

NILS WIBERG und JOHANN W. BUCHLER¹⁾Tetrakis(dimethylamino)-äthylen, VII²⁾Notiz zur Darstellung des Donator-Acceptor-Komplexes
Tetrakis(dimethylamino)-äthylen-bis-trinitrobenzol

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 24. September 1963)

Tetrakis(dimethylamino)-äthylen $(R_2N)_2C=C(NR_2)_2$ *) (TDAE) reagiert mit vielen organischen Elektronenacceptoren zu farbigen Verbindungen. So ist eine Lösung von TDAE in Acrylnitril orangefarben. Beim Vereinigen von TDAE und Nitrobenzol unter Luftausschluß tritt eine tiefblaue Farbe auf, die beim Abkühlen der Mischung auf -180° reversibel verschwindet. Diese Farberscheinungen sind auf die Bildung von Donator-Acceptor-Komplexen zurückzuführen³⁾, in denen TDAE die Stelle des Elektronendonators einnimmt⁴⁾.

Der TDAE-Nitrobenzol-Komplex, dessen Stöchiometrie unbekannt ist, zerfällt bei Drucken < 1 Torr in die Komponenten. Das UV-Spektrum einer Lösung von TDAE und Nitrobenzol in Cyclohexan zeigt eine breite Absorption im Bereich 420–700 $m\mu$, mit einem Maximum bei 492 $m\mu$. Die Extinktion hängt stark von der Konzentration der Partner ab:

Konzentration [Mol/l]	Absorptionsmodul [cm^{-1}]
TDAE: $8.3 \cdot 10^{-2}$; Nitrobenzol: $2.9 \cdot 10^{-1}$	0.76
	$5.3 \cdot 10^{-1}$
	1.40

Vereinigt man TDAE und *s*-Trinitrobenzol (TNB) im Verhältnis 1 : 2 in Acetonitril als Lösungsmittel, so fällt schwarzrotes, luftempfindliches, kristallines Tetrakis(dimethylamino)-äthylen-bis-trinitrobenzol TDAE(TNB)₂ aus⁵⁾. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt eine breite Absorption bei 1200/cm, jedoch keine TDAE^{2@}-Banden^{2,6)}. Die gesättigte, tiefrote Acetonitrillösung ist diamagnetisch, die Kristalle zeigen dagegen schwache Elektronenspinresonanz bei $g = 2$. Im ¹H-Resonanzspektrum erkennt man neben den Lösungsmittel-Peaks (Acetonitril, $(CH_3)_4Si$ als äußerer Standard) zwei scharfe Signale bei $\delta = -2.08$ ppm (TDAE-Protonen) und $\delta = -8.35$ ppm (TNB-Protonen). Das Absorptionsspektrum von TDAE(TNB)₂ in CH_3CN im Sichtbaren weist zwei *charge-transfer*-Banden auf, die zum langwelligen Bereich steiler abfallen als zum kurzwelligen: $\lambda_1 = 545 m\mu$ ($\epsilon = 210$), $\lambda_2 = 442 m\mu$ ($\epsilon = 300$)⁷⁾.

*) Hier und im folgenden ist $R = CH_3$.

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

2) VI. Mittel.: N. WIBERG und J. W. BUCHLER, Chem. Ber. 96, 3223 [1963].

3) G. BRIEGLEB, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Heidelberg 1961.

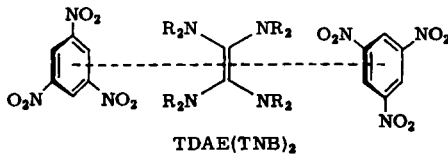
4) N. WIBERG und J. W. BUCHLER, Angew. Chem. 74, 490 [1962].

5) Der kürzlich von uns beschriebene TDAE-TNB-Komplex (Zers.-P. 35°)⁴⁾ wurde aus TDAE und TNB im Verhältnis 1 : 1 in Äther erhalten. Das sichtbare Spektrum ließ jedoch darauf schließen, daß auch hier hauptsächlich der 1 : 2-Komplex ausgefallen war.

