

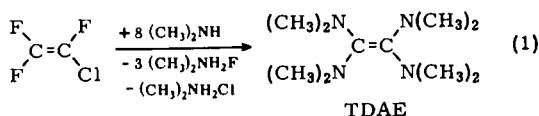
Tetraaminoäthylene als starke Elektronendonoren

VON N. WIBERG^[*]

Je nach Art des Elektronenacceptors und auch des Tetraaminoäthylens (TAE) reagieren die Elektronenpaare der Äthylen-Doppelbindung (A), des Stickstoffs (B) oder des gesamten Elektronensystems (C) von TAE mit dem Acceptor. So führen Oxidationsmittel TAE in das Mono- und Dikation TAE⁺ bzw. TAE²⁺ über (A); Säuren lagern sich am Äthylenkohlenstoff (A) oder am Aminstickstoff (B) an (der Säureaddition folgt häufig eine Spaltung der C=C- bzw. C-N-Bindung); organische π -Elektronenacceptoren bilden mit TAE tieffarbige Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe (C).

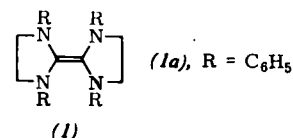
1. Einleitung

Als Pruett et al.^[1] 1950 Dimethylamin auf Trifluorchloräthylen einwirken ließen [Reaktion (1)], erhielten

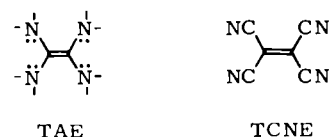


sie blaßgrünes, flüssiges Tetrakis(dimethylamino)äthylen (TDAE^[2]), den ersten Vertreter der Tetraaminoäthylene (TAE), einer Verbindungsklasse mit außergewöhnlichen Eigenschaften. So stellten bereits Pruett et al.^[1] in qualitativen Versuchen an Tetrakis(dimethylamino)äthylen ein für Äthylene unerwartetes Verhalten fest: „Tetrakis(dimethylamino)äthylen ist sehr sauerstoffempfindlich und oxidiert an der Luft unter fahlgrünem Leuchten zu einem farblosen Festkörper“. Tropft man auf ein Filtrierpapier etwas Tetrakis(dimethylamino)äthylen, so beginnt es wenige Minuten nach der Berührung mit Luftsauerstoff intensiv zu strahlen. Mit etwa 10 ml Tetrakis(dimethylamino)äthylen ließe sich auf diese Weise bereits ein kleiner Raum über eine Stunde „intim“ beleuchten^{[6], [61a]}.

Pruett et al. untersuchten die Verbindung TDAE nicht näher. Ein systematisches Studium der Eigenschaften von Tetraaminoäthylenen setzte erst 1960 mit der Entdeckung von 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden (1a), einer zweiten Verbindung mit dem Tetraaminoäthylen-Strukturelement, durch Wanzlick et al.^[3] ein. Heute kennt man bereits mehr als 30 wohluntersuchte Tetraaminoäthylene.



Im folgenden soll zusammenfassend über die reaktionsfreudigen Tetraaminoäthylene (TAE) berichtet werden^[5], die sich in einer Fülle oft überraschender Reaktionen immer wieder als starke Elektronendonoren erweisen und in ihrem chemischen Verhalten einen ausgesprochenen Gegenpol zur Chemie des Elektronenacceptors Tetracyanäthylen (TCNE)^[4] bilden.



[*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] R. L. Pruett, J. T. Barr, K. E. Rapp, C. T. Bahner, J. D. Gibson u. R. H. Lafferty, J. Amer. chem. Soc. 72, 3646 (1950).

[2] Wir haben diese Abkürzung in Anlehnung an die für Tetracyanäthylen gebräuchliche (TCNE) gewählt (vgl. J. W. Buchler, Dissertation, Universität München, 1963). Flechter und Heller verwenden TMAE [46], Winberg, Paris sowie Geske et al. TDE [12, 37, 27].

[3] H.-W. Wanzlick u. E. Schikora, Angew. Chem. 72, 494 (1960).

[4] T. L. Cairns u. B. C. McKusick, Angew. Chem. 73, 520 (1961).

[5] Weitere zusammenfassende Aufsätze vgl. [6–8].

[6] H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 75 (1962).

[7] D. M. Lemal in S. Patai: The Chemistry of the Amino Group. Interscience, New York-London, im Druck.

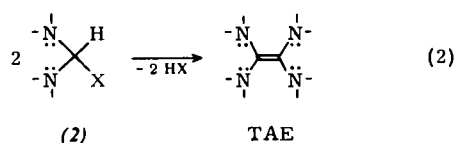
[8] R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 10 (1968).

Im Mittelpunkt der Betrachtung wird dabei Tetrakis-(dimethylamino)äthylen als besonders einfaches und eingehend untersuchtes Tetraaminoäthylen stehen.

2. Darstellung von Tetraaminoäthylenen

Die einfache Pruettsche Darstellungsmethode [Reaktion (1)] läßt sich nicht allgemein zur Gewinnung von Tetraaminoäthylenen nutzen. Nur Dimethylamin [1,9] und *N,N'*-Dimethyläthylendiamin [10] konnten bisher mit Trifluorchloräthylen zu einem Tetraaminoäthylen umgesetzt werden. Offensichtlich führen nur Amine R_2NH mit sehr kleinen Liganden R zum Syntheseerfolg nach Reaktion (1).

Ein allgemeines Verfahren [Reaktion (2)] zur Gewinnung von Tetraaminoäthylenen ist der Entzug von Säuren HX aus Aminen (2) (Beispiele für X : siehe Tabelle 1, 4. Spalte). HX kann dabei durch Erhitzen



von (2) auf 80–250 °C [6, 11–14, 19], durch Säurekatalyse [15] sowie durch Behandeln von (2) mit starken Basen abgespalten werden [16–19]. Die für die Synthese nach (2) benötigte Ausgangsverbindung (2) wird im allgemeinen zunächst in Substanz dargestellt und dann weiter gemäß (2) umgesetzt [20]. Bei der Reaktion von $(C_2H_5O)_3CH$ [6, 11, 15] oder $(CH_3)_2NCH(OCH_3)_2$ [12, 14] mit Aminen entstehen Tetraaminoäthylene aber auch direkt, wenn das Amin sterisch nicht stark gehindert ist.

[9] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Z. Naturforsch. 19b, 5 (1964).

[10] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano u. J. P. Lokensgard, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

[11] H.-W. Wanzlick, F. Esser u. H.-J. Kleiner, Chem. Ber. 96, 1208 (1963).

[12] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman u. M. Brown, J. Amer. chem. Soc. 87, 2055 (1965).

[13] H. Brederick, F. Effenberger u. H. J. Brederick, Angew. Chem. 78, 984 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 971 (1966).

[14] H. E. Winberg, US-Pat. 3239 519 (8. März 1966), Du Pont; Chem. Abstr. 64, 15854h (1966).

[14a] H. E. Winberg, US-Pat. 3361 757 (2. Jan. 1968), Du Pont; Chem. Abstr. 69, 19155a (1968).

[15] I. Hagedorn u. K. E. Lichtel, Chem. Ber. 99, 524 (1966).

[16] K. I. Kawano u. D. M. Lemal, J. Amer. chem. Soc. 84, 1761 (1962).

[17] D. M. Lemal, R. A. Lovald u. K. I. Kawano, J. Amer. chem. Soc. 86, 2518 (1964).

[18] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Z. Naturforsch. 19b, 953 (1964).

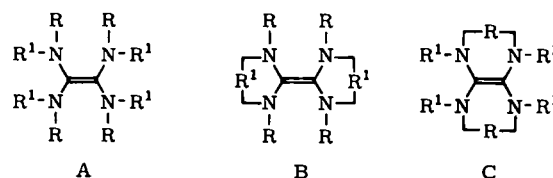
[19] A. Piskala, Tetrahedron Letters 1964, 2587.

[20] Beispielsweise für $X = OCH_3$: $(CH_3)_2NCHO + (CH_3)_2SO_4 \rightarrow (CH_3)_2NCH(OCH_3)OSO_3CH_3 + (CH_3)_2NH \rightarrow [(CH_3)_2N]_2CHOSO_3CH_3 + NaOCH_3 \rightarrow (2)$ [21, 22].

[21] H. Brederick, F. Effenberger u. G. Simchen, Chem. Ber. 98, 1078 (1965).

[22] H. E. Winberg, US-Pat. 3239 534 (8. März 1966), Du Pont; Chem. Abstr. 64, 17425d (1966).

Tabelle 1. Darstellung von Tetraaminoäthylenen.



| Verb.-Typ | R | R ¹ | X in Reaktion (2) | Lit. |
|-----------|---|------------------------------------|---|---|
| A | CH ₃ | CH ₃ | [a] N(CH ₃) ₂ OCH ₃ OC ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ OCH ₃ OCH ₃ | [1,9] [13] [22] [15] [15] [14] [14] |
| A | CH ₃ | C ₆ H ₅ | OCH ₃ | [14] |
| A | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | OCH ₃ , CN | [12,14,22] |
| A | CH ₃ | N(CH ₃) ₂ | OCH ₃ | [14] |
| A | [(CH ₃) ₂ N] ₂ C | | OCH ₃ | [14] |
| A | -(CH ₂) _n -, n = 2, 3, 5, 6 | | OCH ₃ | [14] |
| A | -(CH ₂) ₄ - | | OCH ₃ , CN | [12,14,22] |
| A | -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ - | | OCH ₃ | [14] |
| A | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | OCH ₃ | [12,14] |
| A | -(CH ₂) ₂ -NCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | OCH ₃ | [12,14] |
| B | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ - | OCH ₃ | [12,14,14a] |
| B | C ₂ H ₅ | -(CH ₂) ₂ - | OCH ₃ | [12,14,14a] |
| B | [b] | -(CH ₂) ₂ - | OCH ₃ | [12,14] |
| B | n-C ₃ H ₇ | -(CH ₂) ₂ - | OCH ₃ | [12] |
| B | n-C ₄ H ₉ | -(CH ₂) ₂ - | OCH ₃ | [12] |
| B | n-C ₆ H ₁₃ | -(CH ₂) ₂ - | OCH ₃ | [12] |
| B | CH ₂ C ₆ H ₅ | -(CH ₂) ₂ - | OCH ₃ | [12,14] |
| B | C ₆ H ₅ | -(CH ₂) ₂ - | OC ₂ H ₅ , CCl ₃ ClO ₄ | [6,11] [10,16,17] |
| B | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ | -(CH ₂) ₂ - | OC ₂ H ₅ , CCl ₃ ClO ₄ | [6,11] [10,16,17] |
| B | p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ | -(CH ₂) ₂ - | OC ₂ H ₅ , CCl ₃ | [11] |
| B | p-Cl-C ₆ H ₄ | -(CH ₂) ₂ - | OC ₂ H ₅ , CCl ₃ | [11] |
| B | p-NO ₂ -C ₆ H ₄ | -(CH ₂) ₂ - | OC ₂ H ₅ , CCl ₃ | [11] |
| B | α-Naphthyl | -(CH ₂) ₂ - | OC ₂ H ₅ , CCl ₃ | [11] |
| B | CH ₃ | -(CH ₂) ₃ - | OCH ₃ | [12,14] |
| B | C ₆ H ₅ | -(CH ₂) ₃ - | OC ₂ H ₅ | [11] |
| B | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ | -(CH ₂) ₃ - | OC ₂ H ₅ | [11] |
| B | CH ₃ | -CO-NCH ₃ -CO- | OCH ₃ , J | [19] |
| C | -(CH ₂) ₂ - | CH ₃ | [a] | [10] |

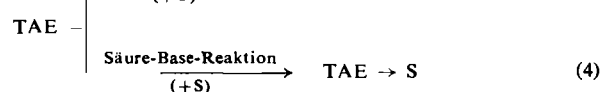
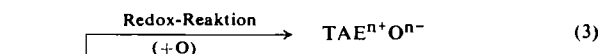
[a] Darstellung nach Reaktion (1).

[b] Die vier Positionen R sind von je zwei CH₃- und zwei C₂H₅-Gruppen besetzt.

