

NILS WIBERG und JOHANN W. BUCHLER<sup>1)</sup>Tetrakis(dimethylamino)-äthylen, VI<sup>2)</sup>

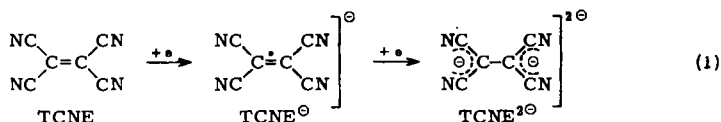
## Das Octamethyl-oxamidinium-Kation

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 27. Juni 1963)

Tetrakis(dimethylamino)-äthylen (TDAE) geht leicht unter Abgabe zweier Elektronen in das Octamethyl-oxamidinium-Kation über. Bildung, Struktur und Reaktionsfähigkeit des Kations werden untersucht. — Mit Tetracyanäthylen (TCNE) setzt sich TDAE zu der Verbindung TDAE (TCNE)<sub>2</sub> um, in der ein vollständiger Elektronenübergang zwischen den Äthylenen TDAE und TCNE verwirklicht ist.

Eine markante Eigenschaft des Tetracyanäthylens (TCNE) ist seine große Elektronenaffinität. Demzufolge läßt sich TCNE leicht zum Radikalanion TCNE<sup>•-</sup>, bzw. zum Dianion TCNE<sup>2-</sup> reduzieren<sup>3-5)</sup>:



Diese ausgeprägte Aufnahmebereitschaft des Systems TCNE für Elektronen muß man der Anwesenheit von vier stark elektronenziehenden Nitrilgruppen zuschreiben. Ersetzt man die Cyan- durch vier stark elektronenschiebende Dimethylaminogruppen, so sollte das nunmehr vorliegende Tetrakis(dimethylamino)-äthylen (TDAE) ein starker Elektronendonator sein, was sich als zutreffend erweist. Bereits mit Luft-sauerstoff reagiert TDAE heftig unter Bildung von Tetramethylharnstoff, Tetramethyl-oxamid und anderen Stoffen<sup>6)</sup>. Die „inverse“ Analogie zu TCNE ist noch eindrucksvoller in der mit bestimmten Oxydationsmitteln erfolgenden Bildung des TDAE-Kations<sup>7)</sup>, das im Mittelpunkt der anschließenden Betrachtungen stehen soll.

Die Oxydation von TDAE erfolgt besonders glatt mit Brom oder Jod zu Verbindungen des Typs TDAEX<sub>2</sub>:



1) Aus der Dissertat. von J. W. BUCHLER, Univ. München 1963.

2) V. Mittel.: N. WIBERG und J. W. BUCHLER, Chem. Ber. 96, 3000 [1963].

3) T. L. CAIRNS und B. C. MCKUSICK, Angew. Chem. 73, 520 [1961].

4) O. W. WEBSTER, W. MAHLER und R. E. BENSON, J. Amer. chem. Soc. 84, 3678 [1962].

5) W. LIPTAY, G. BRIEGLEB und K. SCHINDLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 331 [1962].

6) III. Mittel.: N. WIBERG und J. W. BUCHLER, Z. Naturforsch., im Druck.

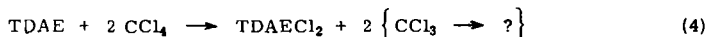
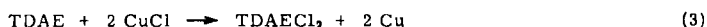
7) Vorläufige Mittel.: N. WIBERG und J. W. BUCHLER, Angew. Chem. 74, 490 [1962].

Mit Jod werden auch verschiedene Perjodide  $\text{TDAEJ}_n$  erhalten (Tab. 1).

