanalyse die Struktur des Kations 33a ergab (Abb. 6B). Die durch die Protonierung gebildete intramolekulare N...H...N-Wasserstoffbrücke führt die Dimethylamino-Gruppen bis auf einen N...N-Abstand von 265.0 pm zusammen; die Wasserstoffbrücke ist nahezu linear (175°).

Durch die $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrische Bestimmung des Umprotonierungs-Gleichgewichtes mit 1,8-Dimorpholino-naphthalin^[6] wurde für 33 ein $\text{p}K_a$ -Wert von 7.9 bestimmt^[40]. Die beobachtete Erhöhung der Basizitätskonstante um nahezu drei Zehnerpotenzen gegenüber *N,N*-Dimethylanilin muß in diesem Fall allein auf die Bildung einer $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücke günstiger Geometrie zurückgeführt werden, denn die bei den eigentlichen „Protonenschwämmen“ als zusätzlicher Effekt diskutierte Destabilisierung der freien Base durch die sterische Wechselwirkung zwischen den Dimethylamino-Gruppen scheidet hier aus den erwähnten Gründen aus. Es erscheint berechtigt, die für 32 ermittelte Basizitätserhöhung als den *Mindestbeitrag* anzusehen, den die Wasserstoffbrücke zur Ba-

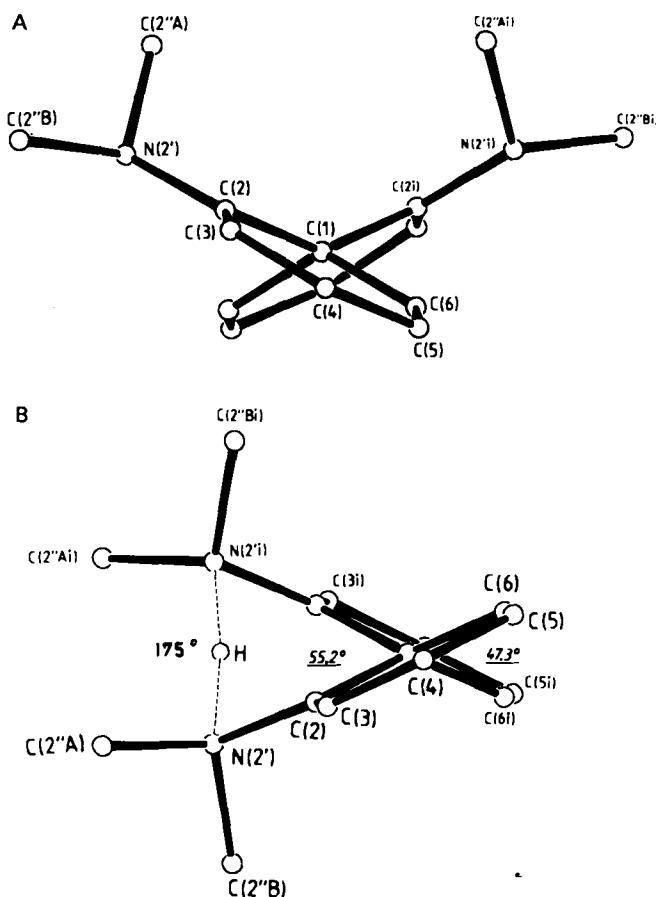


Abb. 6. Struktur A) von 33 und B) des 33a-Teils des 33-Monohydrobromids im Kristall; Ansicht entlang der Längsachsen des Biphenyl-Systems [40].

sizitätserhöhung der eigentlichen „Protonenschwämme“ leisten wird. Zu einer quantitativen Aufgliederung der energetischen Faktoren, die zu der ungewöhnlichen Basizität dieser Verbindungen führen, kann dieser Wert jedoch nicht verwendet werden, weil bei „Protonenschwämmen“ wie 4, 10, 16, 24 oder 25 die Bildung der Wasserstoffbrücke untrennbar mit einer Verminderung der sterischen Spannung verbunden ist, die mit der Einebnung der aromatischen Ringsysteme und einer Normalisierung von Bindungslängen und Valenzwinkeln einhergeht. Einige Daten für „Protonenschwämmen“ sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