Die bisher dargestellten Tetraaminoäthylene (siehe Tabelle 1) sind – mit Ausnahme von flüssigem Tetrakis(dimethylamino)äthylen – in unpolaren Lösungsmitteln wenig lösliche Feststoffe, die bis auf TDAE (blaßgrün) und (1), $R = CH_2C_6H_5$ (gelb), $p\text{-NO}_2C_6H_4$ (rot), $\alpha\text{-Naphthyl}$ (rot), keine Farbe zeigen. TDAE ist ein stark lichtbrechendes, fluoreszierendes, lipophiles und hydrophobes Öl ($n_D^{25} = 1,4785$), welches bei 0 °C fest wird und bei 30 °C/0,01 Torr siedet. Es zersetzt sich bei 100 °C langsam unter Abspaltung von Dimethylamin [9].

3. Zur Reaktivität der Tetraaminoäthylene

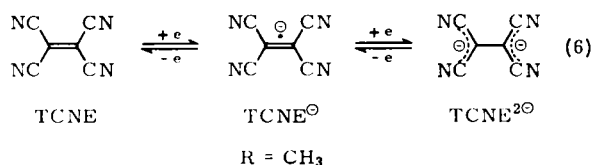
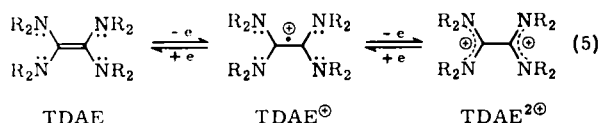
Tetraaminoäthylene (TAE) sind starke organische Elektronendonoren. Die Chemie dieser Verbindungsklasse wird deshalb vom Bestreben der Moleküle beherrscht, einen Teil ihrer Elektronen an ein Oxidationsmittel O abzugeben (Redox-Reaktion) oder mit einer Säure S zu teilen (Säure-Base-Reaktion).



3.1. Redox-Reaktionen

3.1.1. Das Tetraaminoäthylen-Dikation

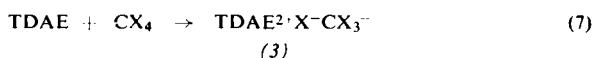
Oxidationsmittel wie Halogene, Distickstofftetroxid, Kupfer^I, Silber^I, Tetrachlorkohlenstoff und Tetracyanäthylen entziehen Tetrakis(dimethylamino)äthylen (TDAE) zwei Elektronen [18, 25–31]. TDAE geht in das Dikation TDAE²⁺, das Octamethyloxamidinium-Ion, über [Reaktion (5)] und ist somit ein chemischer Gegenpol zum Tetracyanäthylen (TCNE), welches man leicht zum Radikal-Anion TCNE⁻, ja sogar zum Dianion TCNE²⁻ reduzieren kann [4, 23, 24] [Reaktion (6)].



Die ungewöhnliche Abgabebereitschaft des Systems TDAE für Elektronen ist der Anwesenheit der vier Aminogruppen zuzuschreiben, welche die positiven Ladungen durch partielle Abgabe ihres freien Elektronenpaares an die beiden zentralen C-Atome stabilisieren (ebenso läßt sich die starke Elektronenaffinität des Systems TCNE auf die vier elektronenanziehenden Nitrilgruppen zurückführen^[4]). Die „inverse Analogie“ zwischen TDAE und TCNE ist allerdings nicht quantitativ gewahrt: Bei TDAE ist die zweite, bei TCNE die erste Ionisationsstufe chemisch leichter zugänglich.

Einen Überblick über TDAE²⁺-Salze vermittelt Tabelle 2.

Man gewinnt die TDAE-Salze durch Oxidation von TDAE z. B. mit Hal₂, CHal₄ und Co₂(CO)₈ in organischen Lösungsmitteln oder durch doppelte Salzumsatzung aus TDAE(Hal)₂. TDAE reagiert mit Kohlenstoffverbindungen CX₄ offensichtlich gemäß Reaktion (7):



Das Salz (3) ist im Falle X = NO₂ stabil; es läßt sich durch Behandeln mit Wasser in wasserunlösliches TDAE[C(NO₂)₃]₂ und wasserlösliches TDAE(NO₂)₂ zerlegen^[30].

Im Falle X = Hal ist (3) unbeständig; das basische CHal₃⁻-Ion entzieht dem TDAE²⁺-Kation ein Proton (s. unten) oder gibt unter Bildung von CHal₂ ein Halogenid-Ion ab^[29]. Beispielsweise entstehen aus TDAE und CCl₄ TDAE(Cl)₂ und CHCl₃ in hohen Ausbeuten neben anderen, nicht untersuchten Produkten. Setzt man Polyhalogenäthane mit TDAE um^[29], so werden sie unter Bildung von Polyhalogen-äthy-

[23] W. Liptay, G. Briegleb u. K. Schindler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 331 (1962).

[24] O. W. Webster, W. Mahler u. R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 84, 3678 (1962).

Tabelle 2. Octamethyloxamidinium-Salze [TDAE]²⁺ X₂⁻.

| X | Fp (°C) (Zers.) | Farbe | Lös- lich in H ₂ O | Lit. |
|--|--------------------|----------------|-------------------------------------|--------------|
| Cl | 166 | farblos | + | [26] |
| Br | 263 | farblos | + | [1, 25–27] |
| J [a] | 257 | zitronengelb | + | [18] |
| BF ₄ | 273 | farblos | – | [25, 26, 30] |
| PF ₆ | 278 | farblos | – | [25, 26] |
| ClO ₄ | 294–297 | farblos | – | [27–30] |
| NO ₂ | 209 | cremefarben | + | [30] |
| NO ₃ | 266 | farblos | + | [30] |
| Co(CO) ₄ [b] | [c] | orangefarben | ? | [31] |
| V(CO) ₆ | [c] | braun | ? | [31] |
| Mo(CO) ₃ Cp | 171–173 | orangebraun | – | [31] |
| W(CO) ₃ Cp | 152–153 | rot | ? | [31] |
| Mo(CO) ₃ (C ₉ H ₇) [d] | ? | braun | – | [31] |
| Pikrat | 200 | ocker | – | [25, 26] |
| TCNE | 125–127 | schwarzviolett | – | [26] |
| C(NO ₂) ₃ | 122–124 | ? | – | [30] |

[a] Es lassen sich auch Polyjodide TDAE[J_n] (n = 4, 5, 7) gewinnen [26].

[b] TDAE [Fe(CO)₄] läßt sich nicht darstellen, da TDAE²⁺ von Fe(CO)₄²⁻ reduziert wird [38].

[c] Kein definierter Fp.

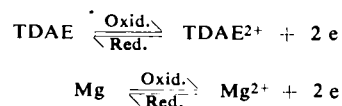
[d] C₉H₇ = Indenyl.

lenen enthalogeniert. So bildet sich z. B. aus Hexachloräthan und TDAE in hoher Ausbeute Tetrachloräthylen neben TDAE(Cl)₂^[29].

Besondere Beachtung verdient die Verbindung Octamethyl-oxamidiniumbis(tetracyanäthylenid) TDAE-(TCNE)₂, die beim Vereinigen der Acetonitril-Lösungen von TDAE und TCNE bei 0 °C ausfällt. Die Verbindung ist nach den Ergebnissen IR-, NMR-, UV- und ESR-spektroskopischer sowie chemischer Untersuchungen salzartig aufgebaut^[26]: TCNE-TDAE²⁺-TCNE⁻. Die kuriose Reaktion von TDAE mit TCNE veranschaulicht somit nochmals das erwähnte gegensätzliche Redoxverhalten [Reaktionen (5) und (6)] der beiden Systeme. Beachtenswert ist weiterhin, daß in TDAE(TCNE)₂ ein vollständiger Elektronenübergang zwischen zwei Äthylen-Derivaten verwirklicht ist.

Wie TDAE lassen sich auch 1,1',3,3'-Tetraorganyl-2,2'-biimidazolidinylidene (1) in Dikationen überführen (Tabelle 3).

Der umgekehrte Vorgang, die Reduktion von TDAE²⁺, ist mit starken Reduktionsmitteln wie Zinkstaub^[26] oder Na₂Fe(CO)₄^[38] zu realisieren. Das Dijodid von (1a) läßt sich sogar mit Silber zu (1) entladen^[16]. Gleichung (5) symbolisiert demnach eine echte Redoxgleichung; man könnte den Oxidationsvorgang (5) formal mit der Ionisation eines Metalls vergleichen:



[25] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Angew. Chem. 74, 490 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 406 (1962).

[26] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Chem. Ber. 96, 3223 (1963).

[27] K. Kuwata u. D. H. Geske, J. Amer. chem. Soc. 86, 2101 (1964).

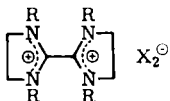
[28] W. H. Urry u. J. Sheeto, Photochem. and Photobiol. 4, 1067 (1965).

[29] a) W. Carpenter, J. org. Chemistry 30, 3082 (1965); b) W. Carpenter, A. Haymaker u. D. W. Moore, ibid. 31, 789 (1966).

[30] W. E. Thun, J. org. Chemistry 32, 503 (1967).

[31] R. B. King, Inorg. Chem. 4, 1518 (1965).

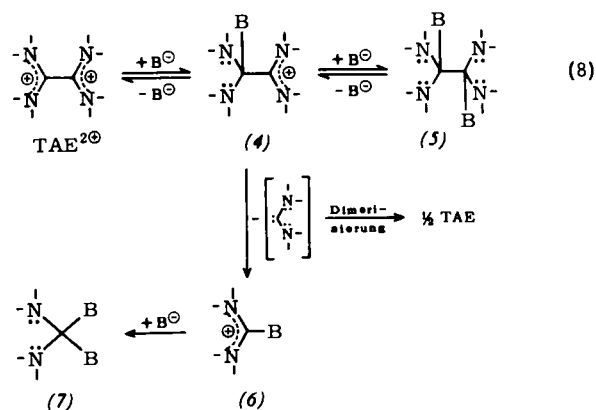
Tabelle 3. 1,1',3,3'-Tetraorganyl-2,2'-biimidazolidinyliden-Salze.

|  | | | |
|---|------------------|-------------|----------|
| R | X | Farbe | Lit. |
| C ₆ H ₅ | Cl | gelb | [32, 33] |
| C ₆ H ₅ | Br | gelb | [32, 33] |
| C ₆ H ₅ | J | orangerot | [16, 33] |
| C ₆ H ₅ | NO ₃ | gelb | [16] |
| C ₆ H ₅ | ClO ₄ | gelb | [16] |
| C ₆ H ₅ | BF ₄ | gelb | [10, 34] |
| C ₆ H ₅ | TCNE [a] | ? | [35] |
| p-CH ₃ -C ₆ H ₄ | NO ₃ | orange-gelb | [17] |
| Alkyl | Br, J | ? | [12] |

[a] TCNE liegt in der ersten Reduktionsstufe vor.

Das „Quasimetall“ TDAE gibt aus einem energiereichen Niveau zwei Elektronen ab und behält ein stabiles „Elektronenoktett“ in den nächst niederen Schalen (vgl. Abschnitt 4.1.). Die gemäß Reaktion (5) freiwerdenden Elektronen können in einer Spezialvorrichtung zur Erzeugung von elektrischem Strom genutzt werden [36a].

Die Dikationen TAE²⁺ sind thermisch recht stabil und auch gegen Wasser und Säuren beständig. Dagegen lassen sie sich durch Basen B⁻ angreifen [Reaktion (8)]. Von den zunächst



durch Basenanlagerung an die zentralen Kohlenstoffatome von TAE²⁺ gebildeten Verbindungen (4) und (5) ist (4) unbeständig und geht formal unter Abspaltung des Carbens C(NR₂)₂, welches zu TAE dimerisiert (vgl. hierzu Abschnitt 5.), in die ihrerseits mit Basen reagierende Verbindung (6) über. So führt die Umsetzung des Dinitrats von (1), R = C₆H₅ oder p-CH₃C₆H₄, mit Hydrid-Ionen (B⁻ = H⁻, eingesetzt in Form von B(OCH₃)₃H⁻) zu Tetraaminoäthan (5)

[32] H.-W. Wanzlick, B. Lachmann u. E. Schikora, Chem. Ber. 98, 3170 (1965).

