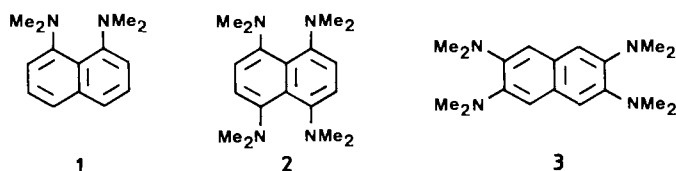


- [11] Kristallstrukturdaten von **3** (X = I): monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$; $a = 769.0(2)$, $b = 1265.7(3)$, $c = 2197.4(4)$ pm, $\beta = 93.34(2)^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.575 \text{ g cm}^{-3}$; 2208 gemessene Reflexe, davon 1814 als beobachtet eingestuft mit $I \geq 3.0 \sigma(I)$. Strukturlösung durch Patterson-Synthese (Schweratommethode); Differenz-Fourier-Synthese für die Festlegung und Strukturklärung des Kations; nach üblicher Verfeinerung $R = 0.025$ [13].
- [12] Kristallstrukturdaten 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 Symmetriüberlegungen; $R = 0.056$ [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 Elektronendonator-Eigenschaften**

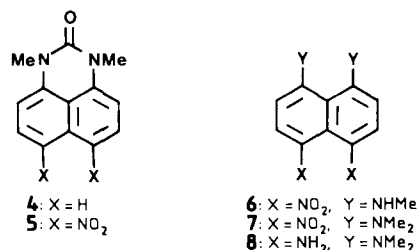
Von Thomas Barth, Claus Krieger,
Franz A. Neugebauer und Heinz A. Staab*

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*-phenylendiamin“, 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] ($F_p \approx 310^\circ\text{C}$ (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%) [5] ergab. *N*-Methylierung (Methyliodid, Kaliumcarbonat, Dimethylformamid) lieferte die Bis(dimethylamino)-Verbindung **7** (dunkelrote Kristalle, $F_p \approx 280^\circ\text{C}$ (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,

Tetrahydrofuran) zu **2** umgesetzt wurde (gelbe Kristalle, $F_p = 193.5^\circ\text{C}$; 31%, bezogen auf **7**) [5]. Der hohen Molekülsymmetrie entspricht das nur aus zwei Singulets bestehende ^1H -NMR-Spektrum von **2** [$\delta = 2.65$ (s, 24H), 6.75 (s, 4H); 500 MHz, $[\text{D}_6]$ 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 Verdrehung des Naphthalin-Systems um die zentrale C(4a)-C(8a)-Bindung [Torsionswinkel C(1)-C(8a)-C(4a)-C(4): 18.8°]; die $\text{N} \cdots \text{N}$ -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 $2 \cdot (\text{HBF}_4)_2$ [5]. Durch Umprotonierung mit einer äquivalenten Menge **2** ließ sich auch das monoprotonierte $2 \cdot \text{HBF}_4$ in $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen [11]. Die ^1H -NMR-Spektren beider Salze zeigen für die Signale der Protonen in der $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ -Brücke die erwartete große Tieffeldverschiebung [$2 \cdot \text{H}^+$: $\delta = 18.75$; $2 \cdot (2\text{H})^{2+}$: $\delta = 18.80$]. Durch NMR-spektroskopische Bestimmung der Umprotonierungsgleichgewichte in $[\text{D}_6]$ 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 („buttressing“) 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 [$F_p = 247^\circ\text{C}$ (Zers.), aus Wasser] [5] durch Umsetzung von **2** mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Die Struktur des $2 \cdot (2\text{H})^{2+}$ -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 $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrücken praktisch vollständig eingeebnet wird. Dementsprechend sind die $\text{N} \cdots \text{N}$ -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.

