

Charge-Transfer-Komplexen^[2, 7] Das ESR-Spektrum zeigte eine ebenso unerwartete Veränderung. In verdünnter Lösung wurde das schwache 25-Linien-Signal beobachtet, in konzentrierter Lösung war das Signal jedoch asymmetrisch (Abb. 2).

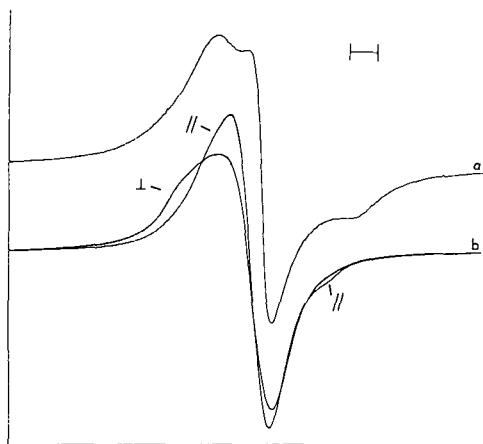


Abb. 2. ESR-Spektren von 1^{\bullet} . a) 8 mm in 0.5 M wässriger NaCl-Lösung bei 280 K; b) dünner Film bei 300 K. L: Magnetfeld senkrecht zum Film. //: Magnetfeld parallel zum Film. Die Balkenlänge entspricht 0.6 Gauß.

Bei langsamem Verdampfen einer wässrigen Lösung von 1^{\bullet} im Vakuum entstand ein glänzender schwarzer Film. ESR-spektroskopisch zeigte der Film anisotropes Verhalten, die Linienform hing von der Orientierung des Films im Magnetfeld ab (Abb. 2). Diese Spektren legen nahe, daß das asymmetrische Spektrum der Lösung von unausgerichteten, langsam taumelnden, aggregierten Radikalen herröhrt, die den unbeweglichen, ausgerichteten Radikalen im Film ähnlich sind^[18]. Ein KBr-Preßling des Films zeigte eine NIR-Absorption, die sich ebenso in den IR-Bereich ausdehnte wie die der NaCl-Lösungen von 1^{\bullet} . Die mit der Vierpunkt-Methode gemessene Leitfähigkeit eines reinen Preßlings betrug 0.1 S cm^{-1} .

Alle Befunde sprechen dafür, daß sich 1^{\bullet} in wässriger NaCl-Lösung zu einem Aggregat zusammenlagert, welches ähnliche optische und magnetische Eigenschaften aufweist wie der leitfähige Feststoff. Diese spektroskopischen Eigenschaften sind charakteristisch für gestapelte Radikal-anionen. Tatsächlich hat die Röntgenstrukturanalyse eines leitfähigen Naphthalindianhydridsalzes π -Stapelung von Radikal-anionen gezeigt^[19]. Ob die Stapel in Lösung nur aus 1^{\bullet} bestehen oder mit **1** in einem anderen Redoxzustand versetzt sind, ist nicht bekannt. Es scheint jedoch von Bedeutung zu sein, daß 1^{\bullet} eigentlich ein Trianion ist. Dies steigert seine Wasserlöslichkeit und bewirkt eine Neigung zur Ionenaggregation^[4].

Eingegangen am 13. März 1991 [Z 4493]

- [1] J. R. Ferraro, J. M. Williams: *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic, New York 1987.
- [2] R. H. Boyd, W. D. Phillips, *J Chem. Phys.* 43 (1965) 2927; Z. G. Soos, S. R. Bondeson in J. S. Miller (Hrsg.): *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum, New York 1983, S. 193 - 257; S. Nakayama, K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 3694; M. de Sorgo, B. Wasserman, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 3468; N. Sakai, I. Shirotani, S. Minomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 675.
- [3] Dieses Phänomen ist in gewisser Weise analog zur Aggregation bestimmter Farbstoffe [4], welche Stapel bilden und Exciton-Banden im Absorptionspektrum verursachen. Da diese Farbstoffe Moleküle mit abgeschlossenen Schalen sind, ist aber die Bindung zwischen den Molekülen im Stapel, die elektronische Struktur des Stapels und die Natur der optischen Übergänge