[33] Hsi-Kuei Chiang, Chun-I Chang u. Yy Shih, Hua Hsueh Hsueh Pao (Acta chim. sinica) 31, 42 (1965); Chem. Abstr. 63, 6993a (1965).

[34] N. Wiberg, unveröffentlicht.

[35] Entgegen einer früheren Auffassung [6] soll die Reaktion von (1a) mit TCNE zu einer TDAE(TCNE)₂ entsprechenden Verbindung führen (H.-W. Wanzlick, persönliche Mitteilung).

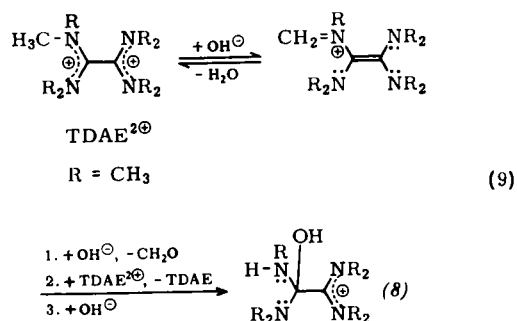
[36a] W. R. Wolfe jr., US-Pat. 3156587 (10. Nov. 1964), DuPont; Chem. Abstr. 62, 4913b (1965).

[36b] Wie experimentell bewiesen wurde, treten bei dieser Reaktion (B = OH bzw. O⁻) keine Carbene in freiem Zustand auf (vgl. Abschnitt 5.). Die Carbene müssen also während der Reaktion dimerisieren: D. M. Lemal schlägt hierfür die Reaktionsfolge 2 (4) → (4)-(4) → 2 (7) + TAE vor [7], R. W. Hoffmann (persönliche Mitteilung) den Reaktionsablauf (5) + TAE²⁺ → 2 (7) + TAE.

und Diaminomethan (7) in 50 bzw. 25% Ausbeute^[10]. Daneben entsteht ungeladenes Tetraaminoäthylen (1).

Verbindung (5) bildet sich offensichtlich nur in Anwesenheit extrem starker Basen; handelt es sich nur um eine starke Base, so wandelt sich TAE²⁺ in (7) und TAE um. Beispielsweise entstehen aus [TDAE]Br₂ nach 5-minütigem Erhitzen (50 °C) in 50-proz. Natronlauge ausschließlich Tetramethylharnstoff (-B, -B in (7) ist hier = O) und TDAE im geforderten Molverhältnis 2:1^[36b]. Entsprechend zersetzt sich das Dikation von (1), R = C₆H₅ oder p-CH₃C₆H₄, in Anwesenheit von Natronlauge; das hierbei entstehende Tetraaminoäthylen (1) ist aber zum Unterschied von TDAE instabil gegen Basen und reagiert weiter unter Bildung der N-Formylverbindung RNH-CH₂-CH₂-NR-CHO (13c) [vgl. Reaktion (25)]. Da ungeladene Verbindungen TAE mit dem Dikation TAE²⁺ reversibel das Radikalkation TAE⁺ bilden (vgl. Abschnitt 3.1.2.), tritt während der Reaktion (8) die charakteristische Farbe von TAE⁺ auf.

Zum Unterschied von konzentrierter führt verdünnte Natronlauge [TDAE]Br₂ nicht in Tetramethylharnstoff über, sondern in TDAE, die Verbindung (8), Formaldehyd, Oxalsäure-bis(dimethylamid), Bis(dimethylamino)methan und Dimethylamin^[28]. Isotopenversuche weisen darauf hin, daß sich (8) aus TDAE²⁺ unter gleichzeitigem Entstehen von CH₂O und TDAE gemäß Reaktion (9) bildet.



Die weiteren Reaktionsprodukte entstammen der Hydrolyse von (8). Daß die Umsetzung (8) in diesem Falle nicht zum Zuge kommt, hängt offenbar damit zusammen, daß in verdünnter Lauge das Gleichgewicht TAE²⁺ + B⁻ ⇌ (4) weitgehend auf der linken Seite liegt.

3.1.2. Das Tetraaminoäthylen-Radikalkation

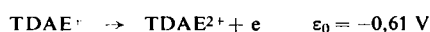
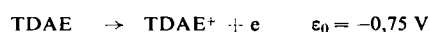
Die Zwischenstufe der vollständigen Oxidation von Tetrakis(dimethylamino)äthylen zu TDAE²⁺, das Radikalkation TDAE⁺, läßt sich ebenfalls darstellen; es bildet sich beispielsweise aus TDAE im Massenspektrometer bei einem Elektronenstoßpotential von 6,5–8,0 eV als einziges nachweisbares Teilchen (bei Stoßpotentialen >8,5 eV wird TDAE in zunehmendem Maße zersplittert, wobei sich eigenartigerweise das Dikation TDAE²⁺ nicht durch eine Spitze ausgezeichneter Intensität kundgibt^[38]). Weiterhin weist das ESR-Spektrum einer verdünnten Lösung der Verbindung TDAE(TCNE)₂ in Acetonitril auf die Existenz des Kations TDAE⁺ hin: Im Untergrund des TCNE-Nonetts erscheinen noch viele winzige Signale (Multipllett), die von dem gemäß Reaktion (10) mit TDAE²⁺ im Gleichgewicht stehenden TDAE⁺-Kation herrühren^[38] (vgl. hierzu Abschnitt 3.1.3.).



Kuwata und Geske^[27] erhielten das Radikalkation TDAE⁺ durch die Komproportionierungsreaktion (11).



Die aus TDAE(ClO₄)₂ und TDAE in Dimethylformamid bereitete orangefarbene Lösung des Kations TDAE⁺ ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 385 \text{ nm}$) liefert ein ESR-Spektrum mit einem aus 300 Signalen bestehenden Multipllett (Linienbreite: 0,04 G, vgl. Abschnitt 4.2.). Die Gleichgewichtskonstante für Reaktion (11) beträgt $2,3 \cdot 10^2$, d.h. 89 % TDAE⁺ befinden sich im Gleichgewicht mit 5,5 % TDAE und 5,5 % TDAE²⁺ [39]. Die Halbstufenpotentiale ϵ_0 betragen [27]:



Das Radikalkation ist erstaunlich stabil: Beispielsweise ändert sich das ESR-Spektrum von TDAE⁺ in Dimethylformamid nicht, wenn man die Lösung bis auf 120 °C erhitzt.

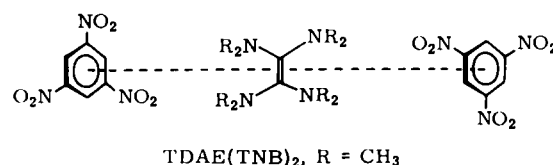
Die partielle Oxidation von (1a) mit Jod, Ag⁺ oder dem Dikation von (1a) liefert das violette Radikalkation von (1a) ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 517 \text{ nm}$), das aber zum Unterschied von TDAE⁺ nur ein einziges, breites ESR-Signal (Linienbreite: 5,4 G) zeigt [16]. Lösungen des Monokations von (1a) in Acetonitril erfüllen das Beersche Gesetz [7]; das Radikalkation dimerisiert demnach nicht mit zunehmender Konzentration.

Im beachtlich negativen Potential von TDAE (es entspricht etwa dem Normalpotential von Zink: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$; $\epsilon_0 = -0,76 \text{ V}$) kommt die Elektronendonoreigenschaft des Tetraaminoäthylen-Systems quantitativ zum Ausdruck. Auch das erstaunlich kleine Erscheinungs(Appearence)-Potential, welches TDAE verglichen mit anderen tetrasubstituierten Äthylen aufweist, bestätigt die Atomgruppierung $(\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{N})_2$ als „elektronenreiches“ System. Die Erscheinungspotentiale von Äthylen, Tetramethyläthylen und TDAE betragen 10,5, 8,4 bzw. < 6,5 eV.

3.1.3. Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe der Tetraaminoäthylene

Läßt man auf TDAE organische Moleküle mit kleinerem Oxidationspotential als TCNE einwirken, so kommt es nicht mehr zu einem vollständigen Elektronenübergang vom Donor TDAE zum organischen Elektronenacceptor: Es bilden sich Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe [40]. Beispielsweise entsteht mit Trinitrobenzol (TNB) in Acetonitril der kristalline, schwarzrote, lichtempfindliche, diamagnetische [42] Komplex TDAE(TNB)₂ (Fp = 84–86 °C) [41]. Spek-

troscopische Untersuchungen charakterisieren ihn als Elektronen-Donor-Acceptor-Komplex und sind zudem mit einer Sandwich-Anordnung der Moleküle vereinbar.



Stärkere Elektronenacceptoren wie Sauerstoff oder Halogen können den schwächeren Elektronenacceptor TNB wieder von TDAE verdrängen und mithin die Oxidation von TDAE vervollständigen, z. B. [41]:



Der Unterschied im elektronischen Aufbau von [TDAE²⁺]-[TCNE]₂ (Salz) und TDAE(TNB)₂ (Elektronen-Donor-Acceptor-Komplex) geht eindeutig aus IR-, ¹H-NMR- und UV-Spektren hervor [26,41] (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4. Vergleich der Spektren von [TDAE²⁺]-[TCNE]₂ und TDAE(TNB)₂.

| Spektrum | [TDAE ²⁺]-[TCNE] ₂ | TDAE(TNB) ₂ |
|--|---|----------------------------------|
| IR (in Nujol) | TDAE ²⁺ - und TCNE--Banden | keine TDAE ²⁺ -Banden |
| ¹ H-NMR (in CH ₃ CN) | TDAE ²⁺ -Signale [a] | TDAE-Signal [b] |
| UV (in CH ₃ CN) [c] | TCNE--Absorption [24] | 2 neue CT-Banden [d] |

[a] Infolge des Paramagnetismus von TCNE⁻ stark verbreitert und nach höheren Feldstärken verschoben.

[b] Ein weiteres Signal stammt von Trinitrobenzol.

[c] Verdünnte Lösung.

[d] Charge-transfer-Banden bei 545 ($\epsilon = 210$) und 442 nm ($\epsilon = 300$).

TDAE(TCNE)₂ steht offenbar an der Grenze des Übergangs vom Salz zum Elektronen-Donor-Acceptor-Komplex. In verdünnter Lösung ist die Verbindung als Salz zu beschreiben. Die ESR-Spektren zunehmend konzentrierterer TDAE(TCNE)₂-Lösungen in CH₃CN zeigen aber, daß sich der Aufbau der Verbindung ändert. Bei Konzentrationen von $2,6 \cdot 10^{-4}$, $1,3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ beobachtet man ein Nonett von 0,1 bzw. 0,2 Gauss Linienbreite bzw. ein Singulett von 5 Gauss Linienbreite [38].

Dieses Ergebnis deutet in Analogie zu den Verhältnissen bei Tetramethyl-*p*-phenyldiamin-Tetracyanäthylen (TMPD)(TCNE) [23] auf eine Reversibilität der Ionisation von gelöstem TDAE(TCNE)₂ (Bildung von Ionenpaaren und Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexen). Im festen Zustand liegt TDAE(TCNE)₂ wohl als Elektronen-Donor-Acceptor-Komplex der Ionen TDAE²⁺ und TCNE⁻ vor, also als Komplex, bei dem im Grundzustand mehr ionische Grenzstrukturen als im angeregten Zustand beteiligt sind („inverser“ Elektronen-Donor-Acceptor-Komplex [23]).

Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe von Tetrakis(dimethylamino)äthylen und anderen Tetraaminoäth-

[37] J. P. Paris, Photochem. and Photobiol. 4, 1059 (1965).

[38] N. Wiberg u. J. W. Buchler, unveröffentlicht.

[39] Für die Einstellung des Gleichgewichts (11) ist Löslichkeit von TDAE und auch TDAE²⁺ im Reaktionsmedium Voraussetzung.

[40] G. Briegleb: Elektronen - Donator - Acceptor - Komplexe. Springer, Berlin 1961.

[41] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Chem. Ber. 97, 618 (1964).

