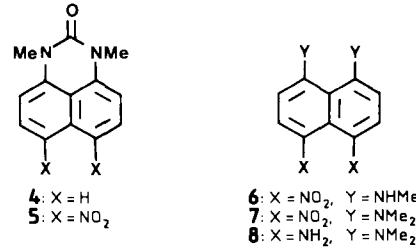


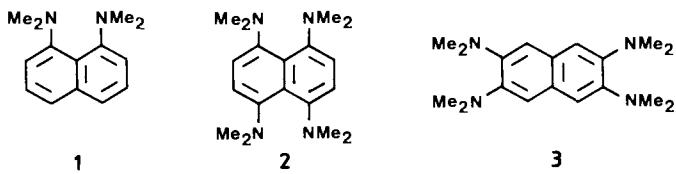
- [11] Kristallstrukturanalysedaten von **3** ( $X = I$ ): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ;  $a = 769.0(2)$ ,  $b = 1265.7(3)$ ,  $c = 2197.4(4)$  pm,  $\beta = 93.34(2)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.575 \text{ g cm}^{-3}$ ; 2208 gemessene Reflexe, davon 1814 als beobachtet eingestuft 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** ( $X = Br$ ): 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“)<sup>[1, 2]</sup> 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**<sup>[3]</sup>, 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**<sup>[4]</sup> in Eisessig zur 6,7-Dinitro-Verbindung **5**<sup>[5]</sup> ( $F_p \approx 310^\circ\text{C}$  (Zers.); 33% Ausb.) nitriert, die durch Ringöffnung (Kaliumhydroxid, Methanol) 1,8-Bis(methylamino)-4,5-dinitronaphthalin **6** ( $F_p \approx 235^\circ\text{C}$  (Zers.); 66%)<sup>[5]</sup> ergab. *N*-Methylierung (Methyliodid, Kaliumcarbonat, Dimethylformamid) lieferte die Bis(dimethylamino)-Verbindung **7** (dunkelrote Kristalle,  $F_p \approx 280^\circ\text{C}$  (Zers.); 32%)<sup>[5]</sup>. Deren katalytische Hydrierung (Pd/C, Essigsäureethylester) ergab die wenig beständige Verbindung **8**, die nach dem Verfahren von Quast et al.<sup>[6]</sup> (Natriumhydrid, Dimethylsulfat,

Tetrahydrofuran) zu **2** umgesetzt wurde (gelbe Kristalle,  $F_p = 193.5^\circ\text{C}$ ; 31%, bezogen auf **7**)<sup>[5]</sup>. 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<sup>[7]</sup> 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**<sup>[8]</sup> 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):  $18.8^\circ$ ]; die N···N-Abstände werden dadurch auf 274.5(1) pm aufgeweitet<sup>[9]</sup>. 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“<sup>[10]</sup>.

Der „doppelte Protonenschwamm“ **2** wird durch starke Säure (Überschuß) diprotoniert; mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  in Diethylether entstand **2** · ( $\text{HBF}_4$ )<sub>2</sub><sup>[5]</sup>. Durch Umprotonierung mit einer äquivalenten Menge **2** ließ sich auch das monoprotonierte **2** ·  $\text{HBF}_4$  in  $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen<sup>[11]</sup>. 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** ·  $\text{H}^\oplus$ :  $\delta = 18.75$ ; **2** · (2H)<sup>2\oplus</sup>:  $\delta = 18.80$ ]. Durch NMR-spektroskopische Bestimmung der Umprotonierungsgleichgewichte in  $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ <sup>[12]</sup> erhielt man für **2** in der Dimethylsulfoxid- $pK_a$ -Skala<sup>[13]</sup> 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  $pK_a = 7.5$ )<sup>[13]</sup>. **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<sup>[10]</sup>.

Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeignetes Salz des diprotonierten **2** wurde im 2-Dihydrobromid-pentahydrat [ $F_p = 247^\circ\text{C}$  (Zers.), aus Wasser]<sup>[5]</sup> durch Umsetzung von **2** mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Die Struktur des **2** · (2H)<sup>2\oplus</sup>-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)<sup>[14]</sup>. Besonders auffallend ist, daß **2** durch die Diprotonierung und die damit verbundene Bildung zweier starker N···H···N-Wasserstoffbrücken praktisch vollständig eingeblendet wird. Dementsprechend sind die N···N-Abstände auf 256.7(5) pm

[\*] 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.

