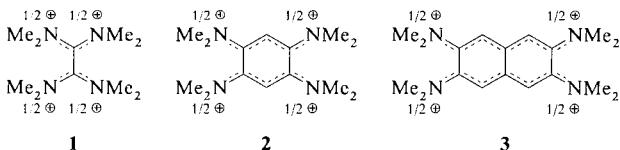


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abschluss ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

## Vinyloge Dikationen cyaninartiger Tetrakis(dimethylamino)-Verbindungen \*\*

Von Karin Elbl-Weiser, Claus Krieger und Heinz A. Staab \*

Die Dikationen **1–3** lassen sich als vinyloge Reihe mit jeweils zwei cyaninartigen mesomeren  $\pi$ -Bindungssystemen auffassen, die durch eine, zwei bzw. drei Einfachbindungen miteinander verknüpft sind. Das von Tetrakis(dimethylamino)ethen abgeleitete Dikation **1** wurde von Wiberg und Buchler<sup>[1]</sup> schon in den sechziger Jahren eingehend untersucht, doch war seine räumliche Struktur bisher nicht bekannt<sup>[2]</sup>. Die für **1** ( $\text{PF}_6^-$ )<sub>2</sub> ausgeführte Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> ergab eine Bestätigung der obigen Formulierung: Die beiden cyaninartigen Teilsysteme zeigen eine früher nicht erwartete<sup>[1b]</sup> starke Verdrillung von ca. 72° um die zentrale C-C-Bindung, die mit einer Länge von 151.1(5) pm eine Einfachbindung ist. Über die Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol und über Bildung und Struktur des davon abgeleiteten Dikations **2** haben wir 1986 berichtet<sup>[4]</sup>. Auch bei **2** sind die beiden mesomeren Teilsysteme gegeneinander verdrillt ( $\approx 49^\circ$ ), was zu einer entsprechend ausgeprägten Twistform des Sechsringes führt; aufgrund der Bindungslängen sind C(1)-C(2) und C(4)-C(5) als Einfachbindungen anzusehen, während die C-N-Bindungen an C(1), C(2), C(4) und C(5) entsprechend der Formulierung **2** ausgeprägten Doppelbindungscharakter haben. In Fortsetzung dieser Reihe war **3** von Interesse, dessen  $\pi$ -Teilsysteme formal als vinylog zu **2** anzusehen sind<sup>[5]</sup>.



Zur Synthese von 2,3,6,7-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin **4** wurde das Diaminonaphthalin **5**<sup>[6]</sup> durch Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid (1,4-Dioxan, 3 h, 20 °C, unter Argon) und anschließende Behandlung mit Zinn unter Zusatz von Eisessig (18 h Rückfluß)<sup>[7]</sup> in **6** überführt (76 % Ausbeute;  $\text{Fp} = 229\text{--}230^\circ\text{C}$ )<sup>[8]</sup>. Reduktive *N*-Methylierung (Formaldehyd, Natriumcyanotrihydroborat, Acetonitril/

Eisessig)<sup>[9]</sup> ergab **7** (93 % Ausbeute;  $\text{Fp} = 51\text{--}52^\circ\text{C}$ )<sup>[8]</sup>. Aus **7** erhielt man durch Halogen-Metall-Austausch (*n*-Butyllithium, Tetrahydrofuran/*n*-Hexan, 20 min,  $-78^\circ\text{C}$ ), Umsetzung mit Diphenylazidophosphat (Tetrahydrofuran,  $-78^\circ\text{C}$ ) und unmittelbar anschließende Reduktion mit Natriumbis(2-methoxyethoxy)dihydridoaluminat (Toluol,  $-78^\circ\text{C}$  bis  $0^\circ\text{C}$ )<sup>[10]</sup> **8**, das durch reduktive *N*-Methylierung (s. oben) in **4** (13 % Ausbeute;  $\text{Fp} = 170\text{--}171^\circ\text{C}$ )<sup>[8]</sup> überführt wurde [<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.83$  (s, 24 H), 7.02 (s, 4 H); MS:  $m/z$  300 ( $M^+$ , Basispeak)].