Tab. 1. Halogenide von  $\text{TDAE}^{2\oplus 8)}$

$\text{TDAEX}_n$	Zers.-P. °C	Farbe	Löslichkeit in $\text{H}_2\text{O}$
$\text{TDAECl}_2$	160—166	farblos	+
$\text{TDAEBr}_2^{9)}$	254	farblos	+
$\text{TDAEJ}_2 \cdot \text{aq}$	268	zitronengelb	+
$\text{TDAEJ}_4$	254	purpurviolett	—
$\text{TDAEJ}_5$	189	grün	—
$\text{TDAEJ}_7$	184	metallisch grau	—

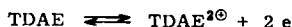
Die große Reduktionskraft von TDAE zeigt sich eindrucksvoll in den Reaktionen mit Kupfer(I)-chlorid (3) und Tetrachlorkohlenstoff (4), die unter Kupferabscheidung bzw.  $\text{CCl}_4$ -Zersetzung zu TDAE-Dichlorid führen (vgl. Tab. 1):



Die Tendenz zur Elektronenabgabe ist bei TDAE so groß, daß das  $\text{TDAE}^{2\oplus}$ -Kation bei nahezu allen Umsetzungen von TDAE mit LEWIS-<sup>2)</sup> oder BRÖNSTED-Säuren<sup>10)</sup> in teilweise beträchtlicher Ausbeute anfällt. Der Elektronenacceptor TCNE liefert mit TDAE die Verbindung  $\text{TDAE}(\text{TCNE})_2$ , in der ebenfalls das Kation  $\text{TDAE}^{2\oplus}$  vorliegt (vgl. weiter unten).

Für die Reduktion von  $\text{TDAE}^{2\oplus}$  sind starke Reduktionsmittel erforderlich. So destilliert z. B. beim Erhitzen eines  $\text{TDAE}^{2\oplus}$ -Salzes mit Zinkstaub im Vakuum TDAE ab.

Die Gleichung



symbolisiert demnach eine echte Redoxreaktion. Auf Grund der beobachteten Umsetzungen mit  $\text{CuCl}$  und  $\text{Zn}$  wäre das elektrochemische Potential von TDAE zwischen dem von Zink und Kupfer einzureihen.

Man könnte die Oxydation von TDAE mit der Ionisation eines zweiwertigen Metalls vergleichen; das „Quasimetall“ TDAE gibt aus einem energiereichen Niveau zwei Elektronen ab und behält ein stabiles „Elektronen-Oktett“ in der nächst niederen „Schale“ (s. Gleichung (5)).

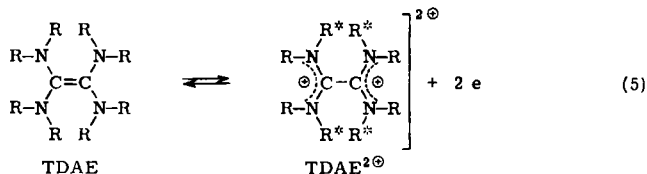
#### DAS OCTAMETHYL-OXAMIDINIUM-KATION

Die im folgenden aufgeführten physikalischen und chemischen Befunde legen die Struktur der Verbindungen  $\text{TDAEX}_2$  als Salze  $[\text{TDAE}]\text{X}_2$  mit Octamethyl-oxamidinium-Kation fest:

<sup>8)</sup> Die Zusammensetzungen der Perjodide sind als zufällig zu betrachten. Der Sättigungspunkt scheint beim  $\text{TDAEJ}_6$ , dem Bis-trijodid, zu liegen, da  $\text{TDAEJ}_7$  bereits merklich nach Jod riecht.

<sup>9)</sup> R. L. PRUETT und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 72, 3646 [1950].

<sup>10)</sup> IV. Mittel.: N. WIBERG und J. W. BUCHLER, Z. Naturforsch., im Druck.