[42] In Lösung. Im festen Zustand zeigt der Komplex dagegen schwache Elektronenspinresonanz bei $g = 2$.

lenen entstehen ganz allgemein [43, 43a] bei der Einwirkung organischer Moleküle mit π -Elektronen und elektronenanziehenden Substituenten (z.B. Chloranil, Cyanäthylene, Nitroaromaten) auf Tetraaminoäthylene in organischen Lösungsmitteln. Dabei bilden die sehr starken organischen Elektronenacceptoren tieffarbige, bis über 200 °C stabile, häufig luftbeständige, im allgemeinen paramagnetische Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe, welche im Aufbau wohl mit TDAE-(TCNE)₂ vergleichbar sind [44]. Auch mit sehr schwachen Elektronenacceptoren wie Tetrachloräthylen [43], Anthracen [43a] oder Acrylnitril [41] bildet TDAE als starker Elektronendonator noch einen Elektronen-Donor-Acceptor-Komplex, der allerdings beim Erhitzen wieder leicht zerfällt. Die „schwachen“ Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe sind nur „wenig“ farbig [TDAE(C₂Cl₄)_n: gelb; TDAE(C₁₄H₁₀): gelb, TDAE(Acrylnitril)_n: orange] und müssen zum Unterschied von den sehr starken Komplexen offenbar als „normale“ Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe angesehen werden, bei denen im angeregten Zustand mehr ionische Grenzstrukturen als im Grundzustand beteiligt sind.

Einige charakteristische Beispiele für starke Elektronen-Donor-Komplexe mit Tetraaminoäthylenen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Diese Komplexe haben nicht nur theoretisches Interesse, sondern sie lassen sich auch praktisch nutzen [43], beispielsweise für das Anfertigen von Durchschlägen ohne Kohle-

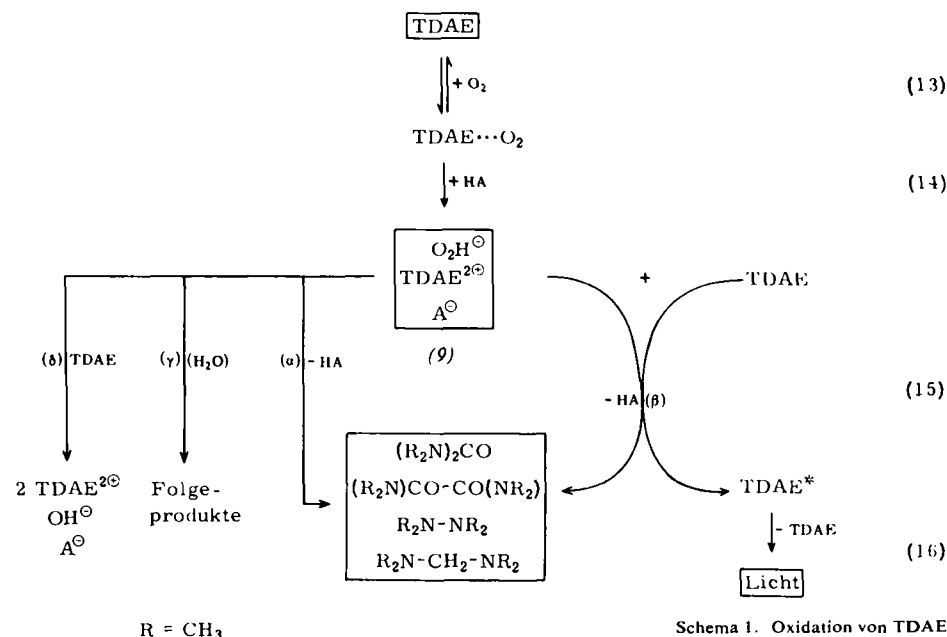
Tabelle 5. Starke Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe mit Tetraaminoäthylenen [43].

| Donor (D) | Acceptor (A) | D:A | Farbe | Zers.-P. (°C) |
|---|--|-----|--------------|---------------|
| TDAE | Chloranil | 1:3 | grün | ? |
| TDAE | Bromanil | 1:2 | grün | 220–230 |
| TDAE | 3,4,5,6-Tetrabrom-3,5-cyclohexadien-1,2-dion | 1:1 | hellbraun | 250 |
| Tetrapyrroli-dinoäthylen | 3,6-Bis(dicyanmethylen)-1,4-cyclohexadien | 1:1 | blau-schwarz | 185 |
| Tetrapiperidino-äthylen | 3,6-Bis(dicyanmethylen)-1,4-cyclohexadien | 1:1 | blau-schwarz | 243 |
| 1,1',3,3'-Tetramethyl-2,2'-biimidazolidinyliden | 3,6-Bis(dicyanmethylen)-1,4-cyclohexadien | 1:1 | tiefblau | 220 |

papier: Man legt zwei Papiere, von denen das eine mit einem TAE-Donor, das andere mit einem π -Acceptor imprägniert ist, aufeinander und schreibt auf das obere Papier mit einem harten Stift; an der Druckstelle bildet sich der farbige Elektronen-Donor-Acceptor-Komplex. Weiterhin lassen sich die Komplexe als Pigmente für farbige Tinten verwenden; Schriften, die mit derartigen Tinten hergestellt werden, können thermographisch in einfacher Weise reproduziert werden, da die Komplexe zum Unterschied von den Pigmenten der meisten gebräuchlichen Tinten zwischen 500 und 2000 nm stark absorbieren.

3.1.4. Autoxidation der Tetraaminoäthylene

Tetrakis(dimethylamino)äthylen reagiert in Anwesenheit protonenaktiver Verbindungen als Katalysator unter fahlgrüner Chemolumineszenz heftig mit Sauerstoff; hierbei bilden sich (bezogen auf eingesetztes



Schema 1. Oxidation von TDAE.

[43] H. E. Winberg, US-Pat. 3239 518 (8. März 1966), Du Pont; Chem. Abstr. 64, 15898 (1966).

[43a] P. R. Hammond u. R. H. Knipe, J. Amer. chem. Soc. 89, 6063 (1967).

[44] Bei parallelem bzw. antiparallelem Spin der ungepaarten Elektronen von Donor- und Acceptor-Molekül sind Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe, bei denen ein weitgehender Übergang der Elektronen vom Donor zum Acceptor stattgefunden hat, paramagnetisch bzw. diamagnetisch. Ob der Komplex paramagnetisch oder diamagnetisch ist, kann u.a. vom Zustand (Reinsubstanz, Lösung), von der Art des Lösungsmittels, von der Konzentration in einem Lösungsmittel und von der Temperatur abhängen [45].

[45] F. Schneider, K. Möbius u. M. Plato, Angew. Chem. 77, 888 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 856 (1965).

TDAE) 68 % Tetramethylharnstoff, 16 % Oxalsäurebis(dimethylamid), 10 % Tetramethylhydrazin und 4 % Bis(dimethylamino)methan [28]. Zahlreiche Untersuchungen [12, 28, 37, 46–50] befaßten sich mit der mechani-

[46] C. A. Heller u. A. N. Flechter, J. physic. Chem. 69, 3313 (1965).

[47] A. N. Flechter u. C. A. Heller, J. Catalysis 6, 263 (1966).

[48] A. N. Flechter u. C. A. Heller, Photochem. and Photobiol. 4, 1051 (1965).

[49] A. N. Flechter u. C. A. Heller, J. physic. Chem. 71, 1507 (1967).

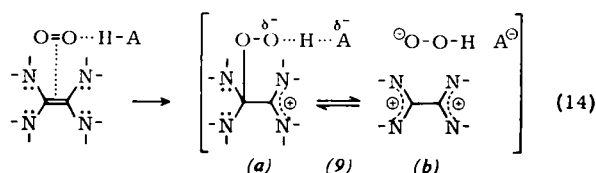
[50] H. E. Winberg, D. R. Downing u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 87, 2054 (1965).

stischen Klärung dieser außergewöhnlichen Reaktion. Die Arbeiten von Urry und Sheeto^[28] sowie Flechter und Heller^[49] sollen im folgenden eingehender besprochen werden.

Die Oxidation von reinem, in organischen Solventien gelöstem oder in Wasser emulgiertem Tetrakis(dimethylamino)äthylen läßt sich am besten durch Schema 1 wiedergeben.

Reaktion (13): Farblose verdünnte Lösungen von TDAE in n-Decan färben sich bei Sauerstoffzufuhr braun^[46]; es bildet sich in sehr rascher Reaktion und kleiner Gleichgewichtskonzentration ein Elektronen-Donor-Acceptor-Komplex TDAE \cdots O₂ (breites Absorptionsmaximum bei $\lambda = 450$ nm; Bildungsenthalpie $\Delta H \approx -1,2$ kcal), der reversibel im Vakuum bei 0°C wieder in TDAE und O₂ zerlegt werden kann.

Reaktion (14): In Anwesenheit protonenaktiver Verbindungen HA (Alkohol, Wasser, Silanol, Acetylen usw.) verändert sich der Komplex TDAE \cdots O₂ in n-Decan irreversibel^[46]; die Moleküle HA induzieren einen Elektronenübergang von TDAE zum Sauerstoff^[51].



Die Oxidation zu (9) läuft nur in Anwesenheit protonenaktiver Verbindungen HA als Katalysator ab^[49,50]. Entsprechend ihrer katalytischen Funktion werden die Moleküle HA – wenn man von Oxidationen konzentrierter TDAE-Lösungen absieht – nicht verbraucht; sie regeln, gemäß ihrer Wirksamkeit und ihrer Konzentration, die Geschwindigkeit des Vorgangs (14), welcher offenbar die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt. Selbst die OH-Gruppen der Glaswand (HA = HO-Glas) vermögen die Reaktion (14) zu katalysieren^[52]. Der Komplex TDAE \cdots O₂ zerfällt deshalb in Decan oberhalb 0°C langsam auch in Abwesenheit zugesetzter Stoffe HA, also scheinbar unkatalysiert.

Reaktion (15), Teilreaktion γ : Das gemäß (14) entstehende Ionenpaar [TDAE²⁺O₂H⁻A⁻] (9) kann während der Oxidation von TDAE dem organischen Medium mit Wasser entzogen werden. Aus der wäßrigen Phase, in der (9) in unabhängige Ionen TDAE²⁺, O₂H⁻ und A⁻ (\approx OH⁻) zerfällt, läßt sich TDAE²⁺ in hoher Ausbeute als Perchlorat fällen^[28]. Wird das Kation TDAE²⁺ nicht ausgefällt, so reagiert es in Wasser – anders als in inerten organischen Lösungsmitteln (s. unten) – mit seinen basischen Gegenionen

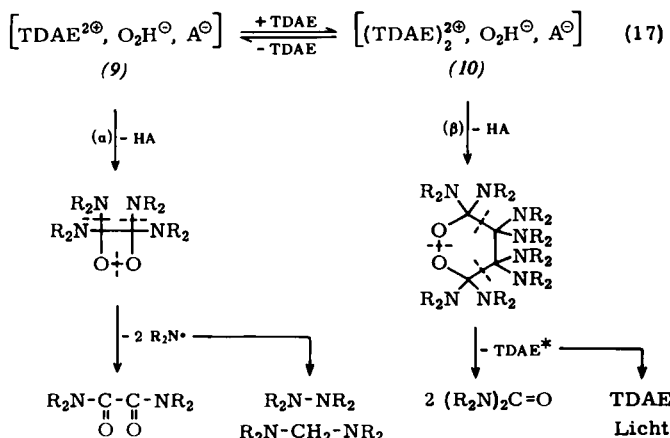
[51] Die Frage, ob sich in inerten Lösungsmitteln das Zwitterion (9a) [28] oder das Ionenpaar (9b) [47,49] bildet (sowohl (9a) als auch (9b) muß man sich von weiteren Molekülen HA solvatisiert denken), ist noch nicht entschieden. Energetisch gesehen erscheinen beide Verbindungen als Produkt der Ionenreaktion (14) vernünftig ($\Delta F \approx -20$ kcal; Radikalreaktionen können ausgeschlossen werden, da die Oxidation von TDAE nicht durch Radikalfänger unterbunden wird [28]). Andere Ionenreaktionen, z.B. TDAE \cdot O₂ \rightarrow TDAE⁺ O₂⁻ ($\Delta F = -0,9$ kcal) oder TDAE \cdot O₂ \rightarrow TDAE²⁺ O₂²⁻ ($\Delta F = +81,4$ kcal), sind weniger wahrscheinlich [47].