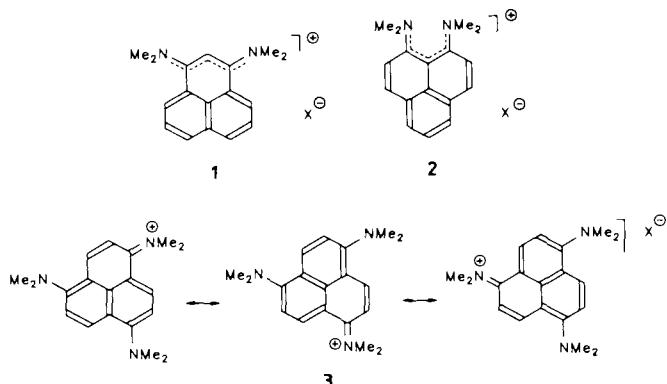
andersartig. Es scheint keinerlei Beispiele für Farbstoffaggregate zu geben, die bei solch großen Wellenlängen absorbieren. Die langwelligen Absorptions treten auch nicht in den UV/VIS-Spektren wässriger NaCl-Lösung von neutralem **1** auf.

- [4] D. G. Duff, C. H. Giles in F. Franks (Hrsg.): *Water. A Comprehensive Treatise*, Vol. 4, Plenum, New York 1975, Kap. 3.
- [5] J. Fabian, R. Zahradník, *Angew. Chem.* 101 (1989) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 677.
- [6] T. M. Dietz, B. J. Stallman, W. S. V. Kwan, J. F. Penneau, L. L. Miller, *Chem. Commun.* 1990, 367.
- [7] J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 730.
- [8] J. E. Wertz, J. R. Bolton: *Electron Spin Resonance*, Chapman and Hall, New York 1986, Kap. 7, 8.
- [9] G. Heywang, L. Born, H. G. Fitzky, T. Hassel, J. Hocker, H.-K. Müller, B. Pittel, S. Roth, *Angew. Chem.* 101 (1989) 462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 483.

Aromatische Systeme mit polymethinartigen Strukturen: Strukturvergleich von Bis- und Tris(dimethylamino)phenalenium-Ionen **

Von Heinz A. Staab*, Jörg Hofmeister und Claus Krieger

Die Strukturanalyse des Dikations von 1,2,4,5-Tetakis(dimethylamino)benzol^[1] zeigte besonders deutlich, daß die cyclische Delokalisation aromatischer Bindungssysteme unter Bildung von nur schwach miteinander gekoppelten polymethinartigen Substrukturen weitgehend aufgehoben werden kann. Eine Aufgliederung konjugierter π -Elektronensysteme in aromatische, olefinische und polymethinartige Partialstrukturen haben Dähne et al.^[2] aus den Ergebnissen absorptionsspektroskopischer Untersuchungen abgeleitet; Fabian^[3] hat ein solches „Baukastenmodell“ durch quantenchemische Rechnungen gestützt. Gültigkeit und Grenzen dieses heuristischen Konzeptes bedürfen aber weiterer experimenteller Überprüfung.



In diesem Zusammenhang interessierte uns der Strukturvergleich der 1,3- und 1,9-Bis(dimethylamino)phenalenium-Salze **1** und **2**. In beiden Fällen lassen sich Trimethincyanin-Substrukturen formulieren, von denen diejenige bei **1** in der all-trans-Anordnung vorliegt, während bei **2** die peri-Stellung der Dimethylamino-Substituenten eine all-cis-Anordnung bedingt. Wichtiger im Zusammenhang mit dem ein-

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. J. Hofmeister, C. Krieger
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, W-6900 Heidelberg

[**] Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen. 48. Mitteilung. . . 47. Mitteilung: K. Elbl-Weiser, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 102 (1990) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 211.