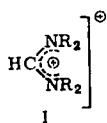


### IR-, Raman- und UV-Spektren

Im IR-Spektrum der Salze TDAEX<sub>2</sub> findet sich (neben anderen) eine charakteristische, starke, leicht aufgespaltene Bande bei 1667 und 1672/cm. Im Raman-Spektrum erscheint sie mittelstark bei 1671/cm. Wir schreiben sie der Valenzschwingung der CN<sub>2</sub><sup>⊕</sup>-Gruppierung des Kations TDAE<sup>2⊕</sup> zu, da sie auch bei zahlreichen anderen Immonium-, Amidinium- und Guanidiniumionen in diesem Bereich beobachtet wird (R<sub>2</sub>C=NR<sub>2</sub> 1685/cm; [R<sub>2</sub>N≡CH≡NR<sub>2</sub>]<sup>⊕</sup> 1709 und 1720/cm<sup>11</sup>); [RHN≡C(≡NHR)<sub>2</sub>]<sup>⊕</sup> 1667/cm<sup>12</sup>).

Die CN<sub>2</sub>-Gruppe im ungeladenen TDAE absorbiert bei 1337/cm<sup>6</sup>. Der Übergang TDAE → TDAE<sup>2⊕</sup> (5), der mit einer Verschiebung des Schwerpunktes der Doppelbindungsanteile von der zentralen C—C-Gruppierung auf die äußeren CN<sub>2</sub>-Bezirke verbunden ist, wird demnach durch das Infrarotspektrum bestätigt.

Die Aufspaltung der C=N-Bande in zwei Äste deutet auf das Fehlen eines Symmetriezentrums und schließt völlige Koplanarität des N<sub>2</sub>C—CN<sub>2</sub>-Gerüsts<sup>13</sup> aus. Stünden die CN<sub>2</sub>-Molekülhälften andererseits senkrecht aufeinander, so sollte sich das UV-Spektrum von TDAE<sup>2⊕</sup> nicht wesentlich von dem des Tetramethylformamidinium-Ions (I)<sup>11</sup> unterscheiden. Die zusätzliche langwellige Bande bei TDAE<sup>2⊕</sup> (vgl. Tab. 2) lehrt aber, daß dieses und I verschiedene elektronische Systeme besitzen müssen.



Tab. 2. UV-Spektrum von TDAE<sup>2⊕</sup> und von I (in Wasser)

	TDAE <sup>2⊕</sup>	[(R <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CH] <sup>⊕</sup>
λ <sub>1max</sub>	273 mμ, ε = 6170	224 mμ, ε = 16120
λ <sub>2max</sub>	205 mμ, ε ca. 10 <sup>4</sup>	

Wahrscheinlich sind beim TDAE<sup>2⊕</sup> die Amidiniumhälften gegeneinander verdrillt (vgl. auch die Struktur von (R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B—B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>14</sup>). Koplanarität wird in dem Maße erreicht, wie es das Widerspiel von Konjugationsbestreben und sterischer Hinderung erlaubt.

### Protonenresonanzspektrum

Das <sup>1</sup>H-Resonanzspektrum des Octamethyl-oxamidiniumions in Acetonitril liefert zwei scharfe Signale gleicher Intensität im Abstand Δν = 17 Hz (δ = -2.90 und -3.18 ppm; TMS als äußerer Standard)<sup>15</sup>.

<sup>11</sup>) Tetramethylformamidiniumchlorid wurde aus CHCl<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH bereitet.

<sup>12</sup>) P. L. PICKARD und G. W. POLLY, J. Amer. chem. Soc. 76, 5169 [1954].

<sup>13</sup>) Bei völliger Koplanarität des N<sub>2</sub>C—CN<sub>2</sub>-Gerüsts wäre eine Ausbreitung des π-Systems über das ganze Molekül möglich.

<sup>14</sup>) H. J. BECHER, W. SAWODNY, H. NÖTH und W. MEISTER, Z. anorg. allg. Chem. 314, 226 [1962].

<sup>15</sup>) Die Δν- und δ-Werte sind etwas lösungsmittelabhängig. Durch Messungen in Nitromethan, Wasser und Aceton ließ sich ausschließen, daß mehr als die zwei genannten Signale auftreten.