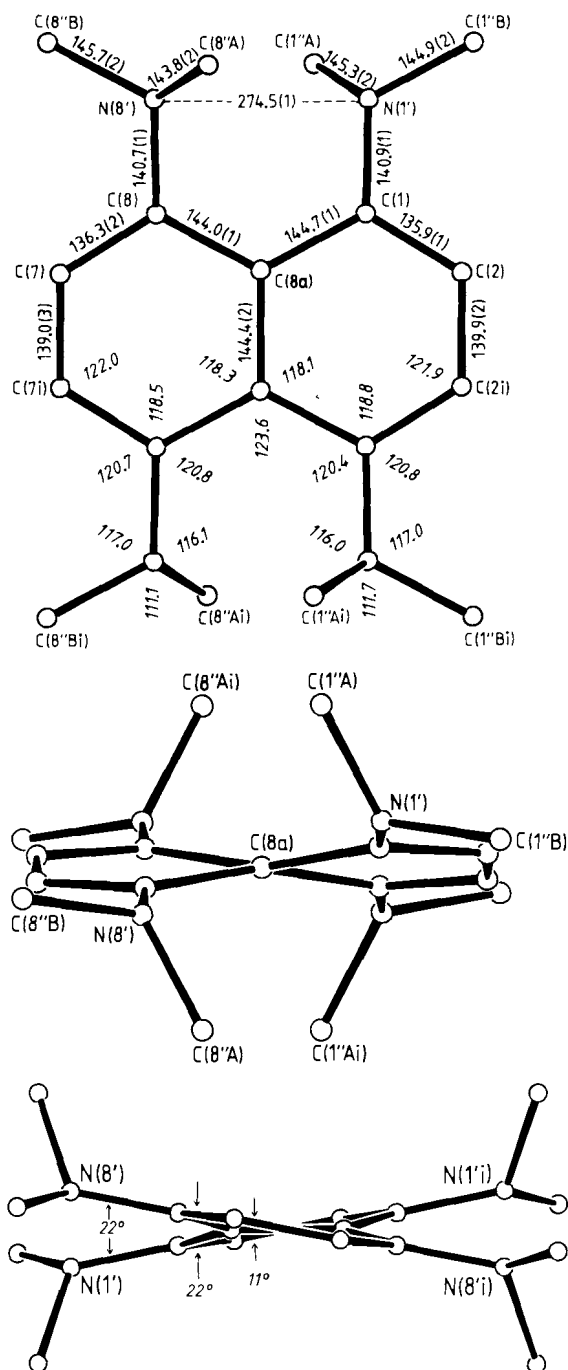


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Oben: Aufsicht auf das Naphthalin-Gerüst mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle); Mitte: Seitenansicht entlang der C(4a)-C(8a)-Bindung; unten: Seitenansicht entlang der zweizähligen 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 Einelektron-Übergang entsprechende

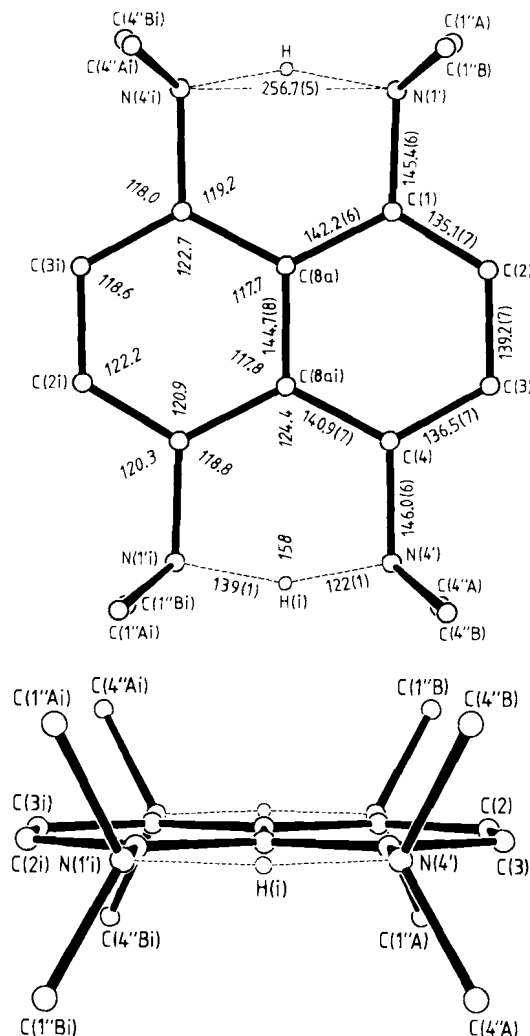
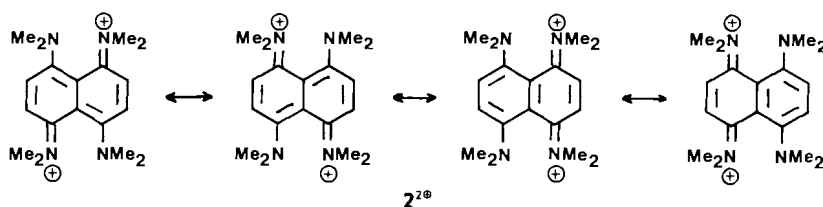


Abb. 2. Struktur des Dikations von **2** · (HBr)₂ im Kristall. Oben: Aufsicht auf die Naphthalin-Ebene mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle); unten: Seitenansicht entlang der C(4a)-C(8a)-Bindung [14].