gangs geschilderten Problem ist aber, daß sich **1** und **2** bezüglich der *nicht* in die Polymethin-Einheit einbezogenen Teile der π -Elektronensysteme unterscheiden: bei **1** bliebe ein Naphthalin-, bei **2** ein Benzolsystem übrig; das Benzolsystem wäre über Doppelbindungen und die zentrale Einfachbindung mit dem Polymethin-Fragment verbunden. Anders als bei **1** und **2** waren beim 1,4,7-Tris(dimethylamino)phenalenium-Ion **3** Polymethin-Substrukturen mit nur schwacher Kopplung an das übrige π -Elektronensystem nicht zu erwarten, da hier drei äquivalente mesomere Grenzstrukturen formulierbar sind.

Die Synthesen von **1**–**3** basieren auf Vorarbeiten besonders von Hünig et al.^[4] sowie von anderen Autoren^[5, 6]. Aus 1,3-Dimethoxyphenalenium-tetrafluoroborat^[4] entstand bei Umsetzung mit Dimethylamin in Dichlormethan **1** ($X = BF_4^-$) (rote Nadeln, $F_p = 201^\circ C$; 91 % Ausb.)^[7]. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde daraus mit Bromid-Ionenaustauscher (QAE-Sephadex A-25, Wasser) **1** ($X = Br$) gewonnen, das aus Dichlormethan/Essigsäureethylester als Hemihydrat (rote Prismen, $F_p = 230$ – $231^\circ C$ (Zers.); 82 % Ausb.)^[7] kristallisierte. Zur Synthese von **2** setzte man 9-Dimethylaminophenalenon^[5] mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (Dichlormethan, $20^\circ C$) zu 1-Dimethylamino-9-methoxyphenalenium-tetrafluoroborat ($F_p = 192$ – $194^\circ C$ (Zers.); 79 % Ausb.)^[7] um, aus dem durch Reaktion mit Dimethylamin **2** ($X = BF_4^-$) erhalten wurde ($F_p = 172^\circ C$; 63 % Ausb.)^[7]. Mit Ionenaustauschern erhielt man daraus die Halogenide **2** ($X = Cl, Br, I$); im Gegensatz zu Chlorid und Bromid, die stark hygroskopisch sind, ließ sich **2** ($X = I$) rein erhalten ($F_p = 214^\circ C$, aus Dichlormethan/Essigsäureethylester)^[7]. 1,4,7-Tris(dimethylamino)phenalenium-Salze **3** wurden aus 4,7-Dihydroxyphenalenon^[6] dargestellt, das mit Diazomethan (Ether/Dichlormethan, $-10^\circ C$; 46 % Ausb.) zu 4,7-Dimethoxyphenalenon ($F_p = 180^\circ C$)^[7] methyliert wurde. Daraus entstand mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (Dichlormethan, $20^\circ C$) 1,4,7-Trimethoxyphenalenium-tetrafluoroborat ($F_p = 300$ – $310^\circ C$ (Zers.); 83 %)^[7], dessen Umsetzung mit Dimethylamin in Acetonitril **3** ($X = BF_4^-$) ergab ($F_p = 300$ – $303^\circ C$ (Zers.); 93 % Ausb.)^[7]. Durch Anionenaustausch erhielt man **3** ($X = I$), das aus Dichlormethan/Diethylether mit Dichlormethan im Verhältnis 1:1 kristallisierte (dunkelrote Kristalle, $F_p = 289^\circ C$ (Zers.)), sowie **3** ($X = Br$) (dunkelrote Prismen, $F_p = 272^\circ C$, aus Dichlormethan/Essigsäureethylester)^[7].