Offenbar enthält TDAE<sup>2⊕</sup> zwei verschiedene Sorten Methylprotonen in gleicher Anzahl. Dies läßt sich wie beim bekannten Beispiel des Dimethylformamids<sup>16)</sup> durch Einschränkung der Rotation der Dimethylaminogruppen um die Bindung zum zentralen Kohlenstoff erklären.

Die Aufspaltung des Protonensignals der Aminomethylgruppen bei TDAE<sup>2⊕</sup> weist auf eine durch starke Doppelbindungsanteile *fixierte Struktur* der Amidiniumfunktion hin<sup>17)</sup>. Auch bei *beliebiger Neigung* der Amidiniumhälften zueinander resultieren dann zwei verschiedene Sorten Methylgruppen in gleicher Anzahl (in Gl. (5) durch R und R\* symbolisiert).

I weist in Acetonitril nur ein Signal bei  $\delta = -2.95$  ppm auf, obwohl man wie beim TDAE zwei Signale erwarten sollte. Die Linie ist allerdings verbreitert; die Halbwertsbreite beträgt etwa 2 Hz. Entweder befindet man sich bei Raumtemperatur schon am Koaleszenzpunkt zweier ursprünglich durch Rotationsbehinderung getrennter Signale oder die Rotationschwelle ist zwar vorhanden, infolge zu geringer chemischer Verschiebung der <sup>1</sup>H-Signale der beiden Sorten Methylgruppen aber nicht erkennbar. Im ersten Fall müßte man im Vergleich zu TDAE für das Ion I geringere Mesomeriestabilisierung der Amidiniumfunktion annehmen, was sich dadurch erklären ließe, daß im TDAE eine Ausbreitung des  $\pi$ -Systems wohl zum Teil auch über die zentrale C—C-Bindung erfolgen kann.

#### Chemische Charakterisierung

Die Halogenide [TDAE]X<sub>2</sub> sind in Wasser gut löslich. Das Kation läßt sich aus Wasser als farbloses Hexafluorophosphat bzw. Tetrafluoroborat abscheiden. Aus Äthanol fällt ein senffarbenes Pikrat aus.

TDAE<sup>2⊕</sup> ist im Vergleich zu TDAE bemerkenswert stabil. Die Salze [TDAE]X<sub>2</sub> zersetzen sich erst beim Schmelzpunkt unter Verbreitung unangenehmen, aminartigen Geruchs und Braunfärbung. Als persubstituiertes Amidiniumion ist TDAE<sup>2⊕</sup> säurebeständig.

#### OCTAMETHYL-OXAMIDINIUM-BIS-TETRACYANÄTHYLENID

TDAE setzt sich in Acetonitril bei 0° mit TCNE im Verhältnis 1:2 zu TDAE(TCNE)<sub>2</sub> um. Auf Grund spektroskopischer Untersuchungen ist TDAE(TCNE)<sub>2</sub> als Salz [TDAE]<sup>2⊕</sup>2[TCNE]<sup>⊖</sup> zu formulieren:

Im *IR-Spektrum* finden sich sämtliche Banden von TDAE<sup>2⊕</sup> sowie die drei Banden des TCNE<sup>⊖</sup>-Radikals<sup>4)</sup>.

Das <sup>1</sup>H-Resonanzspektrum (in Acetonitril) zeigt neben den Lösungsmittelabsorptionen nur die zwei ( $\Delta\nu = 17$  Hz) Signale von TDAE<sup>2⊕</sup>. Sie sind stark verbreitert und infolge des *Paramagnetismus* von TCNE<sup>⊖</sup><sup>18)</sup> nach höheren Feldstärken verschoben.

*Optisches Spektrum:* Feinstrukturierte Absorptionsbande im Bereich 300–500 m $\mu$ . Die Maxima stimmen mit den von O. W. WEBSTER, W. MAHLER und R. E. BENSON<sup>4)</sup> am TCNE<sup>⊖</sup>

<sup>16)</sup> W. D. PHILLIPS, J. chem. Physics **23**, 1363 [1955]; H. S. GUTOWSKY und C. H. HOLM, ebenda **25**, 1228 [1956]; J. V. HATTON und R. E. RICHARDS, Molecular Physics **3**, 253 [1960].

