

Kurze Mitteilung

Kristallstruktur von 1,8-Naphthyridinium-(1)-tetraphenylborat – Einebnung eines verzernten Molekülskeletts durch Protonierung

H. Bock, T. T. H. Van und H. Schödel

Chemische Institute der J.-W.-Goethe-Universität, D-60439 Frankfurt/Main, Germany

Crystal Structure of 1,8-Naphthyridinium-(1)-tetraphenylborate – Flattening of a Distorted Molecular Skeleton by Protonation (Short Comm.)

Summary. Contrary to the usual pyramidalization of nitrogen electron pair centers, the spatially distorted molecular skeleton of 1,8-naphthyridin is planarized upon protonation.

Keywords. Crystal structure determination; 1,8-Naphthyridinium salt; Planarization upon protonation.

Einleitung

1,8-Naphthyridin und seine Derivate sind bislang vor allem wegen ihrer Koordinationschemie als stark basische Liganden mit ungewöhnlich kleinem „Biß“ untersucht worden. Mehrere der mit zahlreichen Metallkationen gebildeten ein- oder zweikernigen Komplexe wurden strukturell charakterisiert [2]. Die bei 163 K [3] und bei 298 K [4] bestimmte Kristallstruktur von 1,8-Naphthyridin belegt, daß es in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Im Gitter sind die Kopf-Schwanz-Dimeren benachbarter Moleküle (Abb. 1A) entlang der X-Achse in einem Fischgräten-Muster [5] (Abb. 1B) angeordnet.

Die Gitterpackung von 1,8-Naphthyridin in Kopf-Schwanz-Dimeren deutet eine intermolekulare Abstoßung zwischen den Stickstoff-Elektronenpaaren an. Intramolekular wird die Planarität des 10 Zentren- π -Systems erheblich gestört: die einzelnen Zentren sind aus einer idealisierten Ebene (Abb. 1C) um bis zu $\Delta = 5$ pm ausgelenkt [3]. Im Detail zeigt das Höhendiagramm (Abb. 1C), daß die N/N-Elektronenpaarabstoßung die Stickstoffzentren N1 und N8 in entgegengesetzten Richtungen aus der Idealebene drückt. Zugleich verlängert sich die gemeinsame C–C-Bindung der Pyridinringe auf 142 pm, und diese werden um etwa 3°

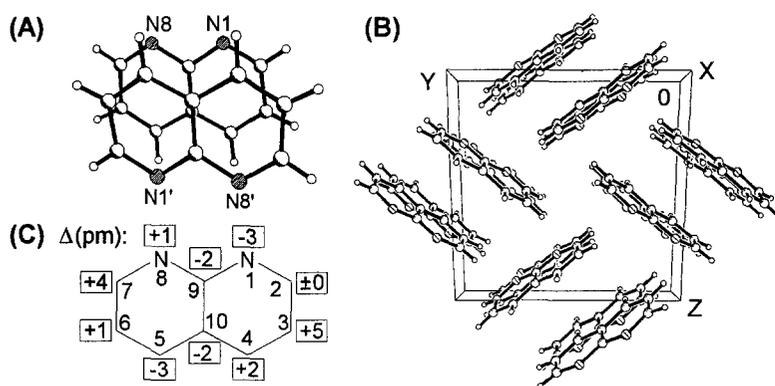
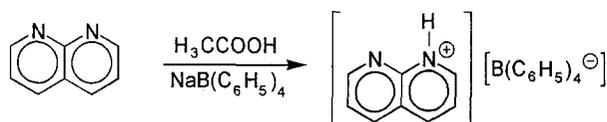


Abb. 1. Kristallstruktur von 1,8-Naphthyridin

gegeneinander verdrillt [3]. Im Gegensatz hierzu erweisen sich die Molekülgerüste der isomeren und N/N-wechselwirkungsfreien 1,5- und 2,6-Naphthyridine [6, 7] als planar. In einigen Metallkomplexen sind die 1,8-Naphthyridin-liganden ebenfalls eingeplant [3], da hier die N/N-Elektronenpaar-Abstoßung durch die N-Donatorbindung an die Metallkation-Akzeptorzentren verringert wird [3].