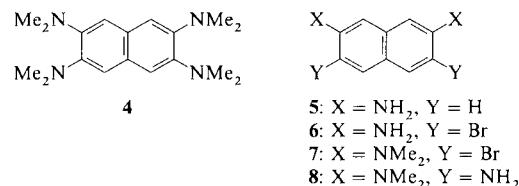
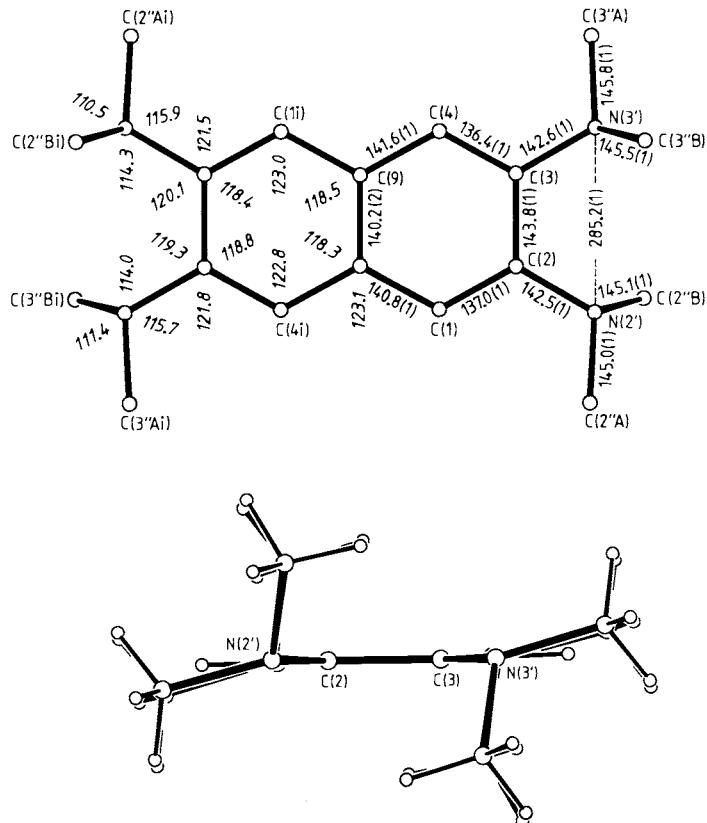


Abbildung 1 zeigt oben die Molekülstruktur von **4**<sup>[11]</sup> in der Aufsicht auf die Naphthalinebene und unten eine Seitenansicht senkrecht zur C(2)-C(3)-Bindung. Trotz der sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden Paaren von vicinalen Dimethylaminogruppen (N···N-Abstände zwischen benachbarten Dimethylaminogruppen: 285.2 pm) weichen die C-N-Bindungen an C(2), C(3), C(2i) und C(3i) nicht aus der Naphthalinebene ab; auffallend ist jedoch die auf 143.8 pm verlängerte Bindung zwischen den substituierten Ringatomen C(2)-C(3) bzw. C(2i)-C(3i).



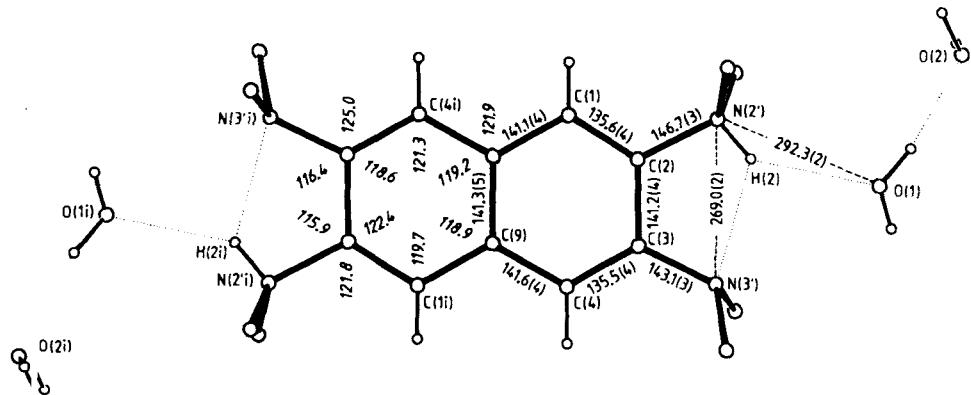


Abbildung 2. Teilstruktur von 4-Dihydrobromidtetrahydrat in der Aufsicht auf die Naphthalinebene mit Bindungslängen [pm] und Bindungswinkeln [°] [16].