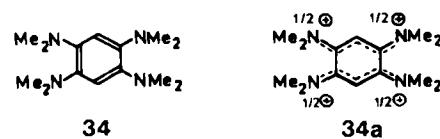
Die vorstehend beschriebenen Beispiele von Bis(dimethylamino)arenen mit konformativer Beweglichkeit zeigen, daß es eine graduelle Abstufung gibt von den typischen „Protonenschwämmen“, bei denen starre Strukturen mit starker sterischer Wechselwirkung zwischen den Dimethylamino-Gruppen vorliegen, bis hin zu Verbindungen, bei denen diese sterische Spannung bis zum völligen Verschwinden verringert ist. Solange die geometrischen Voraussetzungen für eine starke $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücke gegeben sind, bleiben aber Reste des „Protonenschwamm“-Verhaltens erhalten. Daß starre Aren-Systeme mit räumlich eng benachbarten Dimethylamino-Gruppen dann dieses besondere Verhalten *nicht* zeigen, wenn die sterischen Voraussetzungen sowohl für eine destabilisierende Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren der freien Base als auch für eine stabile

Tabelle 3. Basizität einiger Protonenschwämmen; $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstand und Winkel NHN in den entsprechenden Monokationen. Einzelheiten siehe Text.

Verb.	Gerüst	pK_a	Kation	$\text{N}\cdots\text{N}$ [pm]	NHN [$^\circ$]
4	Naphthalin	12.1	4a	260, 265 255.4	141 153
10	Fluoren	12.8	10a	262.6	178
12	Fluoren	13.6			
13	Naphthalin	13.6			
14	Fluoren	14.1			
16	Phenanthen	11.5	16a	254.4	168
21	Phenanthen	10.9			
22	Phenanthen	10.4			
24	Heterofluoren	11.9	24a	258.7	175
25	Heterofluoren	11.8	25a	257.3	175
27	Heterofluoren	12.3			
32	Dibenzoepin	9.4			
33	Biphenyl	7.9	33a	265.0	175
34	Benzol		34a	271.6	119 [a]
35	Chinochinolin	12.8			

[a] Zusätzliche Koordination an Wassermoleküle (gegabelte Wasserstoffbrücke).

$\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücke im monoprotonierten System ungünstig sind, soll das letzte Beispiel in dieser Reihe zeigen: In ganz anderem Zusammenhang, nämlich wegen seiner besonderen Eigenschaften als außerordentlich starker Zwei-Elektronen-Donor, haben wir kürzlich 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol 34 synthetisiert, das zwei Paare von *ortho*-Dimethylamino-Gruppen enthält. Die sterische Wechselwirkung zwischen den Dimethylamino-Gruppen von 34 geht daraus hervor, daß die ungewöhnlich leichte Abgabe von zwei Elektronen ($E_{\text{ox}}^{1,2} = -0.266 \text{ V}$) mit dem Übergang des planaren aromatischen Systems in ein Dikation 34a mit zwei nur locker gekoppelten Polymethin-Einheiten verbunden ist, die laut Röntgenstrukturanalyse in einer Twist-Anordnung des Sechsringes um nicht weniger als 49° gegeneinander geneigt sind^[41].



Trotz der räumlichen Nachbarschaft innerhalb der beiden Paare von *ortho*-Dimethylamino-Gruppen waren die Voraussetzungen für „Protonenschwamm“-Eigenschaften bei 34 nicht günstig. Wegen der divergenten $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{N}$ -Bindungen muß der $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstand größer sein als in den bisher behandelten typischen „Protonenschwämmen“; die einsamen Elektronenpaare können aus dem gleichen Grunde nicht aufeinander zu orientiert sein, und selbstverständlich sind auch lineare $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken in den Vorzugsrichtungen der einsamen N-Elektronenpaare der Stickstoffatome in diesem Falle ausgeschlossen.