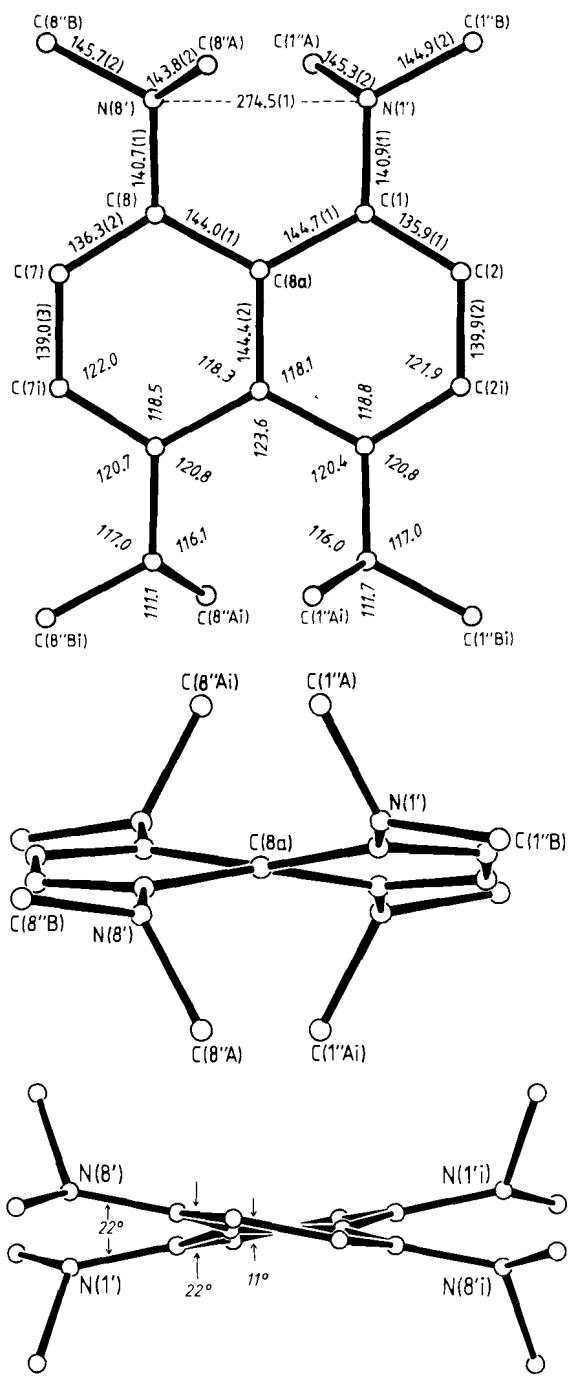


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Oben: Aufsicht auf das Naphthalin-Gerüst mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle); Mitte: Seitenansicht entlang der C(4a)-C(8a)-Bindung; unten: Seitenansicht entlang der zweizähligen Achse senkrecht zu den beiden anderen Bildern mit Interplanarwinkeln: 11° [Winkel von C(2)-C(2i)-C(8ai)-C(8a) mit C(7)-C(7i)-C(8ai)-C(8a)]; 22° [C(1)-C(2)-C(8a) mit C(7)-C(8)-C(8a)] [7].

verkürzt. Die N ··· H ··· N-Wasserstoffbrücke bildet einen Winkel von etwa 158° und ist bezüglich der N ··· H-Bindungslängen unsymmetrisch.

**1,4,5,8-Tetrakis(dimethylamino)naphthalin **2**** ist ein wesentlich stärkerer Elektronendonator als das 2,3,6,7-substituierte Isomer **3**. Während für dieses cyclovoltammetrisch zwei jeweils einem Einelektronen-Übergang entsprechende