Nach der Strukturanalyse von **1** ($X = Br$)^[8] ergibt sich aus den Bindungslängen (Abb. 1 A) für den Bereich N(1')-C(1)-C(2)-C(3)-N(3') eine symmetrische Polymethin-Substruktur: die C(1)-C(2)- und C(2)-C(3)-Bindungen zeigen den charakteristischen Bindungsausgleich eines solchen mesomeren Systems; die C(1)-N(1')- und C(3)-N(3')-Abstände entsprechen einem partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindungen. Dieses Polymethin-Strukturelement ist über zwei Einfachbindungen mit der zweiten Substruktur des π -Elektronensystems verknüpft, deren Bindungslängen einem Naphthalingerüst entsprechen. Abbildung 1 B zeigt, daß diese Naphthalin-Untereinheit nahezu planar ist, daß aber aus dieser Ebene der Polymethin-Teil so herausgedreht ist, daß er unter Einschluß der Dimethylamino-Gruppen eine weitgehend planare Anordnung einnehmen kann.

Für **2** ($X = I$) ergab eine Röntgenstrukturanalyse eine Polymethin-Substruktur, zwei nahezu isolierte Doppelbindungen und einen benzoiden Sechsring^[9]; wegen hoher Schwingungsamplituden im Bereich C(3a)-C(4)-C(5)-C(6)-C(6a) war diese jedoch nur bedingt zur genauen Bestimmung von Bindungslängen und -winkeln geeignet. Die Strukturanalyse eines **2** ($X = Cl, Br$)-Mischkristalls^[10] (wegen der Hygroskopizität in abgeschlossener Kapillare gemessen) bestätigte jedoch diese Ergebnisse. Merkmale dieser Struktur

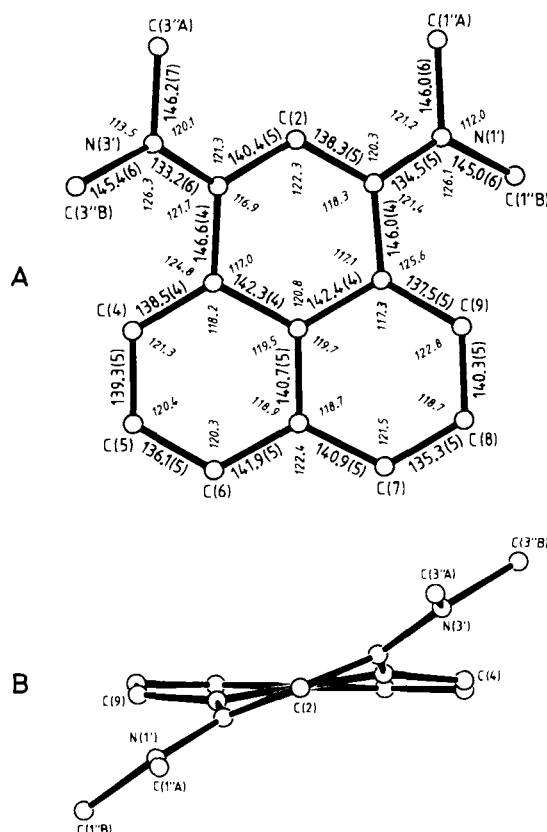


Abb. 1. Struktur des Phenalenium-Ions von **1** ($X = Br$) in der Aufsicht senkrecht zur „Naphthalin“-Ebene (A) mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle) sowie in der Seitenansicht entlang der C(2)…C(6A)-Achse (B) [8].