Bei Zusatz einer wäßrigen 48proz. Bromwasserstofflösung zu einer konzentrierten Lösung von 34 in Ether wurde allerdings ein 34-Dihydrobromiddihydrat erhalten; das heißt, jedes Paar von Dimethylamino-Gruppen wurde auch hier nur monoprotoniert. Die Struktur des Dikations von 34 ist in Abbildung 7A in einer Ansicht senkrecht zur Benzol-Ebene und in Abbildung 7B in einer Seitenansicht gezeigt^[42]. Die vier Stickstoffatome der Dimethylamino-Gruppen sind nahezu koplanar mit dem aromatischen

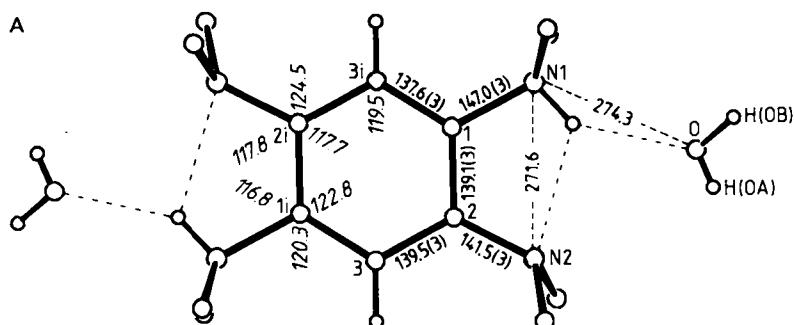
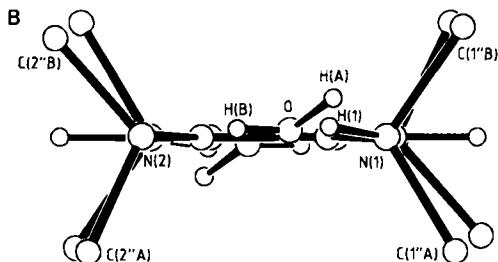


Abb. 7. Struktur des 34-Dikation-Teils des 34-Dihydrobromiddihydrats im Kristall. A) Aufsicht auf die Benzol-Ebene, B) Seitenansicht [42].



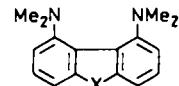
Ring angeordnet. Der $N \cdots N$ -Abstand ist mit 271.6 pm so kurz, daß für den Fall einer linearen Anordnung durchaus relativ starke Wasserstoffbrücken-Bindungen möglich wären. Dies wird jedoch durch die Vorzugsrichtungen der N1-H-Bindungen und der einsamen Elektronenpaare an den benachbarten Stickstoffatomen verhindert, die zu zwei sehr unsymmetrischen $N-H \cdots N$ -Brücken mit einem Winkel von jeweils 119° führen. Diese Wasserstoffbrücken scheinen so labil zu sein, daß sie zu ihrer Stabilisierung die zusätzliche Koordination an Wasser-Moleküle in einer gebundenen („bifurcated“) Wasserstoffbrücke benötigen (Abb. 7). Trotz der engen räumlichen Nachbarschaft innerhalb je eines Paares von Dimethylamino-Gruppen hat 34 daher nicht die typischen Eigenschaften von „Protonenschwamm“-Verbindungen.

7. Massenspektren von „Protonenschwamm“-Verbindungen

Die räumliche Nachbarschaft zwischen den Dialkylamino-Gruppen, die für die „Protonenschwamm“-Eigenschaften der hier behandelten Verbindungen so entscheidend ist, führt auch zu einem charakteristischen Verhalten dieser Verbindungen unter den Bedingungen der Massenspektrometrie. Tabelle 4 gibt für eine Reihe von Bis(dimethylamino)arenen die relativen Intensitäten der wichtigsten Ionen in den nach Elektronenstoß-Ionisation (EI) erhaltenen Massenspektren an. Das prominenteste Fragment-Ion, das in all diesen Spektren den Basispeak bildet, entsteht aus dem Molekülion durch die Abspaltung eines Fragmentes mit der Massenzahl 46, die formal der Masse von Dimethylamin plus einem Wasserstoffatom entspricht. Ausgedehnte massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, daß dieses Fragmentierungsverhalten die Folge von Umlagerungs-, Abspaltungs- und Cyclisierungsprozessen ist, als deren Ursache die räumliche Nachbarschaft der beiden Dimethylamino-Gruppen anzusehen ist^[43, 44].

Die Triebkraft dieser Prozesse ist die Bildung stabiler Ionen mit aromatischen Bindungssystemen. In Schema 1 ist dies für die Fragmentierung des Phenanthren-„Protonenschwamms“ 16 gezeigt.

Tabelle 4. Relative Intensitäten der wichtigsten Ionen in den EI-Massenspektren einiger „Protonenschwamm“-Verbindungen (korrigiert entsprechend ^{13}C - bzw. ^{37}Cl -Gehalt) [43, 44].