Es lag daher nahe, die N-Elektronendichte in 1,8-Naphthyridin durch Umsetzung mit Säuren, d.h. mit dem stärksten bekannten Elektronenakzeptor (H^{\oplus}) zu verringern. Hierzu ist nach 1,8-Naphthyridinium-(1)-tetraphenylborat als Salz eines unter den Reaktionsbedingungen nicht protonierbaren Anions hergestellt worden (vgl. Experimentelles).



Schema 1

Ergebnisse und Diskussion

Die Einkristallzüchtung gelber Blöcke gelingt durch Diffusion eines 1:1-Gemisches von *n*-Hexan/Essigester in eine Lösung des Tetraphenylborat-Salzes in Aceton. Die C-zentrierte monokline Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten (Abb. 2A). Im Kristallgitter sind zwischen den Tetraphenylborat-Anionen ellipsoidale Hohlräume ausgebildet, deren längster Durchmesser von rund 952 pm parallel zur kristallographischen X-Achse orientiert ist und deren Querschnitt in der Y,Z-Achse rund 612×612 pm beträgt. Sie finden sich wie hexagonale Waben aneinandergelagert (Abb. 2A) und enthalten jeweils zwei Naphthyridinium-Kationen, zwischen denen entgegen der Erwartung keine Wasserstoffbrücken-Bindung ausgebildet wird. Die Molekülkationen liegen in den Hohlräumen so schräg, daß ihre zentralen C-C-Bindungen zur X-Achse einen Winkel von 55° aufweisen (Abb. 2B).

Die 1,8-Naphthyridinium-Kationen finden sich im Kristall in Schichten senkrecht zur kristallographischen X,Z-Ebene so angeordnet, daß die Ring-Vektoren