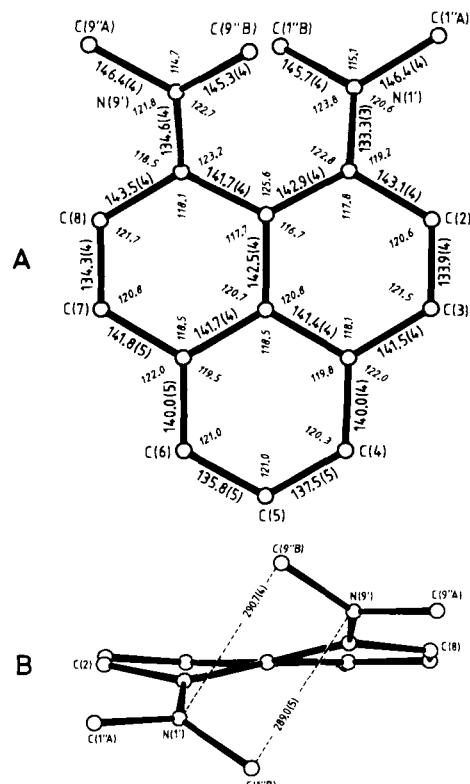
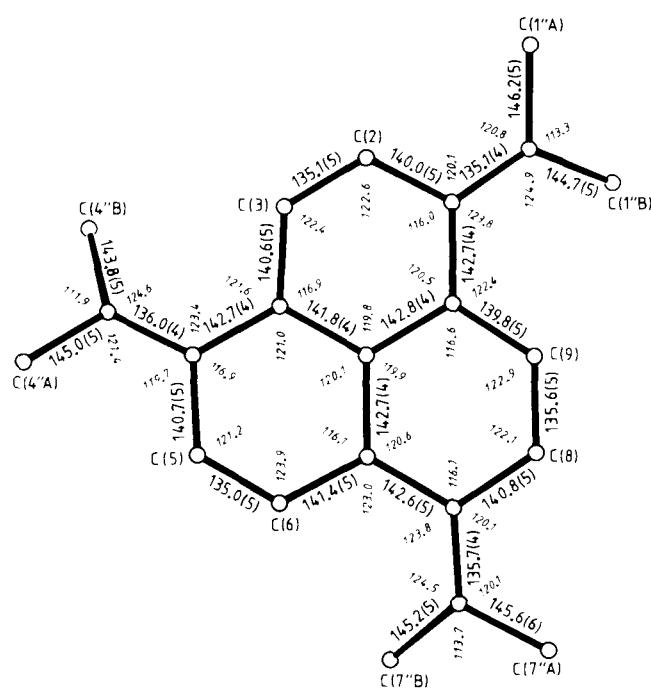


Abb. 2. Struktur des Phenalenium-Ions von **2** ($X = Cl, Br$) in der Aufsicht senkrecht zur Phenalenium-Ebene (A) mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle) sowie in der Seitenansicht entlang der C(9A)…C(5)-Achse (B) [10].

sind die Polymethin-Einheit mit mesomerem Bindungsausgleich im Bereich N(1')-C(1)-C(9a)-C(9)-N(9'), der hohe Doppelbindungscharakter mit Bindungslängen von 133.9(4) und 134.3(4) pm für C(2)-C(3) bzw. C(7)-C(8) sowie der benzoide Charakter des verbleibenden Sechsringes (Abb. 2 A). Die Seitenansicht (Blick in Richtung der zentralen C(9A)···C(5)-Achse) zeigt, daß das Polymethin-System von **2** im Gegensatz zu dem von **1** aufgrund der *peri*-Anordnung nicht völlig planar ist, sondern daß die sterische Wechselwirkung zwischen den Dimethylamino-Gruppen zu einer stärkeren Torsion um die C-N-Bindungen führt (Torsionswinkel C(9a)-C(1)-N(1')-C(1") 19.5° und C(9a)-C(9)-N(9')-C(9") 25°) (Abb. 2 B).

Während bei **1** und **2** die Röntgenstrukturanalysen das „Baukastenmodell“ von polymethinartigen, olefinischen und aromatischen Strukturelementen bestätigt haben, entsprechen die Ergebnisse der Strukturanalysen der Salze von **3** der Erwartung, daß hier keine abgrenzbaren Substruktu-