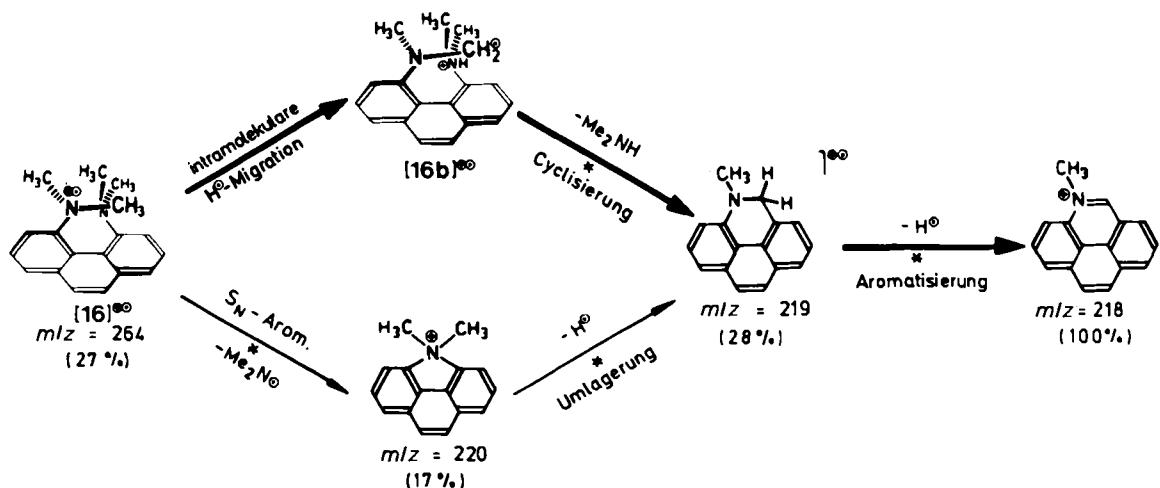


$-X-$	$[M]^{\oplus\ominus}$	$[M - \text{Me}_2\text{NH}]^{\oplus\ominus}$	$[M - \text{Me}_2\text{NH} - \text{H}]^{\oplus}$
16 $-\text{CH}=\text{CH}-$	27	28	100
19 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$	73	43	100
21 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	25	25	100
22 $-\text{CCl}=\text{CCl}-$	25	22	100
24 $-\text{S}-$	69	33	100
25 $-\text{Se}-$	63	24	100
26 $-\text{Te}-$	40	12	100
32 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$	70	36	100
33 $-\text{H}$ $\text{H}-$	66	46	100

Ähnliche Fragmentierungswege konnten auch für die anderen in Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen nachgewiesen werden^[43, 44]. Für 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin 4 und 4,5-Bis(dimethylamino)fluoren 10 sind analoge massenspektrometrische Zerfallsmechanismen gefunden worden^[45].

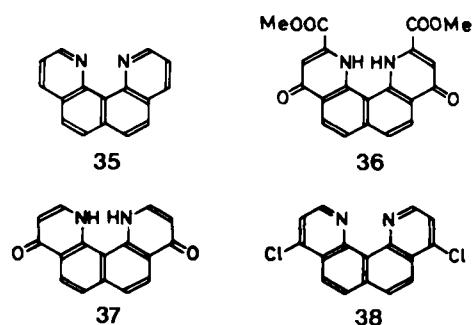
8. Chino[7,8-h]chinolin, ein „Protonenschwamm“ neuen Typs

Bei allen bisher erwähnten „Protonenschwamm“-Verbindungen handelte es sich um Bis(dialkylamino)arene, bei denen die basischen Zentren und entsprechend auch die $N \cdots H \cdots N$ -Wasserstoffbrücken in den Monokationen hydrophob abgeschirmt sind. Inwieweit die Bindungsstärke von Wasserstoffbrücken durch eine solche hydrophobe Umgebung beeinflußt wird, ist bisher ungeklärt. Zweifellos hängen aber mit dieser hydrophoben Abschirmung die sehr geringen Protonen-Übertragungsgeschwindigkeiten der bisher bekannten „Protonenschämme“ zusammen (siehe Tabelle 2). Als eine Verbindung, bei der diese hydrophobe Abschirmung völlig fehlt, bei der im übrigen aber zwei Stickstoffatome in der gleichen räumlichen Anordnung zueinander stehen wie bei 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin 4, dem ersten und eigentlichen „Proton Sponge“, interessierte uns Chino[7,8-h]chinolin 35.