[52] Dies geht u.a. daraus hervor, daß die Intensität der Chemolumineszenz der nach Ausschütten einer TDAE/n-Decan-Lösung an der Glaswand noch haftenden Lösung nur um etwa 20% ihres ursprünglichen Werts sinkt [47].

O₂H⁻ und OH⁻ langsam zum Kation (8), zu Formiat^[53], Dimethylamin, Oxalsäure-bis(dimethylamid) und Bis(dimethylamino)methan [vgl. Reaktion (9)].

Reaktion (15), Teilreaktion δ : Das Dikation TDAE²⁺ kann in geeigneten Lösungsmitteln in einer Gleichgewichtsreaktion mit noch nicht umgesetztem TDAE zum Monokation TDAE⁺ reagieren [vgl. Reaktion (11)]. So beobachtet man beispielsweise die Bildung einer intensiv orangefarbenen Lösung ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 383$ nm) und das Auftreten von ESR-Signalen während der Oxidation von TDAE in Alkoholen^[9]. Der Farbeffekt sowie der Paramagnetismus gehen auf intermediär gebildetes TDAE⁺ zurück.

Reaktion (15), Teilreaktionen α und β : In inerten organischen Lösungsmitteln reagiert das Zwischenprodukt (9) rasch zu den „normalen“ Endprodukten der TDAE-Oxidation – Tetramethylharnstoff, Oxalsäure-bis(dimethylamid), Tetramethylhydrazin, Bis(dimethylamino)methan – weiter. Aufgrund von Intensitätsmessungen des während der Oxidation von TDAE/n-Decan/n-Octanol-Lösungen produzierten Lichts in Abhängigkeit von der Zeit fordern Flechter und Heller^[49], daß der Bildung der Reaktionsprodukte das sich schnell einstellende Gleichgewicht (17) vorgelagert ist^[54]:



Schema 2. Folgereaktionen von (9) in inerten organischen Lösungsmitteln [vgl. Schema 1, Reaktionen (15 α), (15 β)].

Die Zersetzung von (10), dessen Struktur unbekannt ist, sowie von (9) führt dann zu den Produkten der TDAE-Oxidation. Schema 2 soll deren Entstehung verständlich machen. Dabei wird die Bildung von Tetramethylharnstoff als Endprodukt der über (10) verlaufenden Chemolumineszenzreaktion durch folgende Beobachtung wahrscheinlich: Die Oxidation einiger Tetraaminoäthylene mit N-Alkylgruppen führt unter Chemolumineszenz nur zu Harnstoffderivaten

[53] Folgeprodukt der Oxidation von CH₂O mit O₂H⁻.

[54] Die Intensität der Chemolumineszenz ist über einen weiten Konzentrationsbereich dem Quadrat der TDAE-Konzentration proportional. Am Entstehen von elektronisch angeregtem TDAE (= TDAE*) sind somit zwei Moleküle TDAE beteiligt. Da eindeutig bewiesen werden konnte, daß nur eine Sorte angeregter Moleküle auftritt, und zwar TDAE* (Identität des Chemolumineszenz- mit dem Fluoreszenz-Spektrum von TDAE), muß sich TDAE* bei der Oxidation eines zwei Moleküle TDAE enthaltenden Komplexes bilden [49]. Das Gleichgewicht (17) bringt somit den experimentellen Befund zum Ausdruck, daß mit zunehmender TDAE-Konzentration die Ausbeute an angeregten Molekülen TDAE* steigt, denn mit steigender TDAE-Konzentration muß sich das Gleichgewicht (17) nach rechts verschieben.

(s. unten)^[55]. Ferner sprechen auch energetische Gründe für den vorgeschlagenen Reaktionsverlauf in Schema 2: Die exotherme Zersetzung von (9) führt zu energiereichen Aminradikalen, die exotherme Zersetzung von (10) zu energiereichem TDAE*; gleichzeitiges Entstehen von R₂N- und TDAE* in einem Schritt erscheint deshalb wenig wahrscheinlich.

Die Komplexverbindung (10) läßt sich nachweisen, wenn man eine TDAE-Lösung während der Oxidation rasch von Sauerstoff befreit und bei -30 °C erstarren läßt: die feste Lösung leuchtet noch einige Stunden schwach weiter, da (10) langsam – nach der 1. Ordnung – in TDAE* und andere Produkte zerfällt. Saugt man den Sauerstoff von der Lösung ab, ohne sie zu kühlen, so steigt die Intensität der Chemolumineszenz vor dem Abklingen kurzzeitig an, da durch das Fehlen des die Fluoreszenz löschenden Sauerstoffs die Quantenausbeute der Reaktion (16) gesteigert wird^[49].

Reaktion (16): Die Oxidation von TDAE kann unter Lichtabgabe (im Falle von reinem oder in Kohlenwasserstoffen gelöstem TDAE; $\lambda_{\text{max}}^{\text{Decan}} = 485 \text{ nm}$ ^[49]) oder auch ohne Lichtentwicklung ablaufen (z.B. in den Lösungsmitteln Pyridin, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dichlormethan). Die Gesamtoxidation von TDAE liefert 140 kcal/mol; die Oxidationsenergie genügt also bei weitem für die Abgabe von Licht der Wellenlänge $\approx 500 \text{ nm}$ (entsprechend 57 kcal/mol Photonen). Die Quantenausbeute der Reaktion (16) ($0,35 \pm 0,05$ ^[49]) wird von vielen Stoffen wie Sauerstoff, Alkohol, Tetramethylharnstoff und Oxalsäurebis(dimethylamid) gemindert^[49, 57–58]. Der Grund für das Ausbleiben der Chemolumineszenz während der Oxidation von TDAE in vielen organischen Lösungsmitteln dürfte auf deren fluoreszenzlöschender Wirkung beruhen.

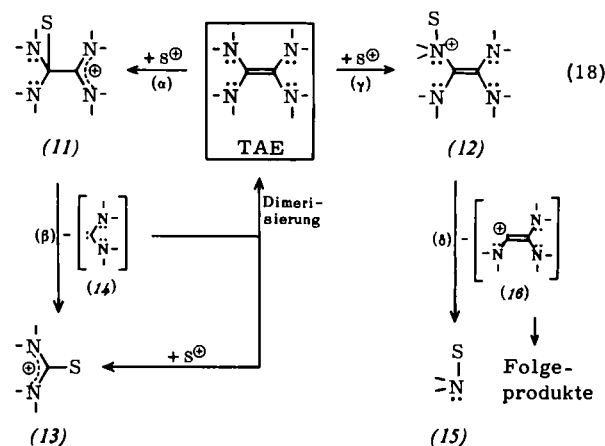
Alle Tetraaminoäthylene sind sauerstoffempfindlich. Die Oxidation verläuft aber bei den 1,1',3,3'-Tetraorganyl-2,2'-biimidazolidinylidenen (1) nur zu Harnstoffderivaten. (Entsprechend setzen sich Verbindungen des Typs (1) mit Schwefel (S₈) zu Thioharnstoffen um^[12, 59, 60].) Eine Chemolumineszenz wurde aber nur bei der Oxidation von 1,1',3,3'-Tetraalkyl-2,2'-biimidazolidinylidenen beobachtet (z.B. bei (1), R = C₂H₅; $\lambda_{\text{max}}^{\text{Cyclohexan}} = 506 \text{ nm}$ ^[12]).

Die große Sauerstoffempfindlichkeit von TDAE und anderen Tetraaminoäthylenen sowie deren Eigenschaft, in Anwesenheit von Sauerstoff zu chemolumineszieren, kann z.B. zur Entfernung von Spuren Sauerstoff^[14, 22], zum Nachweis von

Spuren Sauerstoff^[61], zur quantitativen Bestimmung von Sauerstoff (quantitative Ermittlung der entstehenden carbonylhaltigen Verbindungen)^[14, 22] oder zur Erzeugung von Licht^[61a] genutzt werden. Es wurde auch vorgeschlagen^[14, 22], TDAE als energiereichen Raketen-Treibstoff zu verwenden.

3.2. Säure-Base-Reaktionen

Tetrakis(dimethylamino)äthylen und andere Tetraaminoäthylene setzen sich – häufig schon bei Raumtemperatur – heftig mit Brønsted- oder Lewis-Säuren S um. Das System TAE bietet Säuren dabei entweder das π -Elektronenpaar der Kohlenstoffatome (α) oder die vier (ungebundenen) n-Elektronenpaare der Stickstoffatome (γ) als basische Zentren an [Reaktion (18)].



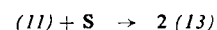
Zu diesem Typ sind formal auch die zu Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexen führenden Additionen von Acceptor-molekülen (π -Säuren) an das gesamte System von π - und n-Elektronen der Base TAE zu zählen (vgl. Abschnitt 3.1.3.). In der Bildung von Elektronen-Acceptor-Komplexen kommt die bekannte Tatsache zum Ausdruck, daß Oxidationen häufig nicht von Säure-Base-Reaktionen unterschieden werden können.

Die durch Säureaddition an das System TAE zunächst entstehenden Produkte (11) und (12) sind instabil und reagieren zu Folgeprodukten weiter. So führt der elektrophile Angriff von S in den meisten Fällen zu einer Spaltung der C=C- (β) bzw. C-N-Bindung (δ); unter den Produkten findet man Verbindungen des Typs (13) bzw. (15) (Formamidinium-Kationen bzw. Amine, wenn S = H⁺).

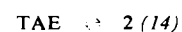
Nach einem Vorschlag von Lemal^[7, 17] wird dabei die C=C-Bindung auf dem Wege (18 α), (18 β) gespalten; das Zwischenprodukt (11) soll unter Abgabe eines Diaminocarbens (14) in die Verbindung (13) übergehen. (14) kann anschließend dimerisieren oder sich mit der Säure S ebenfalls zu (13) umsetzen. Ob dabei das Carben in Substanz entsteht oder ob es während des Schrittes β nur gemäß



oder



übertragen wird, ist noch nicht geklärt. Eindeutig konnte nur ausgeschlossen werden, daß die Doppelbindung im Zuge eines Gleichgewichts



[61] D. D. Coffman u. H. E. Winberg, US-Pat. 3239406 (8. März 1966), Du Pont; Chem. Abstr. 64, 16090h (1966).

[61a] E. T. Cline, US-Pat. 3236698 (16. März 1967), DuPont; Chem. Abstr. 67, 16684 (1967).

[55] Die Konfiguration von angeregtem TDAE*, die sicher von der Konfiguration des TDAE im Grundzustand abweicht (vgl. Abschnitt 4.3.) [49, 50], könnte im Komplex (10) oder einem Folgeprodukt (vgl. Schema 2) schon näherungsweise vorgebildet sein. Eine ähnliche Konfiguration von Reaktanden- und angeregtem Produkt-Molekül erhöht nach Chandross und Sonntag [56] die Wahrscheinlichkeit für Chemolumineszenz.

[56] E. A. Chandross u. F. I. Sonntag, J. Amer. chem. Soc. 88, 1089 (1966).

[57] H. E. Winberg, US-Pat. 3264221 (8. Juni 1966), Du Pont; Chem. Abstr. 65, 13000f (1966).

[57a] W. R. Carpenter u. E. M. Bens, US Clearing House Federat. Sci. Tech. Inform. AD 806625; Chem. Abstr. 68, 104362q (1968).

[58] Gibt man beispielsweise zu chemolumineszierendem, reinem TDAE 1–2 Mol-% (bezogen auf TDAE) Tetramethylharnstoff oder Oxalsäure-bis(dimethylamid), so wird die Chemolumineszenz vollständig unterbunden [50, 57]. Extrahiert man nun die Reaktionsmischung mit Wasser, welches mit TDAE nicht mischbar ist, aber Tetramethylharnstoff und Oxalsäure-bis(dimethylamid) löst, so tritt die Chemolumineszenz wieder auf.

[59] H.-W. Wanzlick, H. Ahrens, B. König u. M. Riccius, Angew. Chem. 75, 685 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 560 (1963).

[60] H.-W. Wanzlick u. B. König, Chem. Ber. 97, 3513 (1964).