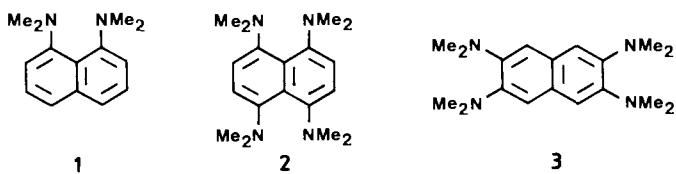


- [11] Kristallstrukturanalysedaten von **3** ($X = I$): monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$; $a = 769.0(2)$, $b = 1265.7(3)$, $c = 2197.4(4)$ pm, $\beta = 93.34(2)^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.575 \text{ g cm}^{-3}$; 2208 gemessene Reflexe, davon 1814 als beobachtet eingestuft mit $I \geq 3.0 \sigma(I)$. Strukturlösung durch Patterson-Synthese (Schweratommethode); Differenz-Fourier-Synthese für die Festlegung und Strukturlösung des Kations; nach üblicher Verfeinerung $R = 0.025$ [13].
- [12] Kristallstrukturanalysedaten von **3** ($X = \text{Br}$): trigonal, Raumgruppe $P312$; $a = 1143.0(1)$, $c = 772.4(1)$ pm; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.422 \text{ g cm}^{-3}$; 769 gemessene Reflexe, davon 514 als beobachtet eingestuft mit $I \geq 3.0 \sigma(I)$. Strukturlösung durch Patterson-Synthese mit Hilfe eingehender Symmetrievergleichungen; $R = 0.056$ [13].
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55232, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1,4,5,8-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin: Synthese, Struktur, „Protonenschwamm“- und Elektronendonor-Eigenschaften**

Von Thomas Barth, Claus Krieger,
Franz A. Neugebauer und Heinz A. Staab*

Zum Vergleich mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **1** („Proton-Sponge“)^[1, 2] interessierte uns 1,4,5,8-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin **2**, das die mit „Protonenschwamm“-Eigenschaften verbundene paarweise *peri*-Anordnung von Dimethylamino-Gruppen zweifach enthält. Hier stellte sich die Frage der gegenseitigen Beeinflussung dieser beiden Struktureinheiten, die aus den pK_a -Werten für die erste und zweite Protonierungsstufe von **2** hervorgehen sollte. Darüber hinaus war **2**, ein Strukturisomer des kürzlich dargestellten 2,3,6,7-Tetrakis(dimethylamino)naphthalins **3**^[3], als Elektronendonator interessant, in dem formal zwei dem 1,4-Bis(dimethylamino)benzol („Tetramethyl-*para*-phenylenediamin“, TMPD) entsprechende Strukturelemente miteinander verknüpft sind.

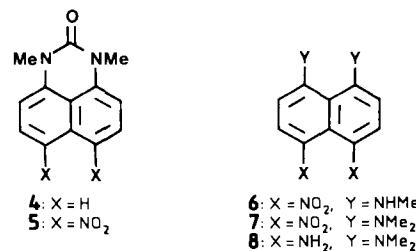


Zur Synthese von **2** wurde 1,3-Dimethyl-1*H*-perimidin-2(3*H*)-on **4**^[4] in Eisessig zur 6,7-Dinitro-Verbindung **5**^[5] ($\text{Fp} \approx 310^\circ\text{C}$ (Zers.); 33% Ausb.) nitriert, die durch Ringöffnung (Kaliumhydroxid, Methanol) 1,8-Bis(dimethylamino)-4,5-dinitronaphthalin **6** ($\text{Fp} \approx 235^\circ\text{C}$ (Zers.); 66%)^[5] ergab. *N*-Methylierung (Methyliodid, Kaliumcarbonat, Dimethylformamid) lieferte die Bis(dimethylamino)-Verbindung **7** (dunkelrote Kristalle, $\text{Fp} \approx 280^\circ\text{C}$ (Zers.); 32%)^[5]. Deren katalytische Hydrierung (Pd/C , Essigsäureethylester) ergab die wenig beständige Verbindung **8**, die nach dem Verfahren von Quast et al.^[6] (Natriumhydrid, Dimethylsulfat,

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. T. Barth, C. Krieger,
Prof. Dr. F. A. Neugebauer
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, W-6900 Heidelberg

[**] Neue „Protonenschwamm“-Verbindungen, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: H. A. Staab, M. A. Zirnstein, C. Krieger, *Angew. Chem. 101* (1989) 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 86.