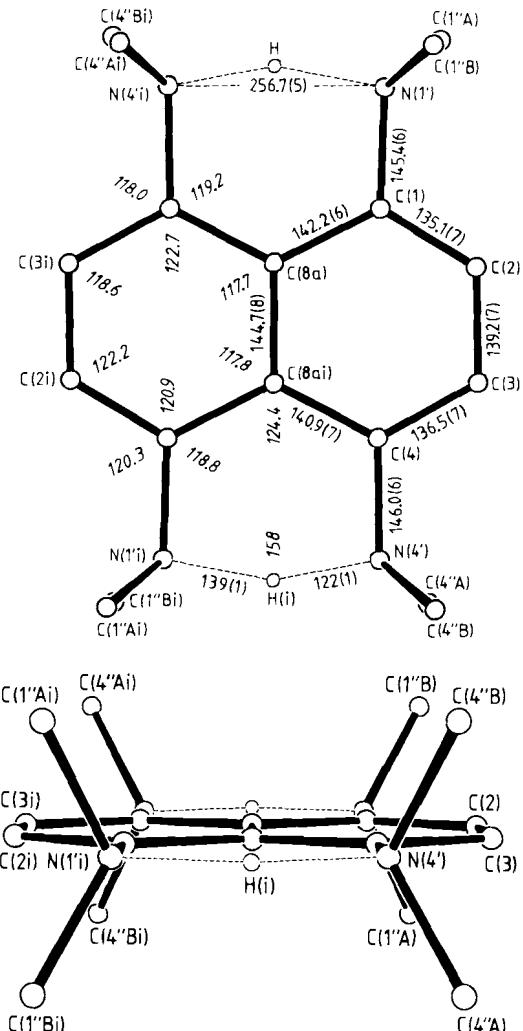
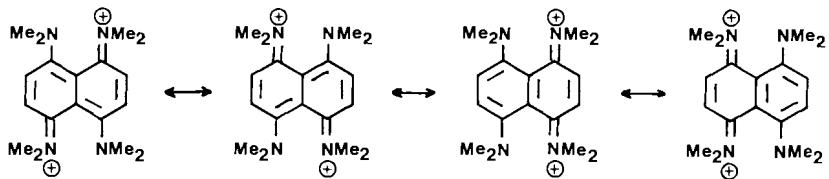


Abb. 2. Struktur des Dikations von **2** · (HBr)<sub>2</sub> im Kristall. Oben: Aufsicht auf die Naphthalin-Ebene mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle); unten: Seitenansicht entlang der C(4a)-C(8a)-Bindung [14].

Oxidationsstufen bei  $E_{ox} = -0.01$  V und  $+0.07$  V ( $Fc/Fc^{\oplus} = 0.0$  V,  $Fc$  = Ferrocen) bestimmt wurden<sup>[3]</sup>, zeigt für **2** das Cyclovoltammogramm unter gleichen Bedingungen<sup>[1,5]</sup> bei  $E_{ox} = -0.50(1)$  V einen reversiblen Zweielektronen-Übergang, der aus zwei überlagerten Einelektronenschritten besteht und zur Bildung des Dikations **2**<sup>2+</sup> führt. Die Stabilität dieses Dikations dürfte mit einer günstigen Ladungs- und Bindungsdelokalisation, an der alle vier Dimethylamino-Gruppen beteiligt sind, zusammenhängen (Schema 1).

Aus **2** lässt sich durch Elektronentransfer auf Tris(4-bromphenyl)aminiumhexachloroantimonat oder durch Oxida-



Schema 1.

tion mit Iod auch das Radikalkation  $2^{\bullet+}$  erzeugen, dessen ESR-Spektrum in Dichlormethan bei 220 K Abbildung 3 zeigt. Die Spektrenanalyse gelang mit Hilfe der durch ENDOR- und General-Triple-Resonanz-Spektroskopie<sup>[16]</sup> ermittelten  $^1\text{H}$ -Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten:  $a(\text{H}) = +3.55$ ,  $a(\text{H}) = +1.78$  und  $a(\text{H}) = -1.51 \text{ G}$ . Die Simulation des ESR-Spektrums (Abb. 3, unten) ergab  $a(\text{N}) = 2.65(4 \text{ N})$ ,  $a(\text{H}) = 3.54(12 \text{ H})$ ,  $a(\text{H}) = 1.77(12 \text{ H})$  und  $a(\text{H}) = 1.53(4 \text{ H}) \text{ G}$ . Der  $g$ -Faktor liegt mit 2.0029 im