Oxidationsstufen bei $E_{ox} = -0.01$ V und $+0.07$ V (Fc/Fc⁺ = 0.0 V, Fc = Ferrocen) bestimmt wurden^[3], zeigt für **2** das Cyclovoltammogramm unter gleichen Bedingungen^[1,5] bei $E_{ox} = -0.50(1)$ V einen reversiblen Zweielektronen-Übergang, der aus zwei überlagerten Einelektronenschritten besteht und zur Bildung des Dikations **2**²⁺ 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^{\oplus} 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^[16] ermittelten ^1H -Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten: $a(\text{H}) = +3.55$, $a(\text{H}) = +1.78$ und $a(\text{H}) = -1.51$ 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 $a(\text{H}) = 1.53(4 \text{ H})$ G. Der g -Faktor liegt mit 2.0029 im

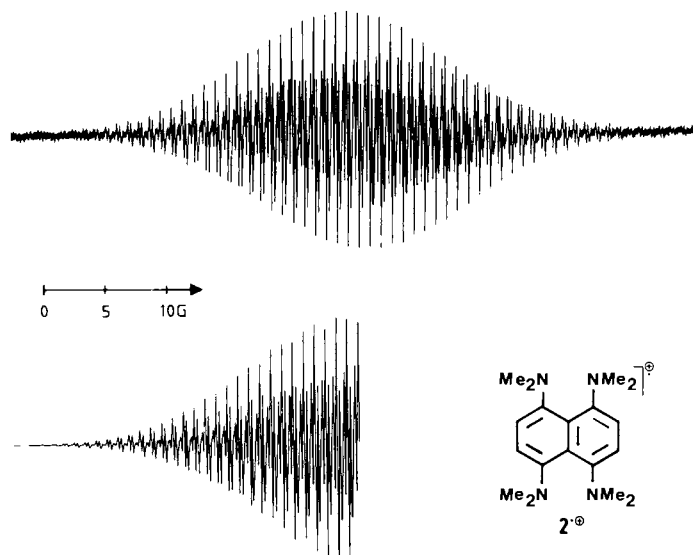


Abb. 3. ESR-Spektrum von 2^{\oplus} in Dichlormethan bei 220 K (oben) und Spektrumsimulation (unten) mit den im Text angegebenen Daten (Linienbreite 0.11 G).

erwarteten Bereich^[17]. Das Auftreten unterschiedlicher N -Methylprotonen-Signale im ESR-Spektrum von 2^{\oplus} 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^{\oplus} isomeren Radikalkation 3^{\oplus} ^[17].

Eingegangen am 8. Februar 1991 [Z 4432]

CAS-Registry-Nummern:

2, 134180-29-3; $2 \cdot \text{HBF}_4$, 134208-55-2; $2 \cdot (\text{HBF}_4)_2$, 134180-30-6; $2 \cdot (\text{HBr})_2$, 134180-31-7; 2^{\oplus} , 134180-32-8; 2^{\ominus} , 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. Saupe, *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. Geterotsikl. Soedin.* 1972, 860.
- [5] Elementaranalysen und spektroskopische Daten entsprechen den angegebenen Strukturen.
- [6] H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* 1972, 558.
- [7] Kristallstrukturdaten von 2 : orthorhombische Kristalle (aus Pentan), Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60 Int. Tables), $a = 1007.1(1)$, $b = 1746.3(2)$, $c = 1018.5(1)$ 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-Gerüsts 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] ^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid) von $2 \cdot \text{HBF}_4$: $\delta = 2.76$ (s, 12H), 3.04 (d, $^3J = 1.8 \text{ Hz}$, 12H), 7.02 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.79 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H), 18.75 (br.s, 1H); von $2 \cdot (\text{HBF}_4)_2$: $\delta = 3.14$ (s, 24H), 8.39 (s, 4H), 18.80 (br.s, 2H).
- [12] T. Barth, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1990.
- [13] Vgl. R. L. Benoit, D. Lefebvre, M. Fréchet, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 996.
- [14] Kristallstrukturdaten von $2 \cdot (\text{HBr})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$: tetragonale Kristalle, Raumgruppe $P4/n$ (Nr. 85 Int. Tables), $a = 1814.2(2)$, $c = 793.2(1)$ 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 $\text{Fc}/\text{Fc}^{\oplus} = 0.0 \text{ V}$.
- [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 Süsse*, 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 ^[1–4] (Tabelle 1); dem Auge erscheinen ihre Lösungen in organischen Lösungsmitteln grün, die des Indigos blau. Dieses Phänomen wurde zuerst von K. J. Braakman^[3] 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^[2, 5–8]. Eine solche Bathochromie durch sterische Hinderung wurde erstmals 1942 von K. J. Brunings und A. H. Corvin^[9] 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. Süsse, 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.