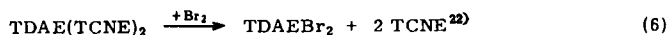
<sup>17)</sup> Rotationsbehinderung aus sterischen Gründen ist nicht sehr wahrscheinlich, da die nach Lage und Art ihrer Atome völlig gleichartig aufgebaute Verbindung (R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>B—B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> nur ein Signal bei Raumtemperatur ergibt.

<sup>18)</sup> Der Paramagnetismus der Acetonitrillösung bleibt unter Stickstoff konstant; Luftzutritt bewirkt Abnahme des Paramagnetismus.

gemessenen genau überein<sup>19)</sup>. Dabei zeigt der Wert 12300 für die molare Extinktion z. B. eines Maximums bei 435 m $\mu$  (nach BENSON  $\epsilon = 7100$ ), daß in Einklang mit der Summenformel zwei TCNE<sup>⊖</sup>-Ionen im Mol des Salzes enthalten sind<sup>20)</sup>.

Das ESR-Spektrum (in Acetonitril,  $c = 2.6 \cdot 10^{-4}$  Mol/l) zeigt bei  $g = 2$  das typische Nonett des Radikals TCNE<sup>⊖21)</sup>.

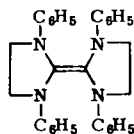
Im Octamethyl-oxamidinium-bis-tetracyanäthylenid ist erstmals ein vollständiger Elektronenübergang zwischen zwei Äthylenen verwirklicht. Die kristalline Verbindung zersetzt sich an der Luft langsam. Eine verdünnte, gelbe Acetonitrillösung ist unter Stickstoff beständig. Aus der wäßrigen Lösung läßt sich TDAE<sup>2⊕</sup> als Hexafluorophosphat fällen. Brom verdrängt als starkes Oxydationsmittel das schwächere Oxydationsmittel TCNE:



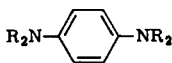
#### DISKUSSION

Die Untersuchungen bestätigen die eingangs von der Verbindung TDAE geforderte Eigenschaft eines Elektronendonators. TDAE gibt leicht Elektronen unter Oxydation ab und bildet damit einen Gegenpol zum elektronenaffinen TCNE<sup>23)</sup>. Die „Parallele“ ist jedoch nicht ganz gewahrt; denn bei TDAE ist aus noch unerforschten Gründen die zweite Ionisationsstufe leichter zugänglich, bei TCNE die erste. Dies zeigt sich besonders eindrucksvoll an der Verbindung TDAE(TCNE)<sub>2</sub>.

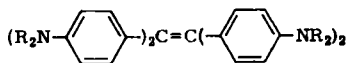
Über die Donatorstärke von TDAE lassen sich vorerst nur qualitative Überlegungen anstellen. Im allgemeinen sinkt die Ionisationsenergie konjugierter  $\pi$ -Systeme mit steigender Substitution durch Aminogruppen (das oberste besetzte  $\pi$ -Orbital wird energetisch ungünstiger). Beispiele derartiger Donatorsysteme sind die Verbindungen II, III, IV:



II



III



IV

So oxydierten K. I. KAWANO und D. M. LEMAL<sup>24)</sup> II zum Mono- und Dikation. Die Ionen lassen sich jedoch leicht wieder zur ungeladenen Verbindung II reduzieren. Bei IV, dem vierfach „phenylogenen“ TDAE, ist die Oxydation mit Jod so leicht reversibel, daß das Dijodid in Lösungsmitteln geringer *DK* schon mit dem Monojodid und ungeladenem IV im Gleichgewicht steht<sup>25)</sup> (IV weist bereits einen gewissen Acceptorcharakter auf und addiert demgemäß in Äther zwei Atome Natrium<sup>26)</sup>). Auch für  $[\text{R}_2\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{NR}_2]^{\oplus}$  TCNE<sup>⊖</sup> (ein Salz von

19) TDAE<sup>2⊕</sup> absorbiert in diesem Bereich nicht.