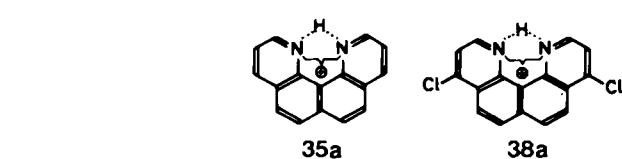
Schema 1. Hauptfragmentierungswege von 4,5-Bis(dimethylamino)phenanthren **16** unter den Bedingungen der EI-Massenspektrometrie [43].

Über Synthese und Eigenschaften von **35** wurde in den letzten vier Jahrzehnten mehrfach berichtet^[46,47]. In allen Fällen haben sich diese Angaben später als unrichtig erwiesen: Entweder handelte es sich beim vermeintlichen **35** um ein Strukturisomer^[48] oder aber im Falle des Produkts einer Skraup-Synthese, die zu **35** führen sollte^[47], um überraschend entstandenes 2-Methyl-1,3-diazapyren^[49]. Chinino[7,8-*h*]chinolin **35** war somit bisher nicht bekannt.

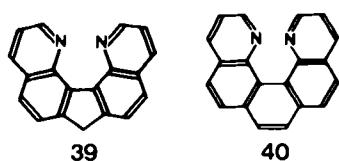


In der kürzlich von uns mitgeteilten Synthese von **35**^[1] setzten wir **2** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu **2,2'-(1,8-Naphthylendiimino)di(fumarsäuremethylester)**^[50] um, der thermisch zu **36** cyclisiert wurde. Alkalische Hydrolyse und thermische Decarboxylierung (335–370°C/10⁻⁵ Torr) führten zu **37**, das mit Phosphorylchlorid **4,9-Dichloro-2,2'-biquinolin-5,10(6,7)-dione** **38** ergab. Katalytische Hydrierung (Pd/C, Eisessig, Natriumacetat) lieferte **35**, dessen analytische und spektroskopische Daten die erwartete Struktur eindeutig belegen, die durch eine kürzlich ausgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde^[51].

Mit Perchlorsäure im Überschuß bildet **35** wie andere „Protonenschwamm“-Verbindungen nur ein *Monoperchlorat*; dessen Struktur **35a** folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum, das mit einer Absorption bei δ = 19.38 das bisher am stärksten tieffeldverschobene Signal einer N···H···N-Wasserstoffbrücke enthält (in DMSO). Entsprechend wird aus **38** das **38a**-Perchlorat erhalten, für das die Absorption des Wasserstoffbrücken-Protons bei δ = 19.34 beobachtet wird (in DMSO).



Aufgrund von Umprotonierungsversuchen von **35** mit **4a** sowie von **35a** mit **4** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch (500 MHz, [D₆]DMSO) der pK_a-Wert von **35** zu etwa 12.8 abgeschätzt. Die Basizität von **35** ist demnach gegenüber der von Chinolin (pK_a = 4.91) um nahezu acht Zehnerpotenzen erhöht, was die Basizitätserhöhung von **4** gegenüber *N,N*-Dimethylanilin (sieben Zehnerpotenzen, vgl. Abschnitt 1) sogar noch geringfügig übertrifft. Während also die hydrophobe Abschirmung der N···H···N-Wasserstoffbrücke für die hohe thermodynamische Basizität der „Protonenschwamm“-Verbindungen offenbar keine Rolle spielt, ist sie auf die Kinetik der Protonen-Übertragung von großem Einfluß: ¹H-NMR-Spektren von Mischungen aus **35** und **35a** in [D₆]DMSO enthalten bereits bei Raumtemperatur für die verschiedenen Protonengruppen jeweils koaleszierte Signale bei gemittelten, dem **35/35a**-Verhältnis entsprechenden δ-Werten, so daß anders als bei den bisher behandelten „Protonenschwämmen“ ein schneller Protonenaustausch zwischen **35** und **35a** anzunehmen ist. Diese Ergebnisse zeigen, daß nach dem „Protonenschwamm“-Konzept nicht nur starke, sondern zugleich auch kinetisch aktive Basen zugänglich sind, wenn die hydrophobe Abschirmung der basischen Zentren und der N···H···N-Wasserstoffbrücke vermieden wird. Unter diesem Aspekt kommt Verbindungen wie **39** und **40**, deren Synthesen vor einiger Zeit begonnen wurden^[52], Interesse zu, da zumindest für **39** eine noch höhere Basizität als für **35** zu erwarten ist.