Verbindung **4** unterscheidet sich deutlich durch seine wesentlich geringere Elektronendonatorstärke von seinem Benzolanalogen. Während sich bei letzterem cyclovoltammetrisch die beiden ersten Oxidationsschritte, die zur Bildung von **2** führen, nicht trennen lassen ( $E_{ox} = -0.266$  V)<sup>[14]</sup>, findet man für **4** unter den gleichen Bedingungen eine erste, der Abgabe eines Elektrons entsprechende Oxidationsstufe mit  $E_{ox} = +0.08$  V, der eine zweite, ebenfalls einem Ein-Elektronenübergang entsprechende Oxidationsstufe mit  $E_{ox} = +0.16$  V folgt (die Potentiale höherer Oxidationsstufen waren wegen irreversibler Prozesse unter den angewendeten Bedingungen nicht bestimmbar)<sup>[12]</sup>. Mit diesen Ergebnissen stimmt überein, daß **4** ein stabileres Radikalkation als 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol bildet, über dessen ESR- und ENDOR-Untersuchung an anderer Stelle berichtet wird<sup>[13]</sup>. Mit Oxidationsmitteln wie Iod oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ) bildet **4** grüne bis schwarze Produkte, die bisher nicht näher charakterisiert werden konnten; mit Tetracyanchinodimethan (TCNQ) entstand zwar ein kristalliner Komplex [schwarze Prismen,  $F_p = 207$  °C (Zersetzung)], jedoch läßt sich aus seinen analytischen Daten das Vorliegen des Dikations **3** ebenfalls nicht belegen. Auch der Versuch, **3** in verdünnter Lösung von **4** in Dichlormethan nach Zusatz von zwei Oxidationsäquivalenten Brom spektroskopisch nachzuweisen, führte zu keinem eindeutigen Ergebnis. Daß sich die vinylogen Dikationen **2** und **3** in ihrer Stabilität so deutlich unterscheiden, führen wir auf folgende sterische Faktoren zurück: Während für **2** durch die oben beschriebene Twistform des Sechsringes eine weitgehende Planarität innerhalb der beiden Cyaninunterheiten unter Einschluß der endständigen  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen möglich ist, wird bei **3** durch die dreifache Verknüpfung das bicyclische Grundskelett stärker eingeebnet, so daß hier die sterische Wechselwirkung zwischen den benachbarten  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen die planare Anordnung der mesomeren Cyaninsysteme behindert.

Obwohl in **4** der  $\text{N} \cdots \text{N}$ -Abstand zwischen den benachbarten Dimethylaminogruppen nur um wenige pm größer ist als bei typischen „Protonenschwämmen“<sup>[14]</sup>, findet man für **4** nicht die besonderen Eigenschaften dieser Verbindungen. In **4** sind sowohl die Destabilisierung der Base durch repulsive Wechselwirkung der Dimethylaminogruppen als auch die Stabilisierung der protonierten Form geringer, weil aufgrund der sterischen Verhältnisse die einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome nicht aufeinander zugerichtet sind und starke lineare  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrücken nicht gebildet werden können. Allerdings wird **4** mit Säure im Überschuß in Analogie zu den „Protonenschwämmen“ nicht vierfach, sondern nur zweifach protoniert. Mit wäßri-

ger Bromwasserstoffsäure erhält man das Dihydrobromid von **4**, das als Tetrahydrat kristallisiert<sup>[8]</sup>. Abbildung 2 zeigt für dieses Salz die Struktur des diprotonierten **4** unter Einbeziehung der Kristallwassermoleküle. Man sieht, daß jeweils die Untereinheiten zweier benachbarter Dimethylaminogruppen einfach protoniert werden und daß unsymmetrische, stark gewinkelte  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrücken vorliegen, die unter Beteiligung der Kristallwassermoleküle „gegabelt“ sind. Diese Struktur ähnelt derjenigen des Dihydrobromiddihydrats von 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol<sup>[15]</sup>.