20) Eine bessere Übereinstimmung ist wegen der Empfindlichkeit der Lösungen nicht zu erwarten.

21) W. D. PHILLIPS, J. C. ROWELL und S. I. WEISSMAN, J. chem. Physics 33, 626 [1960].

22) TCNE verschwindet durch Nebenreaktionen<sup>3,4)</sup>.

23) Diese Gegensätzlichkeit von TCNE und TDAE zeigt sich auch in der Umsetzung mit Basen bzw. Säuren<sup>10)</sup>.

24) J. Amer. chem. Soc. 84, 1761 [1962].

25) D. H. ANDERSON und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 83, 3157 [1961].

26) W. SCHLENK und E. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. 463, 40 [1928].

WURSTERS Blau), das kürzlich aus III dargestellt wurde<sup>5)</sup>, bewiesen die Autoren, daß in konzentrierten Lösungen reversible Elektronenübergänge stattfinden; die optische Absorption selbst verdünnter Lösungen ( $\sim 10^{-3}$  Mol/l) verändert sich mit der Zeit, da Folge- und Seitenreaktionen eintreten<sup>27)</sup>.

Durch Vergleich mit II, III und IV erweist sich TDAE als starker Elektronendonator, der wie diese stabile Salze bildet. Im Unterschied zu IV hat TDAE keine Acceptorereigenschaften (keine Reaktion mit Lithium in Diäthylamin). Auch wurde im Gegensatz zum TCNE<sup>⊖</sup>-Salz von III keine Zeitabhängigkeit der optischen Absorption verdünnter Lösungen ( $\sim 10^{-3}$  Mol/l) beobachtet, so daß man dem TDAE größeren Donatorcharakter zuschreiben darf als den Verbindungen II, III und IV. Die Elektronenaffinität von *s*-Trinitrobenzol (TNB) ist, verglichen mit TCNE, nicht ausreichend, um vollständigen Elektronenübergang von TDAE zum TNB zu ermöglichen: TNB vereinigt sich mit TDAE im Verhältnis 2:1 zu einem festen *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplex*<sup>29)</sup>.

Unser aufrichtiger Dank gebührt Herrn Dr. H. G. FITZKY, der am Elektronenspinresonanzgerät (8900.5 MHz) der FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, für uns die ESR-Messungen durchführte. Für die Aufnahme und Diskussion des Raman-Spektrums (Cary 81) sind wir Herrn Dr. H. J. BECHER (Techn. Hochschule Stuttgart) sehr verbunden.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Tetrakis(dimethylamino)-äthylen* wurde aus Dimethylamin und Trifluorchloräthylen<sup>30)</sup> nach einem bereits beschriebenen Verfahren dargestellt<sup>6,9)</sup>.

*Octamethyl-oxamidiniumbromid (TDAEBr<sub>2</sub>)*: 8.60 mMol TDAE ließ man zu 12.00 mMol Brom in 30 ccm Chloroform unter Rühren und Eiskühlung tropfen. Es fiel sofort ein Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Chloroform und *n*-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurde. Ausb. 3.50 g lockeres, gelbes, in Wasser unlösliches Pulver vom Zers.-P. 219°. Hartnäckig anhaftendes Brom wurde durch 2stdg. Erhitzen des Salzes i. Hochvak. auf 135 bis 140° entfernt; die Substanz war dann fast farblos, in Wasser leicht löslich und etwas hygroskopisch. Durch Kochen mit Aktivkohle in Äthanol, Filtrieren und Einengen in der Siedehitze unter Zusatz von Benzol erhielt man bis zu 3 mm große, farblose Plättchen. Schmp. 254° (Lit.<sup>9)</sup>: 252–254°).