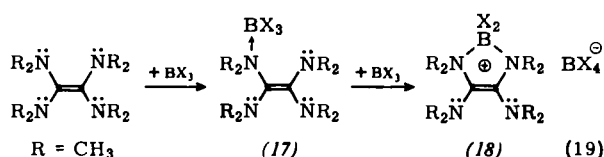
gespalten wird (vgl. Abschnitt 5.). Da das Ion (11) auch entsteht, wenn man an das Dikation TAE²⁺ die Base B⁻ anlagert, verwundert es nicht, daß TAE²⁺ von Basen in (13) und TAE (oder dessen Reaktionsprodukte mit Basen) übergeführt wird [vgl. Reaktion (8), dort (4) bzw. (6)].

Die Spaltung der C-N-Bindung wird wohl durch die Reaktionsfolge (18γ), (18δ) ausgelöst^[62], wobei sich das hypothetische Kation (16) – wie übrigens auch das Carben (14) – möglicherweise durch Mesomerie stabilisiert^[63]. Die weiteren Reaktionen des Kations (16) sind sehr komplex (vgl. Abschnitt 3.2.2.) und im einzelnen ungeklärt^[64].

Im folgenden sollen zunächst Reaktionen mit Säuren behandelt werden, die zu stabilen Additionsverbindungen führen. Anschließend werden Umsetzungen mit Säuren beschrieben, die unter Spaltung der C-N- oder C-C-Bindung des Tetraaminoäthylen-Systems verlaufen.

3.2.1. Addition von Säuren an Tetraaminoäthylene

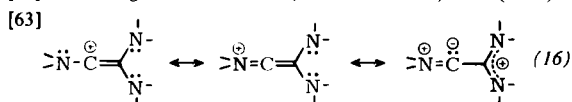
Während noch kein stabiles Additionsprodukt von Brønsted-Säuren (S⁺ + H⁺) an das System TAE dargestellt werden konnte^[66], lassen sich Addukte mit Lewis-Säuren in Substanzen fassen. So bilden Bortrifluorid sowie Diboran (S⁺ + BX₃; X = F, H) in der Mehrstufenreaktion (19) das Salz (18) mit einem nach spektroskopischen und chemischen Untersuchungen cyclischen Kation^[62].



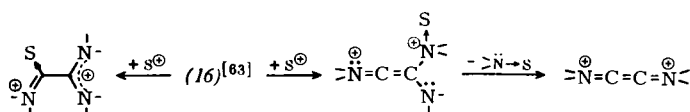
Das Kation in (18) (X = F), welches von Phenylmagnesiumbromid nicht unter Substitution der Fluoratome angegriffen wird, zeichnet sich zum Unterschied von TDAE durch große thermische Stabilität sowie Beständigkeit gegen Solvolyse und Oxidation aus; die Abspaltung von Dimethylamino-Gruppen gelingt erst mit konzentrierter Salzsäure, die Oxidation mit KMnO₄^[67].

Der angegebene Bildungsweg der Verbindung (18) über die Zwischenstufe (17) offenbart sich in der Reaktion von TDAE mit Zinkchlorid (S = ZnCl₂), da in diesem Falle die Umsetzung beim primären Anla-

[62] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Chem. Ber. 96, 3000 (1966).



[64] Man könnte annehmen, daß die Folgereaktionen durch Säureaddition an ein Kohlenstoff- oder Stickstoffatom von (16) eingeleitet werden (vgl. Abschnitt 3.2.2. und [63, 65]):



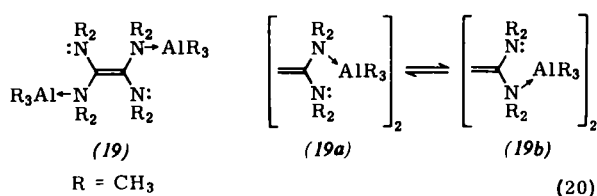
[65] H. G. Viehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967).

[66] (11) und (12) zerfallen offenbar – wenn S = H⁺ in Reaktion (18) – rasch unter Spaltung der C-C- bzw. C-N-Bindung (vgl. Abschnitte 3.2.2. und 3.2.3.).

[67] N. Wiberg u. J. W. Buchler, J. Amer. chem. Soc. 85, 243 (1963).

gerungsprodukt TDAE·ZnCl₂ stehen bleibt. Die Labilität von TDAE·ZnCl₂ (leuchtet an der Luft, bei vorsichtiger Autoxidation entstehen ZnO und [TDAE]Cl₂) sowie die sehr starke Doppelbindungs-Valenzschwingung^[68] sprechen bei diesem Addukt gegen die Struktur (18) mit ZnCl₂ statt BX₃^[38].

Auch Trimethylaluminium [S = Al(CH₃)₃], das sich zum Unterschied von Trimethylboran^[62] mit TDAE bei Raumtemperatur umsetzt, bildet ein 2:1-Addukt mit TDAE^[69]. Es entsteht jedoch kein Aluminium-Analogon des Salzes (18), X = CH₃, wie schon aus dem vergleichsweise zu (18) [Fp = 200 °C (Zers.)] niedrigen Sublimationspunkt von TDAE·[Al(CH₃)₃]₂ (60 °C/0,05 Torr) hervorgeht. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man neben zwei flächengleichen Protonensignalen für die stickstoffgebundenen nur ein Signal



für die Protonen der aluminiumgebundenen Methylgruppen. Daraus läßt sich die Struktur (19) mit zwei gleichartig an TDAE gebundenen Molekülen Al(CH₃)₃ ableiten. Überraschenderweise verschmelzen die beiden Protonensignale der stickstoffgebundenen Methylgruppen, wenn man die Aufnahmetemperatur von +3 auf etwa 50 °C steigert. Dieser Effekt wird von Mole^[70] mit einem raschen Wechsel der Koordination des Aluminiums von einem zum anderen Stickstoffatom gemäß Reaktion (20) erklärt; bei 50 °C soll die Lebensdauer von (19a) oder (19b) bereits klein gegen die „Belichtungszeiten“ des NMR-Spektrometers sein^[71].

Außer 1:1- und 2:1-Additionsverbindungen von Lewis-Säuren an TDAE existieren offenbar noch 4:1-Addukte, wie der von Muetterties^[73] beschriebene, aber nicht näher untersuchte Komplex TDAE [TiF₄]₄ lehrt.

Zum Unterschied von Säureaddukten an Stickstoffatome konnten noch keine Säureaddukte an Kohlenstoffatome des Systems TAE dargestellt werden, obwohl gerade den letztgenannten Additionsverbindungen eine gewisse Stabilität zukommen sollte, da die nach der Säureaddition auf dem System TAE lastende positive Ladung durch Mesomerie stabilisiert werden kann [vgl. (11)]^[74].

[68] Dies spricht für asymmetrisch substituiertes TDAE; die Bande ν(C=C) erscheint erwartungsgemäß bei TDAE sowie (18) nicht bzw. nur schwach.

[69] N. R. Fetter u. D. W. Moore, Canad. J. Chem. 42, 885 (1964).

[70] T. Mole, Chem. and Ind. 1964, 281.

[71] Über einen ähnlichen Fall einer Komplexverbindung mit oszillierender, koordinativer Bindung berichteten kürzlich Schmidbaur und Wolfsberger^[72].

[72] H. Schmidbaur u. W. Wolfsberger, Angew. Chem. 79, 411 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 448 (1967).

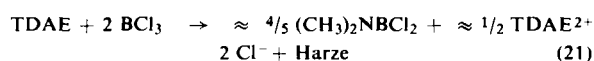
[73] E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. 82, 1082 (1960).

[74] Bei 1,2-Diaminoäthylen-1,2-dithiolen sind demgegenüber Säureaddukte an eines der Äthylenkohlenstoffatome bekannt^[75].

[75] J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilaule, R. Baralle u. C. Gaurat, Bull. Soc. chim. France 1964, 2857.

3.2.2. Spaltung der C–N-Bindung der Tetraaminoäthylene mit Säuren

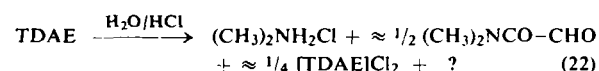
In vielen Fällen sind die Additionsverbindungen der Säuren an das System TAE nicht stabil. So bildet TDAE mit der Lewis-Säure Bortrichlorid ($S \rightarrow BCl_3$) zunächst ein instabiles Addukt^[62]. Dieses zerfällt aber – anders als das Borfluorid-Addukt (17) – rasch unter Bildung von Dimethylaminobordichlorid gemäß der Summengleichung



Auch Trimethylboran [$S \rightarrow B(CH_3)_3$] reagiert bei 150 °C langsam mit TDAE unter Spaltung von C–N-Bindungen zu $(CH_3)_2N-B(CH_3)_2$. Offensichtlich wird die Zersetzung in beiden Fällen durch die Reaktion (18γ), (18δ) eingeleitet. Bemerkenswert ist weiterhin die Umsetzung von TDAE mit Methyljodid, welche zu $(CH_3)_4NJ$, $[TDAE]J_2$ und $[(CH_3)_3N-CH_2-CON-(CH_3)_2]J$ führt^[76].

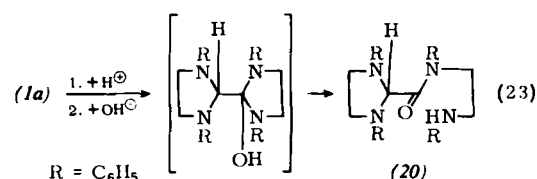
Ungeklärt ist noch die Bildung des Dikations $TDAE^{2+}$ bei der Umsetzung von TDAE mit BCl_3 (bis zu 50 % Ausbeute) und mit CH_3J . Auch bei der Reaktion von TDAE mit BF_3 oder $ZnCl_2$ [nicht dagegen BH_3 oder $B(CH_3)_3$] entstehen bis zu 13 % (bezogen auf eingesetztes TDAE) $TDAE^{2+}$ -Salze. Ebenfalls zu Dikationen führt die Umsetzung von Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden (1a) mit BF_3 ^[34].

Wohl entsprechend der Reaktionsfolge (18γ), (18δ) bildet sich aus TDAE und der Brønsted-Säure Chlorwasserstoff ($S^+ \rightarrow H^+$) Dimethylamin neben Glyoxylsäure-dimethylamid und $[TDAE]Cl_2$ ^[77].



Glyoxylsäure-dimethylamid kann man dabei als Hydrolyseprodukt des Kations (16) auffassen. Der Mechanismus der Oxidation bleibt auch hier in Dunkel gehüllt^[78].

Wenig acide Brønsted-Säuren (H_2O , ROH) wirken auf TDAE erst um 160 °C ein (s. unten). Die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich offensichtlich stark mit abnehmender Acidität der eingesetzten Säure. (1a) reagiert demgegenüber noch mit konzentrierter Natronlauge unter Spaltung einer C–N-Bindung gemäß Reaktion (23). Die Bildung von (20) soll nach Lemal^[7] durch Protonenaddition an ein Äthylenkohlenstoffatom von (1a) eingeleitet werden.



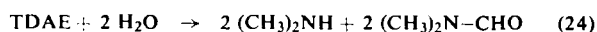
3.2.3. Spaltung der C=C-Bindung der Tetraaminoäthylene mit Säuren

Tetrakis(dimethylamino)äthylen setzt sich mit Wasser bei 160 °C quantitativ zu Dimethylamin und Dimethylformamid um^[77]. Weitere Spaltungsreaktionen der

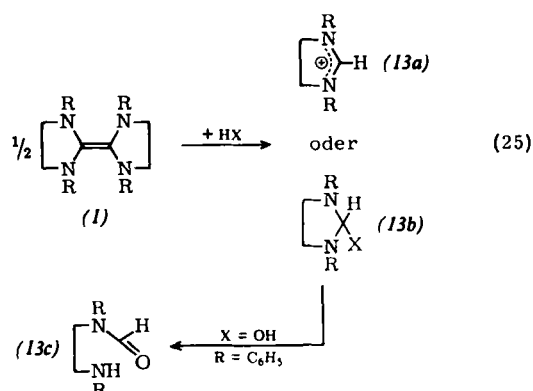
[76] W. H. Urry, unveröffentlicht.

[77] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Z. Naturforsch. 19b, 9 (1964).