Eingegangen am 28. August,  
veränderte Fassung am 3. November 1989 [Z 3525]

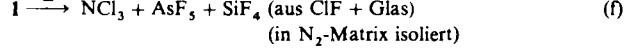
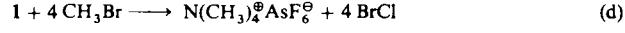
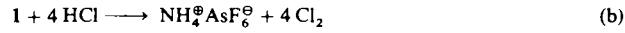
CAS-Registry-Nummern:

1 · 2  $\text{PF}_6^{\ominus}$ , 7163-17-9; 3, 124604-82-6; 4, 124604-75-7; 4 · TCNQ, 124604-79-1; 4 · 2 HBr · 4  $\text{H}_2\text{O}$ , 124604-80-4; 4<sup>⊕</sup>, 124604-81-5; 5, 613-76-3; 6, 124604-76-8; 7, 124604-77-9; 8, 124604-78-0.

- [1] a) N. Wiberg, J. W. Buchler, *Chem. Ber.* 96 (1963) 3223; b) N. Wiberg, *Angew. Chem.* 80 (1968) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 766.
- [2] Nach Einreichen der ursprünglichen Fassung dieser Zuschrift erfuhren wir durch die Redaktion von einer vorher zur Publikation eingereichten Strukturanalyse von  $\text{I} (\text{X}^{\ominus})_2$ , X = Cl, Br: H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1684. Sie stimmt in bezug auf die Struktur des Kations **1** mit der von uns ausgeführten Strukturanalyse von  $\text{1} (\text{PF}_6^{\ominus})_2$  weitgehend überein. Auf eine detaillierte Beschreibung unserer Strukturanalyse haben wir daher in dieser revidierten Fassung unserer Veröffentlichung verzichtet.
- [3] a) Kristallstrukturdaten von  $\text{1} (\text{PF}_6^{\ominus})_2$ : farblose Prismen,  $F_p = 284 - 285$  °C (Zers.) aus Acetonitril/Ether 2/1; orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ;  $a = 2131.1(3)$ ,  $b = 1534.3(3)$ ,  $c = 1221.2(3)$  pm;  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.631$  g cm<sup>-3</sup>, 3497 symmetrieeinabhängige Reflexe, 1903 als beobachtet eingestuft mit  $I \geq 3.0 \sigma(I)$ ; Lösung durch direkte Methode (MULTAN),  $R = 0.058$ . b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54188, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1023; über verwandte Verbindungen haben R. Gompper und H.-U. Wagner berichtet [*Angew. Chem.* 100 (1988) 1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1437].
- [5] Vgl. hierzu auch die Berechnungen von A. Mehlhorn, J. Fabian, *J. Mol. Struct.* 109 (1984) 27; J. Fabian, R. Zahradník, *Angew. Chem.* 101 (1989) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 677; J. Fabian, persönliche Mitteilung.
- [6] E. Bamberger, W. J. Schieffelin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 22 (1889) 1374.
- [7] Diese Reaktion dient der selektiven Debromierung in 1-Stellung des primär entstandenen Tribromprodukts.
- [8] Elementaranalysen und spektroskopische Daten bestätigen die angenommenen Strukturen.
- [9] Siehe R. F. Borch, A. I. Hassid, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1673.

- [10] Analog S. Mori, T. Aoyama, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 429.
  - [11] Kristallstrukturdaten von **4**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a = 1100.2(2)$ ,  $b = 738.4(2)$ ,  $c = 1207.1(2)$ ,  $\beta = 116.28(1)^\circ$ ;  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.135 \text{ g cm}^{-3}$ ; 2219 gemessene, 1964 als beobachtet eingestufte Reflexe mit  $I \geq 3.0 \sigma(I)$ , Lösung durch Direkte Methoden (MULTAN);  $R = 0.043$  [3b].
  - [12] Cyclovoltammetrie in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat, „Glassy Carbon Electrode“ gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^\oplus$ ; Ferrocen-Korrektur.
  - [13] K. Elbl-Weiser, F. A. Neugebauer, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 6161.
  - [14] Übersicht: H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem. 100* (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 865.
  - [15] H. A. Staab, K. Elbl, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5719.
  - [16] Kristallstrukturdaten von **4** · 2 HBr · 4 H<sub>2</sub>O: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a = 704.1(2)$ ,  $b = 2276.4(4)$ ,  $c = 796.5(2)$  pm,  $\beta = 102.71(1)^\circ$ ;  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.425 \text{ g cm}^{-3}$ ; 2964 gemessene, 1964 als beobachtet eingestufte Reflexe mit  $I \geq 3.0 \sigma(I)$ , Lösung durch direkte Methode (MULTAN);  $R = 0.040$  [3b].