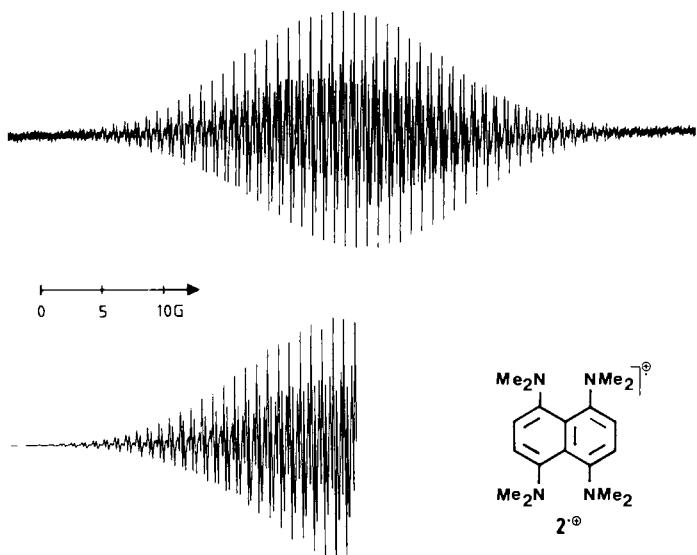


Abb. 3. ESR-Spektrum von  $2^{\bullet+}$  in Dichlormethan bei 220 K (oben) und Spektren-Simulation (unten) mit den im Text angegebenen Daten (Linienbreite 0.11 G).

erwarteten Bereich<sup>[17]</sup>. Das Auftreten unterschiedlicher  $N$ -Methylprotonen-Signale im ESR-Spektrum von  $2^{\bullet+}$  bei 220 K zeigt eine eingeschränkte Rotation um die  $\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{N}$ -Bindung mit zwei unterschiedlichen Anordnungen der Methyl-Gruppen. Dieser Effekt wurde beim Radikalkation des 1,2,4,5-Tetrakis-(dimethylamino)benzols beobachtet, nicht jedoch bei dem zu  $2^{\bullet+}$  isomeren Radikalkation  $3^{\bullet+}$ <sup>[17]</sup>.

Eingegangen am 8. Februar 1991 [Z 4432]

CAS-Registry-Nummern:

**2**, 134180-29-3; **2**· $\text{HBF}_4$ , 134208-55-2; **2**·( $\text{HBF}_4$ )<sub>2</sub>, 134180-30-6; **2**·( $\text{HBr}$ )<sub>2</sub>, 134180-31-7; **2**<sup>2+</sup>, 134180-32-8; **2**<sup>2+</sup>, 134180-33-9; **4**, 2306-08-3; **5**, 134180-25-9; **6**, 134180-26-0; **7**, 134180-27-1; **8**, 134180-28-2.

- [1] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 2840.
- [2] Neuere Übersicht über „Protonenschwamm“-Verbindungen: H. A. Staab, T. Sause, *Angew. Chem. 100* (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 865.
- [3] K. Elbl-Weiser, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem. 102* (1990) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29* (1990) 211; vgl. auch K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *ibid. 98* (1986) 1024 bzw. 25 (1986) 1023.
- [4] O. Christmann, *Chem. Ber.* **98** (1965) 1282; vgl. auch A. F. Pozharskii, I. S. Kashparov, *Khim. Geterotskl. Soedin.* 1972, 860.
- [5] Elementaranalysen und spektroskopische Daten entsprechen den angegebenen Strukturen.
- [6] H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* 1972, 558.
- [7] Kristallstrukturanalysedaten von **2**: orthorhomatische Kristalle (aus Pentan). Raumgruppe *Pbn* (Nr. 60 Int. Tables),  $a = 1007.1(1)$ ,  $b = 1746.3(2)$ ,  $c = 1018.5(1) \text{ pm}$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.114 \text{ g cm}^{-3}$ ; 2158 symmetrieunabhängige, gemessene Reflexe, davon 1300 mit  $I \geq 3.0 \sigma(I)$  als beobachtet eingestuft; Strukturlösung nach der direkten Methode (Multan82);  $R = 0.042$ [18].
- [8] H. Einspahr, J. B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29** (1973) 1611.