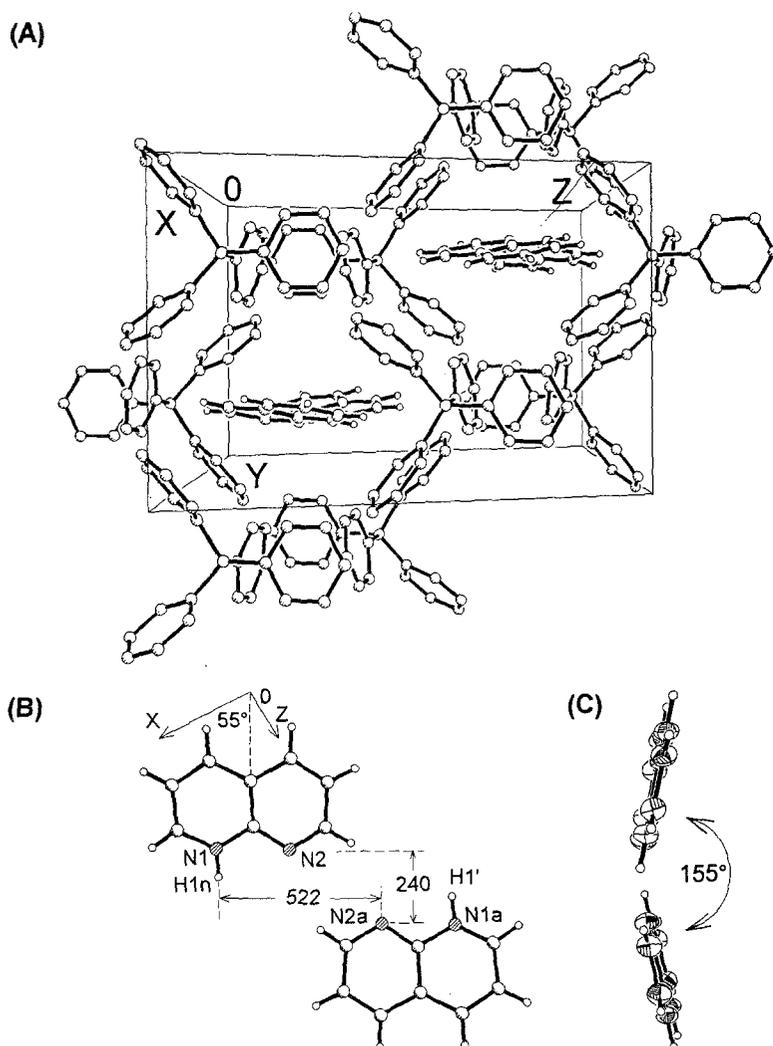


Abb. 2. Kristallstruktur von 1,8-Naphthyridinium-(1)-tetraphenylborat bei 200 K (monoklin, $C2/c$, $Z = 8$): (A) Elementarzelle in Y-Richtung; (B) Aufsicht auf die Anordnung der 1,8-Naphthyridinium-Kationen; (C) Seitenansicht mit 50% thermischen Ellipsoiden

durch die N-Zentren schichtweise einander entgegengerichtet sind. Ihre idealisierten Molekülebenen sind parallel und coaxial um 522 pm gegeneinander verschoben (Abb. 2B) und schließen einen Winkel von 155° ein (Abb. 2C). Hier sei zusätzlich spekulativ angemerkt: ein Wasserstoffbrücken-Dimer aus 1,8-Naphthyridinium-Kationen könnte sich im Tetraphenylborat-Wabengitter auch deshalb nicht bilden, weil der Raumananspruch eines Wasserstoffbrückenpaares $(N^{\oplus}H \cdots N)_2$ mit Abständen $N \cdots N$ um 270 pm eine gegenüber den vorhandenen 240 pm (Abb. 2B) um rund 50 pm vergrößerte Distanz zwischen N1 und N2a erfordern und daher die Ausmaße der ellipsoidalen Hohlräume (Abb. 2A) überschreiten würde.

Die Struktur des planaren Naphthyridinium-Molekülkations (Abb. 3) zeigt gegenüber derjenigen der unprotonierten Neutralverbindung [3] folgende Unterschiede und Gemeinsamkeiten:

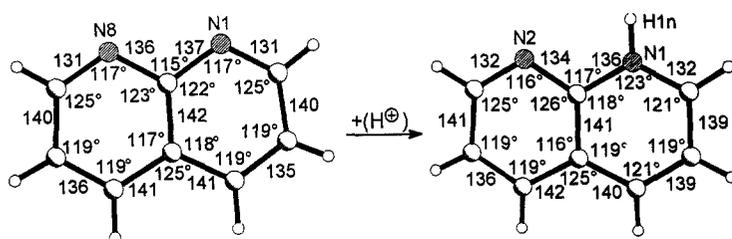


Abb. 3. Kristallstruktur des Naphthyridiniumkations

- ▷ Die H^{\oplus} -Addition an einen Pyridin-Stickstoff ebnet das signifikant räumlich verzerrte Molekülgerüst (Abb. 1C) vollständig ein; die einzelnen Zentren weichen aus einer idealisierten Ebene nur noch um maximal 2 pm ab.
- ▷ Bei Protonierung eines Pyridin-N-Zentrums vergrößert sich dessen *ipso*-Winkel $\angle CNC$ um 6° , während sich die benachbarten Winkel $\angle CCN$ um jeweils ~ 5 pm verkleinern.
- ▷ Demgegenüber werden die Bindungslängen (Abb. 3), welche sowohl für C–C mit 136 bis 142 pm als auch für C–N mit 132 bis 136 pm jeweils in üblichen Standardbereichen liegen [8], durch H^{\oplus} -Addition nicht signifikant verändert. Einzige Ausnahme könnte die Bindung C7–N2 des unprotonierten Ringes im Naphthyridinium-Kation sein, welche um je 2 pm kürzer als die des protonierten Ringes oder der Neutralverbindung ist. Dagegen belegt ein Vergleich mit bekannten Kristallstrukturen verwandter 1,8-Naphthyridinium-Derivate wie dem Komplex 1,8-Naphthyridinium-1,8-naphthyridin-tetrachloroferrat [9] oder von Hydro-*bis*-(1,8-naphthyridin-N-oxid)-perchlorat [10] zentrale C–C-Abstände derselben Länge.