haltbar ist. Das Salz ist im Gegensatz zu  $\text{NCl}_3$  nicht explosiv. Dennoch auftretende Explosionen sind eindeutig auf nicht quantitativ entferntes  $\text{NCl}_3$  zurückzuführen. Verbindung 1 zersetzt sich in schmelzendem  $\text{H}_2\text{O}$  zu Raman-spektroskopisch kurzzeitig nachweisbarem  $\text{NCl}_3$ . Auch durch die in den Gleichungen (b) bis (f) wiedergegebenen Reaktionen wird seine Identität belegt. Das  $\text{NH}_4^+\text{AsF}_6^-/\text{Cl}_2$ -Verhältnis in Gleichung (b) beträgt 1:4.12.  $\text{NH}_4^+\text{AsF}_6^-$  wurde gravimetrisch und  $\text{Cl}_2$  iodometrisch bestimmt.



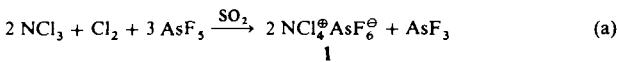
## Synthese von Tetrachlorammoniumhexafluoro-arsenat $\text{NCl}_4^+ \text{AsF}_6^-$ \*\*

Von *Rolf Minkwitz\**, *Dirk Bernstein* und *Wolfgang Sawodny*

Die Chemie der binären Halogenamine<sup>[1, 2]</sup> ist durch große Gegensätze charakterisiert. Nur  $\text{NF}_3$  ist thermodynamisch stabil ( $\Delta H^0 = -31.44 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[3]</sup>) und reagiert selbst mit elementarem Fluor in Gegenwart von Lewis-Säuren erst bei Energiezufuhr<sup>[4]</sup> zu  $\text{NF}_4^+$  Salzen. Reines  $\text{NCl}_3$ , ( $\Delta H^0 = +54.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[5]</sup>) explodiert dagegen beim Erwärmen und bei Phasenübergängen sehr heftig. Bei  $\text{NBr}_3$  ist diese Eigenschaft derart verstärkt, daß es sich bisher einer spektroskopischen Identifizierung entzogen hat<sup>[6]</sup>.  $\text{NI}_3$  schließlich läßt sich mit diversen Stickstoffbasen in Festkörpern stabilisieren, die in ihrer Mehrzahl nicht explosiv sind. Es bildet sich hier ein polymeres Netzwerk aus  $\text{NI}_4$ -Tetraederketten<sup>[7]</sup>. Auf dieser Koordination beruht offensichtlich die kinetische Stabilität der  $\text{NI}_3$ -Derivate und das motivierte uns zur Synthese von  $\text{NCl}_4^+\text{AsF}_6^-$  1.

Um herauszufinden, ob das  $\text{NCl}_4^+$ -Ion existenzfähig ist, wurde für die isolierte Spezies eine ab-initio-Berechnung nach der Kräftemethode<sup>[8, 9]</sup> mit einem auch bei anderen  $\text{NCl}$ -Verbindungen verwendeten Basissatz durchgeführt<sup>[10]</sup>. Es ergab sich ein Energieminimum bei einer Tetraederkonfiguration mit einem N-Cl-Abstand von 176.4 pm, der wenig größer ist als bekannte N-Cl-Abstände<sup>[13]</sup>.

Da zu erwarten war, daß  $\text{NCl}_4^{\oplus}$ -Salze nur bei tiefen Temperaturen stabil sind, haben wir als Syntheseweg die oxidative Chlorierung von  $\text{NCl}_3$  mit  $\text{Cl}_2/\text{AsF}_5$  in  $\text{SO}_2$  gewählt [Gl. (a)].