9. Ausblick

Die vorliegende Übersicht über „Protonenschwamm“-Verbindungen soll zeigen, daß es sich hier um eine faszinierende Verbindungsgruppe handelt, die nicht nur wegen der ungewöhnlichen Basizität Interesse beanspruchen kann. Es ist vielmehr die Beziehung zwischen Basizitätseigenschaften und sterischen Strukturfaktoren und die Frage nach der optimalen Geometrie von Wasserstoffbrücken, die für uns den besonderen Reiz dieses Gebietes ausmacht.

Wir haben uns in diesem Bericht auf die Arbeiten der eigenen Heidelberger Gruppe konzentriert und uns auch thematisch Grenzen gezogen, indem wir uns auf *aromatische* Diamine beschränkt haben. Das interessante Gebiet der *mono-* und *bicyclischen aliphatischen* Diamine haben wir hier – trotz eigenen Interesses^[29] – unberücksichtigt gelassen, da es zu diesem Thema Übersichten – wenn auch etwas älteren Datums – gibt^[53].

Besondere Eigenschaften, wie sie hier als Ergebnis der sterischen Wechselwirkung zwischen basischen Zentren behandelt wurden, spielen zweifellos auch außerhalb der hier beschriebenen Verbindungsgruppe eine Rolle^[54]. Wir betrachten sie als Beispiele für kooperative räumliche Wechselwirkungen zwischen reaktiven Strukturelementen, die zu besonderen und graduell abgestuften Eigenschaften führen können, wie sie sich aus einer Betrachtung der einzelnen funktionellen Gruppen nicht ableiten ließen. Solche „Proximitätseffekte“ haben in Chemie und Biochemie sicher eine größere Bedeutung, als dem Aufwand entspricht, der bisher in ihre systematische Untersuchung investiert wurde.

Wir danken für die engagierte Mitarbeit an den hier behandelten Problemen Frau Dr. Marina Rentzea und den Herren Claus Krieger, Dr. Matthias Höne, Dr. Wolfgang Brox, Dipl.-Chem. Michael A. Zirnstein und Dipl.-Chem. Klaus Oberdorf.

Eingegangen am 10. Februar 1988 [A 680]