*Octamethyl-oxamidinium-jodide (TDAEJ<sub>n</sub>)*: Zu 23.40 mMol TDAE in 50 ccm absol. Äther ließ man unter Rühren bei –20° 56.30 mMol Jod in 60 ccm Äther tropfen. Es fiel ein purpurfarbenedes, luftbeständiges Pulver aus, das mit Äther gewaschen und mit heißem Wasser digeriert wurde. Hierbei blieb *violettes TDAEJ<sub>4</sub>* vom Schmp. 254° ungelöst (C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>J<sub>4</sub> (708.0) Ber. J 71.9 Gef. J 72.3; das Kation ließ sich durch sein IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identifizieren). Das eingedampfte wäbr. Filtrat bestand aus *gelbem TDAEJ<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O*, das aus Methanol/Wasser umkristallisiert bei 268° schmolz (C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>J<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O (490.2) Ber. J 51.7 Gef. J 51.0). Das *Dijodid* wurde in Methanol gelöst und mit einem großen Überschuß an Jod versetzt. Es fiel *grünes TDAEJ<sub>5</sub>* vom Schmp. 189° aus (C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>J<sub>5</sub> (834.9) Ber. J 78.8 Gef.

27) Ein Vergleich mit den entsprechenden Tetracyanäthylidenen der Verbindungen II und IV ist nicht möglich, da Untersuchungen über die Einwirkung von TCNE auf IV bislang fehlen, und sich II gegen TCNE als Carben verhält<sup>28)</sup>.

28) H.-W. WANZLICK, *Angew. Chem.* **74**, 130 [1962].

29) VII. Mitteil.: N. WIBERG und J. W. BUCHLER, *Chem. Ber.* im Druck.

30) Für die freundliche Überlassung von F<sub>2</sub>C=CClF danken wir den FARBWERKEN HOECHST.

J 78.8). In Methanol unlösliches  $TDAEJ_4$  lieferte beim Kochen mit einem großen Überschuß an Jod metallisch graues  $TDAEJ_7$  vom Schmp.  $184^\circ$  ( $C_{10}H_{24}N_4J_7$ ) (1088.8) Ber. J 81.3 Gef. J 81.8).

*Octamethyl-oxamidium-hexafluorophosphat, -tetrafluorborat, -pikrat:*  $TDAEBr_2$  wurde in Wasser gelöst und mit  $NH_4PF_6$  bzw.  $NaBF_4$  die Salze  $TDAE(PF_6)_2$  (nach 2maligem Umfällen aus Acetonitril/Äther Schmp.  $278^\circ$  (Zers.);  $C_{10}H_{24}N_4F_{12}P_2$  (916.4) Ber. C 24.50 H 4.93 Gef. C 24.81 H 4.92) und  $TDAE(BF_4)_2$  ausgefällt (nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser Schmp.  $273^\circ$  (Zers.)). Aus Äthanol fiel mit *Pikrinsäure TDAE-Pikrat* (nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol derbe Spieß, Schmp.  $200^\circ$  (Zers.)). ( $C_{10}H_{24}N_4C_{12}H_4N_6O_{14}$  (584.5) Ber. C 40.25 H 4.30 N 21.34 Gef. C 40.27 H 4.40 N 21.25).

*Oxydation von TDAE mit Tetrachlorkohlenstoff:* 8.60 mMol TDAE wurden in 5 ccm  $CCl_4$  gelöst. Die erst orangerote, dann braune Lösung geriet ins Sieden, wobei sich ein farbloses Pulver abschied. Es wurden noch 20 ccm  $CCl_4$  zugegeben, das Produkt von der dunklen, überriechenden Lösung abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. 1.90 g hygroskopisches Pulver vom Zers.-P.  $160-166^\circ$ . Es erwies sich auf Grund des IR-Spektrums als verunreinigtes  $TDAECl_2$ . ( $C_{10}H_{24}N_4Cl_2$  (271.2) Ber. C 44.28 H 8.92 Cl 26.2 N 20.66 Gef. C 38.81 H 8.06 Cl 19.8 N 18.77).