Zusätzlich sei angemerkt, daß das ideal tetraedrische Bor-Zentrum des Tetraphenylboratanions durch seine geringe effektive Kernladung die *ipso*-Kohlenstoffwinkel der Phenylsubstituenten auf 115° verkleinert [11].

Ausgehend von den Kristallstrukturdaten wurden die PM3-Ladungsdichteverteilungen [12] berechnet (Abb. 4).

Wie ersichtlich ist die durch Protonierung erzeugte positive Ladung überwiegend am Iminium-Zentrum $N^{\oplus}(H)$ lokalisiert; die benachbarten Kohlenstoffzentren im protonierten Pyridinring werden negativ polarisiert.

Zusammenfassend bewirken die H^{\oplus} -Addition an das Pyridin-N-Elektronenpaar zu einer Iminiumbindung und die stärkere Kontraktion der Elektronenwolke

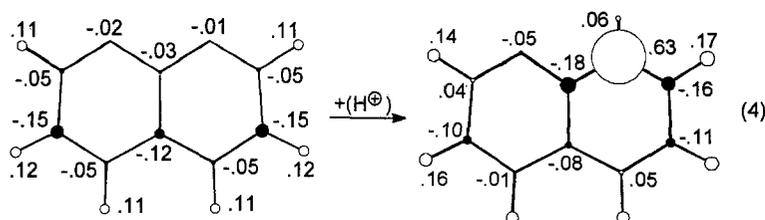


Abb. 4. PM3-Ladungsdichteverteilungen im Naphthyridiniumkation

durch die erhöhte effektive N[⊕]-Kernladung eine verringerte Elektronendichte zwischen den 230 pm voneinander entfernten *peri*-Naphthalin-N-Zentren, so daß die durch N/N-Coulombabstoßung bewirkte Ringverzerrung des Neutalmoleküls (Abb. 1C) vollständig aufgehoben wird. Gegenüber den zahllosen N-Pyramidalisierungen infolge der Koordinationszahl-Erhöhung durch das addierte H[⊕] ist die hier vorgestellte Moleküleinebnung daher eine seltene Strukturänderung.

Experimentelles

1,8-Naphthyridin

Nach Lit. [13] werden in einem 11-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer und Tropftrichter zu 40.6 ml 20%igem Oleum unter Rühren 17.9 ml (21.5 g) Nitrobenzol getropft und die Temperatur innerhalb 1 h von 23 °C auf 70 °C erhöht. Die entstehende gelbgrüne Flüssigkeit wird weitere 6 h bei 70 °C gerührt. Nach Kühlen auf –10 °C werden unter starkem Rühren 25 g wasserfreies Glycerin langsam zugetropft, anschließend 7.5 g (80 mmol) fein pulverisiertes 2-Aminopyridin portionsweise hinzugefügt und schließlich unter Rühren 45 ml Wasser schnell zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei 120–140 °C 8 h zum Sieden erhitzt, gekühlt, mit 150 ml Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 100 ml 68 %iger NaOH in Wasser neutralisiert. Die resultierende bräunliche Lösung mit *pH* ~ 6 wird fünfmal mit je 100 ml Chloroform ausgeschüttelt, die gelben Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und auf etwa 20 ml eingengt. Die säulenchromatographische Trennung gelingt an ICN Aluminiumoxid W200 basisch mit CHCl₃. Der nach Eindunsten hinterbleibende hellbraune Rückstand wird bei 10⁻² mbar 1 d getrocknet und anschließend bei 180 °C und 10⁻² mbar sublimiert.

Farblose Kristalle mit Schmpkt. 99 °C (Lit. [15]: 98–99 °C); C₈H₆N₂ (130.15); gef.: C 73.11, H 4.57, N 21.55; ber.: C 73.85, H 4.60, N 21.54; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.15 ppm (H-2), 8.21 ppm (H-4), 8.20 ppm (H-5), 7.52 ppm (H-6), 9.15 ppm (H-7).