- [1] M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 99 (1987) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 460.
- [2] Vgl. u.a. H. A. Staab: *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964, 4. Kapitel; dort weitere Literaturangaben.
- [3] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 723.
- [4] F. Hibbert, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1974, 1862. Die Basizität wird hier und im folgenden wie üblich durch die Aciditätskonstante K_a der korrespondierenden Säure angegeben.
- [5] a) R. W. Alder, N. C. Goode, N. Miller, F. Hibbert, K. P. P. Hunte, H. J. Robbins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 89; b) F. Hibbert, K. P. P. Hunte, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1983, 1895.
- [6] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 2840; die Bezeichnung „Proton Sponge“ wurde von Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, als Handelsname für 4 eingeführt.
- [7] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 477.
- [8] Siehe u.a. G. C. Pimentel, A. L. McClellan: *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman, San Francisco 1960; S. N. Vinogradov, R. H. Linnell: *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold, New York 1971; P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Hrsg.): *The Hydrogen Bond*, North-Holland, Amsterdam 1976.
- [9] R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 320, zit. Lit.
- [10] H. A. Staab, W. Rebafka, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3333; H. A. Staab, U. Zapf, *Angew. Chem.* 90 (1978) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 757; H. A. Staab, C.-P. Herz, A. Döhling, C. Krieger, *Chem. Ber.* 113 (1980) 241; H. A. Staab, C.-P. Herz, C. Krieger, M. Rentea, *ibid.* 116 (1983) 3813; H. A. Staab, C. Krieger, P. Wahl, K.-Y. Kay, *ibid.* 120 (1987) 551, zit. Lit.
- [11] H. A. Staab, N. Riegler, F. Diederich, C. Krieger, D. Schweitzer, *Chem. Ber.* 117 (1984) 246; P. Wahl, C. Krieger, D. Schweitzer, H. A. Staab, *ibid.* 117 (1984) 260, zit. Lit.
- [12] M. Eigen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 1; M. Eigen, W. Kruse, G. Maass, L. De Maeyer, *Prog. React. Kinet.* 2 (1964) 285.
- [13] Vgl. F. Hibbert, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 115, zit. Lit.
- [14] A. J. Kresge, M. F. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 972.
- [15] R. J. Saxton, L. J. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 359; F. Terrier, J.-C. Halle, M.-J. Pouet, M.-P. Simonnin, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 409.
- [16] H. Einspahr, J.-B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 1611.
- [17] M. R. Truter, B. L. Vickery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 395.
- [18] D. Pyzałka, R. Pyzałki, T. Borowiak, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 13 (1983) 211.
- [19] Vgl. aber dazu R. L. de Groot, D. J. Sikkema, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 95 (1976) 10.
- [20] L. J. Altman, D. Laungani, G. Gunnarsson, H. Wennerström, S. Forsén, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8264; vgl. auch S. I. Chan, L. Lin, D. Clutter, P. Dea, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 65 (1970) 816.
- [21] G. Gunnarsson, H. Wennerström, W. Egan, S. Forsén, *Chem. Phys. Lett.* 38 (1976) 96.
- [22] E. Haselbach, A. Henriksson, F. Jachimowicz, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1757.
- [23] H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 731.
- [24] H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* 1972, 558.
- [25] Vgl. hierzu [5b].
- [26] R. Gleiter, W. Schäfer, H. A. Staab, T. Saupe, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4463.
- [27] J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 994.
- [28] T. Saupe, H. A. Staab, unveröffentlicht; siehe auch T. Saupe, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1985.
- [29] W. Brox, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1987.
- [30] F. Hibbert, G. R. Simpson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, 613; siehe auch R. W. Alder, R. B. Sessions in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, The Chemistry of Amino, Nitroso, and Nitro Compounds*, Wiley, Chichester 1982, S. 763.
- [31] K. Oberdorf, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1986 und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [32] T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 451.
- [33] C. Y. Meyers, A. M. Malte, W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7510; C. Y. Meyers, W. S. Matthews, G. J. McCollum, J. C. Branca, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1105; vgl. dazu aber die negativen Befunde von L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 4085; *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 209, zur Synthese von 4,5-disubstituierten Phenanthrenen durch Ramberg-Bäcklund-Umlagerung.
- [34] R. Gleiter, persönliche Mitteilung.
- [35] M. Höne, C. Krieger, T. Saupe, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [36] M. Höne, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1987; Programm MM2 (82)/MM2 von Molecular Design Ltd., Hayward, CA (USA).
- [37] H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1905.
- [38] H. A. Staab, T. Saupe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [39] F. R. Shaw, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* 1933, 135.
- [40] H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [41] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1023.
- [42] H. A. Staab, K. Elbl, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5719.
- [43] M. Rentzea, T. Saupe, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5715.
- [44] M. Rentzea, M. Höne, H. A. Staab, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [45] M. Rentzea, T. Saupe, W. Brox, H. A. Staab, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [46] I. Iwai, S. Hara, *Yakugaku Zasshi* 70 (1950) 32; K. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 24 (1951) 187.
- [47] M. Dufour, N. P. Buu-Hoi, P. Jacquignon, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1415.
- [48] I. Iwai, S. Hara, S. Sayegi, *Yakugaku Zasshi* 71 (1951) 1152; S. V. Nekrasov, A. V. El'tsov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 7 (1971) 186.
- [49] A. Edel, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 727; H. A. Staab, I. Newsom, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [50] Vgl. auch K. Honda, H. Nakanishi, A. Yabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 2338.
- [51] C. Krieger, M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [52] H. A. Staab, M. A. Zirnstein, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [53] R. W. Alder, R. B. Sessions in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, The Chemistry of Amino, Nitroso, and Nitro Compounds*, Wiley, Chichester 1982, Kap. 18; R. W. Alder, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 321.
- [54] Vgl. zum Beispiel R. Schwesinger, M. Missfeldt, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1165.