Tetrahydrofuran) zu **2** umgesetzt wurde (gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 193.5^\circ\text{C}$; 31%, bezogen auf **7**)^[5]. Der hohen Molekülsymmetrie entspricht das nur aus zwei Singulets bestehende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** [$\delta = 2.65$ (s, 24 H), 6.75 (s, 4 H); 500 MHz, $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$].



Die sterische Wechselwirkung innerhalb der beiden Paare von *peri*-ständigen Dimethylamino-Gruppen ist der die Molekülstruktur von **2** bestimmende Faktor. Abbildung 1 zeigt oben diese Struktur^[7] in der Aufsicht auf das Naphthalin-Gerüst sowie in Seitenansichten entlang der zentralen C(4a)-C(8a)-Bindung (Mitte) und senkrecht dazu in Richtung der C_2 -Achse (unten). Im Vergleich zu **1**^[8] führt die stärkere sterische Spannung durch die vier *peri*-Substituenten zu einer besonders ausgeprägten Verdrillung des Naphthalin-Systems um die zentrale C(4a)-C(8a)-Bindung [Torsionswinkel C(1)-C(8a)-C(4a)-C(4): 18.8°]; die N···N-Abstände werden dadurch auf 274.5(1) pm aufgeweitet^[9]. Die in den *peri*-Stellungen benachbarten Dimethylamino-Gruppen weichen einander durch Rotation um die C(1)-N(1')- und C(8)-N(8')-Bindungen aus (Abb. 1 Mitte). Diese Konformation ebenso wie Besonderheiten von Bindungslängen und -winkeln entsprechen in der Tendenz denen von **1** und anderen Naphthalin-„Protonenschwämmen“^[10].

Der „doppelte Protonenschwamm“ **2** wird durch starke Säure (Überschuss) diprotoniert; mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ in Diethylether entstand **2** · (HBF_4)₂^[5]. Durch Umprotonierung mit einer äquivalenten Menge **2** ließ sich auch das monoprotonierte **2** · HBF_4 in $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen^[11]. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Salze zeigen für die Signale der Protonen in der N···H···N-Brücke die erwartete große Tieffeldverschiebung [**2** · H^\oplus : $\delta = 18.75$; **2** · (2H)^{2\oplus}: $\delta = 18.80$]. Durch NMR-spektroskopische Bestimmung der Umprotonierungsgleichgewichte in $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ ^[12] erhielt man für **2** in der Dimethylsulfoxid- pK_a -Skala^[13] eine erste Protonierungsstufe mit $pK_{a(1)} = 9.8 \pm 0.5$ und eine zweite mit $pK_{a(2)} = 4.9 \pm 0.2$ (bezogen auf **1** mit $pK_a = 7.5$ ^[13]). **2** ist also im ersten Protonierungsschritt eine deutlich stärkere Base als **1**. Als Ursache hierfür sehen wir neben dem + M-Effekt der jeweils *para*-ständigen Dimethylamino-Gruppen auch einen indirekten sterischen („butressing“) Effekt, der bei anderen 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalinen mit Substituenten in den beiden anderen *peri*-Positionen C(4) und C(5) ebenfalls beobachtet wurde^[10].

Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeignetes Salz des diprotonierten **2** wurde im 2-Dihydrobromid-pentahydrat [$\text{Fp} = 247^\circ\text{C}$ (Zers.), aus Wasser]^[5] durch Umsetzung von **2** mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Die Struktur des **2** · (2H)^{2\oplus}-Teils zeigt Abbildung 2 in der Aufsicht auf das Naphthalin-System (oben) und in der Seitenansicht entlang der zentralen C(4a)-C(8a)-Bindung (unten)^[14]. Besonders auffallend ist, daß **2** durch die Diprotonierung und die damit verbundene Bildung zweier starker N···H···N-Wasserstoffbrücken praktisch vollständig eingebettet wird. Dementsprechend sind die N···N-Abstände auf 256.7(5) pm