1,8-Naphthyridinium-(1)-tetraphenylborat

Zu einer Lösung von 200 mg 1,8-Naphthyridin in 10 ml Methanol werden 30 ml 20 %ige Essigsäure und 400 mg Natriumtetraphenylborat in 10 ml Methanol zugegeben. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet; Schmpkt.: 151–153 °C; C₃₂H₂₇N₂B (450.39); gef.: C 85.08, H 6.14, N 6.09; ber.: C 85.34, H 6.04, N 6.22.

Einkristallzüchtung

Zur Strukturbestimmung geeignete gelbe Blöcke werden bei Eindiffundieren eines 1:1-Gemisches *n*-Hexan/Essigester in eine Acetonlösung des Tetraphenylboratsalzes erhalten.

Kristallstrukturbestimmung

Gelber Block (0.72·0.64·0.46 mm³); C₃₂H₂₇BN₂ (450.37); *a* = 3197.6 (1), *b* = 1009.4 (1), *c* = 1629.2 (1) pm, β = 112.96 (1)°, *V* = 4841.9 (5)·10⁶ pm³, ρ_{ber} = 1.236 g·cm⁻³, monoklin, C2/c (Nr. 15), *Z* = 8. Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, μ = 0.07 mm⁻¹, 4851 gemessene Reflexe im Bereich zwischen 3° ≤ 2θ ≤ 53°, davon 4498 unabhängige zur Verfeinerung verwendet und 3621 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*) (*R*_{int} = 0.0198). Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS), Strukturverfeinerung (SHELXL 93), 320 Parameter, *w* = 1/(σ²(*F*_o²) + (0.0479·*P*)² + 2.9696·*P*), *RI* = 0.0417, *wR2* = 0.1032, *GOOF* = 1.052, Restelextronendichte 0.23/–0.14 eÅ⁻³. Die Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden mit festen isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-

bestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59213, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem Land Hessen und der *A.-Messer-Stiftung* gefördert.

Literatur

- [1] 97. Mitteilung über Wechselwirkungen in Kristallen; 96. Mitteilung: Bock H, Van TTH, Solouki B, Schödel H, Herdtweck E, Herrmann WA, Liebigs Ann Chem (zur Publikation eingereicht)
- [2] Vgl zB Bermejo M-J, Ruiz J-I, Solanz X, Vinaixa I (1993) *J Organomet Chem* **463**: 143 und zit Lit
- [3] Dapporto P, Ghilardi CA, Mealli C, Orlandini A, Pacinotti S (1984) *Acta Crystallogr* **C40**: 891
- [4] Clearfield A, Simsh MJ, Singh P (1972) *Acta Crystallogr* **B28**: 350
- [5] Vgl zB Desiraju GR (1989) *Crystal engineering*. Elsevier, Amsterdam
- [6] Brufani M, Duranti G, Giacomello G (1959) *Gazz Chim Ital* **89**: 2338
- [7] Brufani M, Fedeli W, Giacomello G, Ricciere FM, Vaciago A (1966) *Atti Acad Nazl Lincei Rend, Classe Sci Fis Mat Nat* (8) **40**: 187
- [8] Vgl zB Bürgi H-B, Dunitz JD (eds) (1994) *Structure Correlation*, vol. 2. VCH Verlag, Weinheim, appendix A
- [9] Barbaro P, Bianchini C, Fochi M, Masi D, Mealli C (1992) *Acta Crystallogr* **C48**: 625
- [10] Xinmin G, Xin W, Songlin L, Ning T, Minyu T (1990) *Gaodeng Xuixiao Huaxue Xuebao* (Chem J Chin Uni) **11**: 302
- [11] Bock H, Ruppert K, Näther C, Havlas Z, Herrmann H-F, Arad C, Göbel I, John A, Meuret J, Nick S, Rauschenbach A, Seitz W, Vaupel T, Solouki B (1992) *Angew Chem* **104**: 564; (1992) *Angew Chem Int Ed Engl* **31**: 550
- [12] Stewart JJP (1989) *J Comp Chem* **10**: 209, 221
- [13] Vögte F, Förster H (1973) *Chemiker Z* **97**: 386
- [14] Paudler WW, Kress TJ (1967) *J Org Chem* **32**: 832

Received October 10, 1995. Accepted (revised) December 5, 1995