C–C-Bindung von TDAE mit Säuren sind nicht bekannt^[79].



1,1',3,3'-Tetraorganyl-2,2'-biimidazolidinylidene (1) reagieren dagegen mit Säuren bevorzugt unter Spaltung der C=C-Bindung. Offensichtlich greifen also Säuren bei TDAE bevorzugt an den Stickstoffatomen, bei (1) bevorzugt an den Äthylen-Kohlenstoffatomen an. So führen Umsetzungen von (1) mit Brønsted-Säuren – wenn man von der Reaktion (23) absieht – wohl auf dem Weg (18α), (18β) zu den Verbindungen (13a), (13b) oder (13c).



Beispielsweise wird (1a) von Salzsäure ($HX = HCl$) in (13a) (mit der Formamidium-Gruppierung), von Methanol ($HX = HOCH_3$) oder CH-aciden Verbindungen ($HX = HC\equiv$) in (13b) (Aminal) übergeführt^[6,80–82]. Mit wäßrigem Pyridin ($HX = HOH$) entsteht gemäß Reaktion (25) unter Spaltung sowohl der C=C- als auch der C–N-Bindung die N-Formyl-Verbindung (13c)^[6]. Es sei besonders auf die Reaktion von TDAE und (1a) mit Wasser hingewiesen, deren Richtung entscheidend vom pH abzuhängen scheint (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6. Reaktion von Tetraaminoäthylenen mit Wasser unter Erhaltung (Er) oder Spaltung (Sp) der zentralen C–C-Bindung (in Klammern: Reaktionsgleichungen).

| Milieu | TDAE | (1a) |
|-----------|----------------|---------|
| sauer | Er (22) | Sp (25) |
| neutral | Sp (24) | Sp (25) |
| alkalisch | keine Reaktion | Er (23) |

Auch Lewis-Säuren setzen sich leicht mit Verbindungen des Typs (1) gemäß der Reaktionsfolge (18α), (18β) um. So lassen sich Carbonyl- und Thiocarbonyl-Funktionen mit (1) unter Spaltung der neutralen C=C-Bindung zur Reaktion bringen^[6,52,81,83]. Auch elektrophile Diazoverbindungen und Azide reagieren

[78] Ausgeschlossen wurde, daß die Oxidation durch Sauerstoff oder durch Protonen erfolgt (es entsteht kein H_2). Unter Umständen übernimmt das Kation (16) oder ein Folgeprodukt von (16) (Dikation?, vgl. [64]) die Elektronen von TDAE.

[79] Mit CH_3OH soll TDAE unter Bildung von $[(CH_3)_2N]_2CH(OCH_3)$ reagieren. H. E. Winberg, unveröffentlicht.

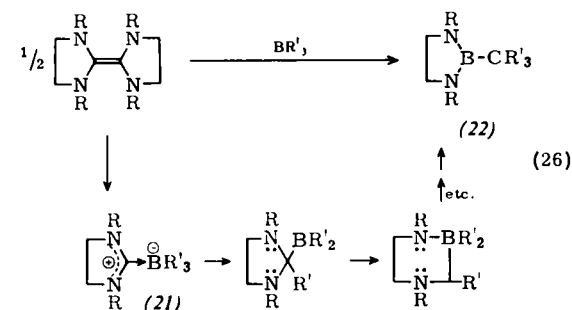
[80] H.-W. Wanzlick u. H. Ahrens, a) Chem. Ber. 99, 1580 (1966); b) Liebigs Ann. Chem. 693, 176 (1966).

[81] H.-W. Wanzlick u. J.-J. Kleiner, Chem. Ber. 96, 3024 (1963).

[82] H.-W. Wanzlick u. H. Ahrens, Chem. Ber. 97, 2447 (1964).

[83] H. E. Winberg u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 87, 2776 (1965).

mit (1) [53, 83–85]. Einen interessanten Verlauf nimmt schließlich die Reaktion von (1a) mit Trialkylboranen [86]. Der gemäß Reaktion (26) zunächst zu erwartende Trialkylboran-carben-Komplex (21) lagert sich offenbar in einer Mehrstufenreaktion in die Verbindung (22) um.



R = C₆H₅; R' = CH₃, n-C₄H₉, CH₂-C₆H₅

Auch in der Reaktion mit Trialkylboranen zeigt sich demnach das unterschiedliche Verhalten von TDAE und Verbindungen des Typs (1) gegen Säuren: TDAE reagiert mit BR₃ unter Spaltung von C–N-Bindungen (vgl. Abschnitt 3.2.2.).

Eine ausführliche Behandlung der unter C=C-Bindungsspaltung verlaufenden Reaktionen findet sich bei [81].

4. Zur Struktur von Tetraaminoäthylenen

Unsere Kenntnisse über die Struktur von Tetraaminoäthylenen im ungeladenen, geladenen oder angeregten Zustand sind noch recht spärlich. Eingehender wurde nur Tetrakis(dimethylamino)äthylen untersucht.

Die vorangehenden Untersuchungen weisen TDAE als starken Elektronendonator aus. Dies zeigt auch eine einfache HMO-Berechnung [34], deren Ergebnisse in Abbildung 1 sowie in Tabelle 7 zusammengefaßt sind und die im folgenden gemeinsam mit experimentellen Daten diskutiert werden.

4.1. Elektronendonorstärke von Tetraaminoäthylenen

In Abbildung 1 ist die Abhängigkeit der Energie der 6 π -Molekülorbitale des Systems $(\ddot{\text{N}})_2\text{C}=\text{C}(\ddot{\text{N}})_2$ vom Parameter h dargestellt (durch h wird gemäß $\alpha_{\text{N}} = \alpha + h\beta$ die unterschiedliche Ionisationsenergie von Kohlenstoff ($\alpha_{\text{C}} = \alpha$) und Stickstoff (α_{N}) berücksichtigt). Für den in [87] empfohlenen Wert $h = 1,5$ ergeben sich dann die sechs Energieniveaus (dicke waagerechte Balken) $E = \alpha + m\beta$ ($m = 2,69, 2,14, 1,50, 1,50, -0,19, -1,64$). Wie erwartet besetzen zwei Elektronen ein energiereiches, antibindendes Molekülorbital (b_{1u}): Sie können dem System TAE aus diesem Grunde leicht entzogen werden. So ist die Ionisationsenergie von TDAE ($< 6,5$ eV) [38] bedeutend kleiner

als die von Äthylen (10,5 eV). Auch das Oxidationspotential (Tabelle 7) veranschaulicht quantitativ den Elektronendonorcharakter von TDAE.

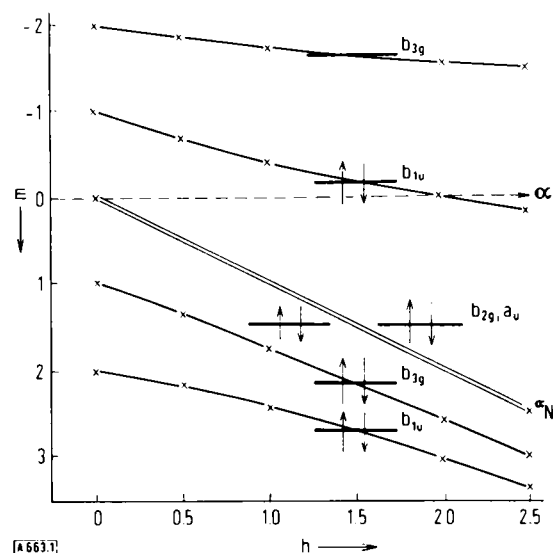
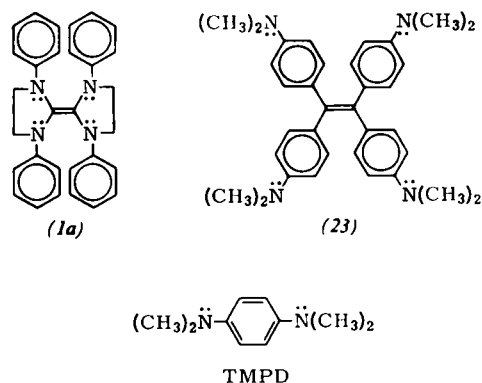


Abb. 1. π -Energieniveau-Schema des Tetraaminoäthylen-Systems. Ordinate in β -Einheiten.

Anhand des HMO-Schemas läßt sich weiterhin der Elektronendonator TDAE mit anderen, ähnlich gebauten Donoren vergleichen: Mit zunehmender Größe eines Kohlenstoff- π -Systems wird das erste antibindende Orbital energieärmer. Es wären also für Verbindungen, die sich von TDAE durch Einfügen organisch konjugierter Systeme anstelle der Methylgruppen [wie (1)], der C–N-Bindung [wie (23)] oder der C=C-Bindung [wie Tetramethylphenylendiamin (TMPD)] ableiten, kleinere Donorstärken zu erwarten.



In der Tat kann das Monojodid von (1a) schon mit Silber reduziert werden [16] (für TDAE benötigt man Zn); das Halbstufenpotential von (1a) beträgt nur $-0,3$ V [27] (TDAE: $-0,75$ V). Bei (23) ist die Oxidation mit Jod so leicht reversibel, daß das Dijodid in Lösungsmitteln geringer Dielektrizitätskonstante unter Bildung von elementarem Jod schon mit einfach geladenem und ungeladenem (23) im Gleichgewicht steht [88, 89]; (23) weist bereits einen gewissen Accep-

[84] H. Reimlinger, Chem. Ber. 97, 3503 (1964).

[85] H. Quast u. S. Hünig, Chem. Ber. 99, 2017 (1966).

[86] G. Hesse u. A. Haag, Tetrahedron Letters 1965, 1123.

[87] A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory. Wiley, New York 1961.

[88] D. H. Anderson, R. M. Eloffson, H. S. Gutowsky, S. Levine u. R. B. Sandin, J. Amer. chem. Soc. 83, 3157 (1961).

[89] R. M. Eloffson, D. H. Anderson, H. S. Gutowsky, R. B. Sandin u. K. F. Schulz, J. Amer. chem. Soc. 85, 2622 (1963).

torcharakter auf und addiert in Äther zwei Atome Natrium^[90] (TDAE reagiert nicht mit Lithium in Diäthylamin^[38]). Auch für das Mono(tetracyanäthyliden) von Tetramethylphenylendiamin, $\text{TMPD}^+ \text{TCNE}^-$, wurden selbst in verdünnten Lösungen reversible Elektronenübergänge ($\rightarrow \text{TMPD} + \text{TCNE}$) beobachtet^[23, 91]. Das Ionisationspotential von TMPD beträgt 6,6 V^[92].

System $(\text{C}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NC}_2)_2$ in einer Ebene liegt. Nun zeigt das Schwingungsspektrum im C=C-Bindungsbe-
reich keine IR-Absorption^[9]; eine intensive $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingungsbande (1630 cm^{-1}) erscheint dagegen im Raman-Spektrum^[50]. Dieser Befund spricht für einen zentrosymmetrischen Aufbau des Moleküls TDAE. Eine Folge hiervon muß aber nicht unbedingt Planarität des TDAE-Gerüsts sein; ebenso könnten die Di-

Tabelle 7. Gefundene und berechnete physikalische Daten für Tetrakis(dimethylamino)äthylen.

| | TDAE | (\rightarrow) | TDAE ⁺ | (\rightarrow) | TDAE ²⁺ |
|-----------------------------------|---|-------------------|--------------------|-------------------|------------------------------|
| Ionisationsenergie (eV) | gef. [a] ber. [b] | < 6,5 5,7 | | | |
| Oxidationspotential (V) | gef. [27] ber. [c] | -0,75 -0,44 | | -0,61 | |
| UV-Absorption (nm) (in Lösung) | gef. 221 [46] 270 ber. [d] 330 ber. [f] 24 | | 385 [27] [e] 47 | | 205 [26] 273 284 69 |
| Resonanzenergie (kcal/mol) | gef. [g] NC 1,13 CC 1,94 | | | | 1,89 1,43 |
| Bindungsgrad | ber. NC 1,265 CC 1,818 | | 1,439 1,526 | | 1,613 1,233 |
| Ladungsdichte (π -System) | ber. N +0,081 C -0,164 | | +0,184 +0,128 | | +0,288 +0,421 |

[a] Massenspektroskopisch [34].