Im Anschluß an die Reaktion, die bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in der Regel in einer Raman-Küvette durchgeführt wird und an das Lösungsmittel gebunden ist, werden alle Komponenten bis auf 1 bei gleicher Temperatur im dynamischen Hochvakuum entfernt. Durch diese Vorgehensweise entfallen bei Folgeversuchen Manipulationen mit der potentiell explosiven Substanz.

$\text{NCl}_4^+$  $\text{AsF}_6^-$  ist ein farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, der bei  $-40^\circ\text{C}$  ca. 14 Tage und bei  $-78^\circ\text{C}$  unbegrenzt

Die Schwingungsspektren in Abbildung 1 zeigen neben den Signalen des Kations die des Anions ( $O_h$ ) [IR:  $\tilde{\nu} = 690$  s $^{-1}$ , 399 m $^{-1}$ , Raman:  $\tilde{\nu} = 681(100)$ , 573(32), 377(62) cm $^{-1}$ ].

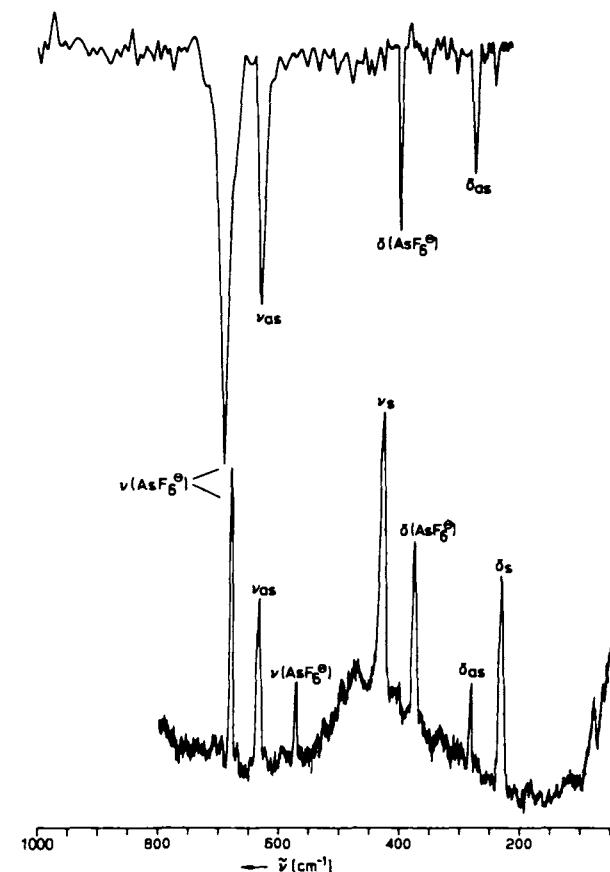


Abb. 1. IR- und RA-Spektrum von  $^{14}\text{NCl}_4^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , jeweils am reinen Festkörper gemessen.

Aus den Isotopendaten des Kations (Tabelle 1) wurde für  $\text{NCl}_4^{\oplus}$  ein Kraftfeld mit folgenden Werten berechnet:  $A_1: F_{11} = 3.812 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ ;  $E: F_{22} = 1.154 \text{ aJrad}^{-2}$ ;  $F_2: F_{33} = 2.544 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ ,  $F_{34} = 0.803 \times 10^{-8} \text{ Nrad}^{-1}$ ,  $F_{44} = 1.107 \text{ aJrad}^{-2}$ . Hieraus ergibt sich eine  $\text{NCl}$ -Valenzkraftkonstante von  $2.86 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ , die etwas größer als die in  $\text{NCl}_3^{[10]}$  ist. Gegenüber  $\text{CCl}_4$  zeigt das  $\text{NCl}_4^{\oplus}$ -Kation bis auf die Deformationsschwingung der Rasse  $E$  Frequenzniedrigungen und demgemäß auch eine kleinere Valenzkraftkonstante ( $3.35 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$  bei  $\text{CCl}_4^{[11]}$ ). Auch

[\*] Prof. Dr. R. Minkwitz, Dipl.-Chem. D. Bernstein  
Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, der Universität  
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Prof. Dr. W. Sawodny  
Abteilung Anorganische Chemie der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.