Aus einer Äthanollösung des Produktes ließ sich *TDAE-Pikrat* in reichlicher Menge isolieren.

*Oxydation von TDAE mit Kupfer(I)-chlorid:* 4.24 mMol TDAE wurden unter Rühren bei  $-20^\circ$  zu 4.24 mMol frisch bereitetem, trockenem  $CuCl$  in 50 ccm Acrylnitril getropft. Es fiel ein schwarzer Niederschlag aus, der sich in Wasser teilweise, in verd. Salpetersäure völlig löste. Im IR-Spektrum zeigten sich ausschließlich die Banden von  $TDAE^{2\oplus}$ . Somit war das Produkt ein Gemisch aus *Kupfer* und  $TDAECl_2$ .

*Reduktion von  $TDAE^{2\oplus}$  mit Zink:*  $TDAE(BF_4)_2$  wurde mit *Zinkstaub* i. Hochvak. in eine Glasröhre eingeschmolzen. Bei Erwärmen mit kleiner Flamme färbte sich das Gemenge braun und an den kalten Stellen des Röhrchens kondensierten sich einige Tropfen. Nach Aufbrechen des Röhrchens im Dunkeln begannen die Tropfen fahlgrün zu leuchten; es verbreitete sich der typische Geruch autoxydierenden  $TDAEs$ .

*Octamethyl-oxamidium-bis-tetracyanäthylenid:* Unter Eiskühlung ließ man zu 5.40 mMol  $TDAE$  in 15 ccm absol. Acetonitril 10.85 mMol frisch sublimiertes  $TCNE$  in wenig Acetonitril tropfen. Die anfänglich gelbbraune Lösung färbte sich allmählich rötlich. Nach Aufkondensieren von 20 ccm Äther schieden sich bei  $-76^\circ$  langsam dunkle Kristalle ab, die abgesaugt, fünfmal mit 20 ccm Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurden. Dunkelviolette  $TDAE(TCNE)_2$ , Zers.-P.  $125-127^\circ$  im geschlossenen Rohr; im offenen Röhrchen ab  $80^\circ$  Zers. Ausb. 75%.

$C_{10}H_{24}N_4C_{12}N_8$  (456.5) Ber. C 57.88 H 5.30 N 36.82 Gef. C 56.72 H 5.67 N 37.37

*Umsetzung von  $TDAE(TCNE)_2$  mit Brom:* 96.6 mg  $TDAE(TCNE)_2$  wurden in absol.  $CHCl_3$  suspendiert und mit Brom versetzt. Es schied sich  $TDAEBr_2$  ab (Ausb. 75% d. Th.). Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand bei  $100^\circ$  i. Hochvak. sublimiert. Fast farbloses  $TCNE$  (Ausb. 38% d. Th.). Die Substanzen wurden durch ihre IR-Spektren charakterisiert.

*Wellenzahlen ( $cm^{-1}$ ) der IR- und Raman-Spektren von  $TDAE^{2\oplus}$*

*Infrarot:* 3030 st, 2985 st, 2915 m, 1672 sst, 1667 sst, 1516 s, 1477 m, 1456 m, 1430 ss, 1414 m, 1406 m, 1262 m, 1210 m, 1184/1178 m, 1142 s, 1104 m, 1063/1057 m, 882 m, 870 st, 854 m, 724 s, 687 m, 475 ss.

*Raman:* 3054 sh, 3014 st, 2970 sst, 2925 sh, 2847 ss, 1671 m, 1541 sst, 1483 sst, 1442 sst, 1413 sst, 1173 m, 1109 m, 999 m, 815 ss, 772 s, 728 s, 635 m, 479 sh, 419 m, 369 ss, 322 ss.

Die Aufnahme der IR-Spektren (Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer 21) und der  $^1H$ -Kernresonanz (Varian 60, 60.05 MHz) erfolgte im Institut für Anorganische Chemie der Universität München.