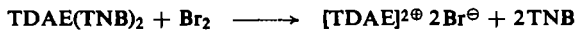
6) Octamethyl-oxamidinium-bis-tetracyanäthylenid²⁾ liefert die für TDAE^{2@} typische starke Absorption bei 1665/cm. Die mittelschwache Absorption des Komplexes TDAE(TNB)₂ bei 1670/cm ist auf die Nitrogruppen zurückzuführen.

7) TDAE(TNB)₂-Lösungen sind unbeständig. Die Extinktionen nehmen langsam mit der Zeit ab. Dies gilt besonders in Methylenchlorid.

Die spektroskopischen Daten charakterisieren die Verbindung $\text{TDAE}(\text{TNB})_2$ als Donator-Acceptor-Komplex und machen zudem eine Sandwich-Anordnung der Moleküle im Komplex wahrscheinlich:



Die fünf freien Elektronenpaare von TDAE treten demnach in eine Art homöopolare Bindungsbeziehung zu den TNB-Molekeln. Die „teilweise Oxydation“ von TDAE im Komplex kann durch die Einwirkung von Brom auf $\text{TDAE}(\text{TNB})_2$ vervollständigt werden. Der stärkere *Elektronenacceptor* Br_2 ersetzt den schwächeren, TNB:

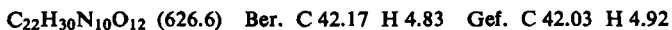


Octamethyl-oxamidiniumbromid $[\text{TDAE}]^{2\oplus} 2\text{Br}^{\ominus}$ (2,4) und TNB wurden in Ausbeuten von 67 bzw. 96% isoliert. Die Reaktion beweist, daß das TDAE-Gerüst in $\text{TDAE}(\text{TNB})_2$ unverändert vorliegt.

Auch der im Vergleich zu TNB stärkere *Elektronenacceptor* *Tetracyanäthylen* (TCNE) entzieht TDAE zwei Elektronen vollständig; es ließ sich das Salz $[\text{TDAE}]^{2\oplus} 2[\text{TCNE}]^{\ominus}$ isolieren (2,6).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tetrakis(dimethylamino)-äthylen-bis-trinitrobenzol: Auf 4.56 g (21.40 mMol) *s*-Trinitrobenzol in 7 ccm absol. Acetonitril wurden i. Hochvak. 2.15 g (10.70 mMol) TDAE kondensiert. Beim Auftauen liefen die Komponenten unter Bildung einer tiefroten Lösung zusammen, aus der sich dunkle Kristalle abschieden. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurden 25 ccm absol. Äther einkondensiert; das Reaktionsprodukt wurde auf einer Vakuumfritte abgesaugt (peinlichster Luftausschluß!), mit Acetonitril/Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 4.30 g (64% d. Th.) schwarzrote Kristalle, die an der Luft langsam klebrig werden. Schmp. i. geschlossenen Rohr 84–85°.



IR-Spektrum (cm^{-1}): 2920 s, 2843 s, 2780 s, 1665 st, 1598 st, 1548 sh, 1537 m, 1482 m (breit), 1440 s, 1397 m, 1373 s, 1360 s, 1340 s, 1235 sh, 1200 sst (sehr breit), 1178 sh, 1042 m (breit), 972 m, 920 m (breit), 893 ss, 882 ss, 867 s, 852 ss, 801 m, 780 m, 773 ss, 741 m, 724 m, 711 sh, 664 s.

Spaltung von TDAE(TNB)₂ mit Brom: 260.7 mg (0.42 mMol) $\text{TDAE}(\text{TNB})_2$ wurden in Chloroform suspendiert und mit Brom umgesetzt. Es fielen 234.8 mg TDAEBr_x aus (die Identifizierung der Verbindung erfolgte IR-spektroskopisch, vgl. auch l. c.²⁾). Die Brombestimmung ergab 178.6 mg Br, entspr. 56.2 mg (0.28 mMol, 67% d. Th.) $\text{TDAE}^{2\oplus}$. Aus dem Filtrat wurden durch Einengen 172.7 mg (0.81 mMol, 96% d. Th.) *s*-Trinitrobenzol vom Schmp. 118° (Lit.-Schmp. 123°) isoliert.