- [9] Eine noch stärkere Verdrillung des Naphthalin-Gerüstes mit der Folge von noch längeren  $\text{N} \cdots \text{N}$ -Abständen ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse des 1,8-Bis(dimethylamino)-4,5-dinitronaphthalins **7**: C. Krieger, unveröffentlicht.
- [10] Vgl. auch H. A. Staab, K. Oberdorf, C. Krieger, unveröffentlicht.
- [11]  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ ) von **2**· $\text{HBF}_4$ :  $\delta = 2.76$  (s, 12 H), 3.04 (d,  $^3J = 1.8 \text{ Hz}$ , 12 H), 7.02 (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.79 (d,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2 H), 18.75 (br.s. 1 H); von **2**·( $\text{HBF}_4$ )<sub>2</sub>:  $\delta = 3.14$  (s, 24 H), 8.39 (s, 4 H), 18.80 (br.s, 2 H).
- [12] T. Barth, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1990.
- [13] Vgl. R. L. Benoit, D. Lefebvre, M. Fréchette, *Can. J. Chem. 65* (1987) 996.
- [14] Kristallstrukturdaten von **2**·( $\text{HBr}$ )<sub>2</sub>·( $\text{H}_2\text{O}$ ): tetragonale Kristalle, Raumgruppe *P4/n* (Nr. 85 Int. Tables),  $a = 1814.2(2)$ ,  $c = 793.2(1) \text{ pm}$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.406 \text{ g cm}^{-3}$ ; 3329 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1579 als beobachtet eingestuft mit  $I \geq 3.0 \sigma(I)$ ; Strukturlösung nach der direkten Methode (Multan82);  $R = 0.046$ [18].
- [15] Cyclovoltammetrie in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat, Glaskohlenstoff-Elektrode gegen Ag/AgCl; Ferrocen-Standard  $\text{Fc}/\text{Fc}^{\bullet} = 0.0 \text{ V}$ .
- [16] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem. 96* (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23* (1984) 173; zit. Lit.
- [17] K. Elbl-Weiser, F. A. Neugebauer, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett. 30* (1989) 6161.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55233, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Lichtabsorption sowie Kristall- und Molekülstruktur von $N,N'$ -Dimethylindigo: ein Beispiel für die Anwendung von Synchrotronstrahlung \*\*

Von Gerhard Miehe\*, Peter Süss\*, Vladimir Kupcik †, Ernst Egert, Martin Nieger, Gerold Kunz, Ralf Gerke, Burkhard Knieriem, Matthias Niemeyer und Wolfgang Lüttke\*

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

$N,N'$ -Dialkylindigos **1** absorbieren erheblich längerwellig als die Stammverbindung **2**<sup>[1–4]</sup> (Tabelle 1); dem Auge erscheinen ihre Lösungen in organischen Lösungsmitteln grün, die des Indigos blau. Dieses Phänomen wurde zuerst von K. J. Braakman<sup>[3]</sup> erkannt und auf den positiven Induktionseffekt der  $N$ -Alkylgruppen zurückgeführt. Sein Befund, daß sich die Farbbande um so stärker langwellig verschiebt, je größer die Raumerfüllung der  $N$ -Alkylgruppen ist, legte allerdings nahe, die Bathochromie weniger auf deren induktiven Effekt als vielmehr auf ihre sterische Wechselwirkung mit den Carbonylgruppen zurückzuführen<sup>[2, 5–8]</sup>. Eine solche Bathochromie durch sterische Hinderung wurde erstmals 1942 von K. J. Brunings und A. H. Corvin<sup>[9]</sup> an Cyaninfarbstoffen beobachtet und 1956 von E. Heilbronner und R.

- [\*] Dr. G. Miehe  
Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität  
Senckenberganlage 30, W-6000 Frankfurt am Main 1
- [Prof. Dr. P. Süss, Prof. Dr. V. Kupcik †]  
Mineralogisches Institut der Universität  
Goldschmidtstraße 1, W-3400 Göttingen
- Prof. Dr. E. Egert, M. Nieger  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50
- Prof. Dr. W. Lüttke, Dipl.-Chem. G. Kunz, R. Gerke, Dr. B. Knieriem,  
Dr. M. Niemeyer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen
- [\*\*] Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigo-Farbstoffen, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt: Strukturanalyse mit Synchrotronstrahlung 05320 IAB 8) gefördert. – 22. Mitteilung: H. Meier, W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1303.