[b] Ionisationspotential $\text{IP} = 4,0 \text{ m} + 6,5 \text{ eV}$ [87].

[c] Oxidationspotential $\epsilon_0 = 2,05 \text{ m} - 0,05 \text{ V}$ [87].

[d] $\beta = 60 \text{ kcal/mol} = 2,61 \text{ eV/Molekül}$ [87].

[e] Für das Radikalkation von (I) beträgt $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 517 \text{ nm}$ [10].

[f] $\beta = 19 \text{ kcal/mol}$ [87].

[g] Schwingungsspektrum (cm^{-1}): $\nu_{\text{CC}}(\text{A}_g)$ $\nu_{\text{CN}_2}(\text{A}_g/\text{B}_{2u})$ $\nu_{\text{CN}_2}(\text{B}_{1g}, \text{B}_{3u})$

| | | | |
|--------------------|------|-----------|-----------|
| TDAE | 1630 | ?/1095 | ?/1337 |
| TDAE ²⁺ | 1109 | 1541/1456 | 1671/1672 |

Aus den Schwingungsbanden wurden folgende Kraftkonstanten berechnet [34]:

TDAE: $f_{\text{CN}} = 5,80$; $f_{\text{CC}} = 9,4 \text{ mdyn/\AA}$; TDAE²⁺: $f_{\text{CN}} = 9,71$; $f_{\text{CC}} = 6,85 \text{ mdyn/\AA}$.

Bei diesen Betrachtungen ist allerdings zu berücksichtigen, daß nicht nur konjugative, sondern auch induktive, sterische oder ringspannungsbedingte Einflüsse die Lage des oberen b_{1u} -Energieniveaus verändern, da sie die Größe des Parameters h mitbestimmen. So muß entsprechend Abbildung 1 die Donorstärke zu- bzw. abnehmen, wenn man die Dimethylaminogruppen des TDAE durch elektroposivere bzw. elektronegativere Aminogruppen ersetzt. Da die Methoxygruppen weniger elektronegativer als die Dimethylaminogruppen sind, sollte Tetramethoxyäthylen ein schwächerer Donor als TDAE sein. Sterische Effekte und Ringspannung bestimmen sicher wesentlich die Eigenschaften der Verbindung (Ia)^[93].

4.2. Bindungsverhältnisse im System TAEⁿ⁺ ($n = 0, 1, 2$)

Die Resonanzenergie des Systems TAEⁿ⁺ nimmt mit wachsendem n zu (vgl. Tabelle 7). Bereits ungeladenem TDAE kommt die beachtliche Mesomerieenergie von 24 kcal/mol zu, wenn das gesamte

methylaminogruppen rasch um die C-N-Bindung rotieren (s. unten und^[43a]). Das Schwingungsspektrum bestätigt ebenfalls zentrosymmetrischen Aufbau für TDAE²⁺ [34].

In der Reihenfolge TDAE, TDAE⁺, TDAE²⁺ nimmt nach der HMO-Berechnung der Bindungsgrad der C=C-Bindung ab, der Bindungsgrad der C-N-Bindung zu (Tabelle 7). Die Änderung des C-N(CH₃)₂-Bindungsgrades läßt sich anhand des ¹H-NMR-Spektrums nachweisen: Während TDAE nur ein scharfes Protonensignal bei $\delta = -2,55 \text{ ppm}$ [*]^[50] ($-2,32 \text{ ppm}$ [*]^[19]) liefert, findet man im Spektrum von TDAE²⁺ zwei Signale gleicher Intensität ($\delta = -2,90, -3,18 \text{ ppm}$ [*], Acetonitril)^[26]. Offensichtlich können die Dimethylaminogruppen im TDAE noch um die C-N-Bindung rotieren^[94], während sie im TDAE²⁺ wegen des hohen C-N-Bindungsgrades räumlich fixiert sind. ESR-spektroskopische Untersuchungen sprechen auch bei TDAE⁺ für räumlich fixierte, in der N₂C-Ebene des Kations liegende Dimethylamino-

[*] TMS als interner Standard.

[**] TMS als externer Standard.

[94] Die Energieschwellen für die Rotation der Dimethylaminogruppen um die C-N-Bindung dürften nicht sehr hoch sein, denn dem Verlust an Resonanzenergie (maximal 24 kcal/mol, siehe oben) beim Herausdrehen der Dimethylaminogruppen aus der $(\text{C}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NC}_2)_2$ -Ebene steht der Gewinn an Energie durch Abnahme der sterischen Hinderung (Pressung der CH₃-Wirkungsradien) entgegen (vgl. hierzu [43a]).

[90] W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 40 (1928).

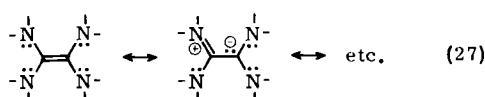
[91] Das optische Spektrum von [TMPD][TCNE]-Lösungen verändert sich zum Unterschied vom Spektrum von TDAE-[TCNE]₂-Lösungen mit der Zeit, da das gemäß [TMPD][TCNE] \rightleftharpoons TMPD + TCNE gebildete TCNE durch Nebenreaktionen verbraucht wird.

[92] G. Briegleb u. J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 6 (1959).

[93] Ein Kalottenmodell von (Ia) zeigt, daß sich die Phenylgruppen sterisch stark behindern.

gruppen; das Spektrum zeigt nämlich zwei Sorten von Wasserstoffatomen in gleicher Menge (Kopplungskonstanten: $a_N = 4,85 \pm 0,01$, $a_{H(1)} = 3,28 \pm 0,01$, $a_{H(2)} = 2,84 \pm 0,01$ G)^[27]. Während nach den Ergebnissen der ESR-spektroskopischen Untersuchungen an TDAE⁺ die beiden N₂C-Hälften von TDAE⁺ in einer Ebene liegen^[27], läßt sich durch das NMR- und Schwingungsspektrum von TDAE²⁺ eine Verdrillung der N₂C-Hälften um die zentrale C–C-Bindung nicht ausschließen^[26]. Das ESR-Spektrum der Verbindung (1) zeigt keine Feinstruktur (ein Signal, Linienbreite 5,4 G)^[16].

Der experimentell aus den Schwingungsspektren bestimmte Bindungsgrad der CN- und CC-Bindung (Tabelle 7) steht qualitativ in Übereinstimmung mit den aus der HMO-Rechnung folgenden "mobile bond orders". Es ist aus der Tabelle zu ersehen, daß die TDAE-Doppelbindung nicht ganz den Bindungsgrad 2 erreicht, wogegen die C–N-Bindungen zusätzlich Doppelbindungsanteile haben. Die freien N-Elektronenpaare gehören also zum π -System von TDAE:



Dementsprechend trägt auch der Stickstoff positive, der Kohlenstoff negative Ladungsanteile des π -Systems (Tabelle 7). Allerdings wird die "mobile bond order" der CN-Bindung und damit die positive Ladung des Stickstoffs kleiner als berechnet sein, da in der HMO-Berechnung eine die π -Wechselwirkung schwächende Rotation der Dimethylgruppen um die C–N-Bindung nicht berücksichtigt wurde. Da der elektronenegative Stickstoff überdies Elektronen über das σ -Bindungssystem an sich zieht, sind die Stickstoffatome in TDAE nach wie vor als negative Zentren des Moleküls zu betrachten. Die Richtigkeit dieser Vorstellung folgt experimentell auch aus der Reaktion von TDAE mit Säuren (vgl. Abschnitte 3.2.1. und 3.2.2.). Offenbar liegen aber die Verhältnisse bei den Äthylenen des Typs (1) – wohl bedingt durch die Ringspannung und die Unmöglichkeit der Rotation des Stickstoffs um die C–N-Bindung – etwas anders (vgl. Abschnitt 3.2.3.).

4.3. Elektronenspektren des Systems TAEⁿ⁺ (n = 0, 1, 2)

Die Lagen der UV-Absorptionsmaxima sind Tabelle 7 zu entnehmen. Im UV-Spektrum von TDAE wurden zwei Banden gefunden: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Gas}} = 265, 350$ nm (Schulter)^[50] ($\lambda_{\text{max}}^{\text{n-Decan}} = 221, 270$ nm^[46]). TDAE*, Lebensdauer $1,9 \times 10^{-8}$ sec, fluoresziert blaugrün. Die Lage der Emissionsbande ist Lösungsmittelabhängig: $\lambda_{\text{max}}^{\text{n-Decan}} = 485$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{ohne Lsm.}} = 505$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}} = 550$ nm^[49]. Die Konfiguration von TDAE* ist unbekannt. (Die Absorptionsbande weist keine Feinstruktur auf.) Es wird aber angenommen, daß in TDAE* kein planares N₂CCN₂-Gerüst vorliegt, sondern daß die beiden N₂C-Hälften senkrecht aufeinander stehen^[49]. Dies folgt insbesondere aus der großen Frequenzverschiebung von Absorptions- und Emissionsbande (485–270 = 215 nm^[95]). Im Falle von [(C₆H₅)(CH₃)N]₄C₂ sind die Lagen von Absorptions- und Emissionsbande fast identisch^[96].

[95] $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1630 \text{ cm}^{-1}$.

[96] C. A. Heller, unveröffentlicht.

Dem HMO-Schema (Abb. 1) zufolge sollten die Übergänge $b_{1u} \rightarrow b_{3g}$ bzw. $b_{2g} \rightarrow b_{1u}$ im Falle von TDAE bzw. TDAE²⁺ zu Adsorptionen in vergleichbaren Lagen führen, was experimentell qualitativ bestätigt wird [$\lambda(\text{TDAE}) = 221, 270$; $\lambda(\text{TDAE}^{2+}) = 205, 273$ nm]. Angesichts der „rohen Berechnung“ kann natürlich nur eine sehr mäßige Übereinstimmung von berechneten und experimentell bestimmten UV-Daten erwartet werden.

Aufgrund der in Abschnitt 4.1.–4.3. geschilderten Verhältnisse liegen somit im ungeladenen, geladenen und angeregten TDAE wahrscheinlich die in Abbildung 2 angedeuteten Strukturen vor.

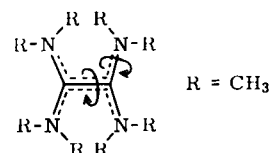
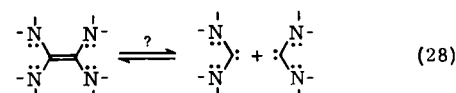


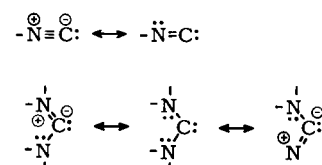
Abb. 2. Wahrscheinliche Strukturen. TDAE: Rotation der R₂N-Gruppen; TDAE⁺: völlig planares Gerüst; TDAE²⁺: N₂C-Hälften unter Umständen etwas gegeneinander verdrillt; TDAE*: N₂C-Hälften um 90° gegeneinander verdrillt.

5. Zur Frage eines Gleichgewichtes TAE \rightleftharpoons 2 Carben

Steht das System TAE im Gleichgewicht mit zwei Diaminocarben-Hälften [Reaktion (28)]? Mit der Beantwortung dieser Frage beschäftigten sich in den vergangenen Jahren mehrere Arbeitskreise. Die Existenz



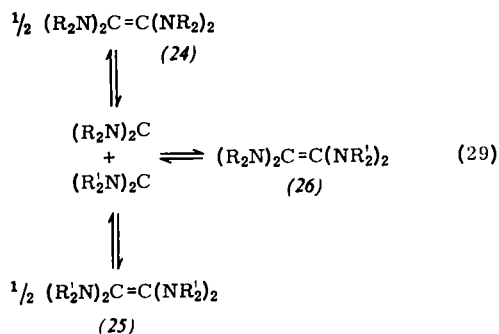
von Kohlenoxid sowie auch von Isocyaniden – beides chemische Verwandte des Diaminocarbens – deren Stabilität man vereinfachend durch Resonanzstrukturen zu erklären pflegt, darf als eine gewisse Berechtigung für die gestellte Frage angesehen werden. Ersetzt man nämlich formal bei den Isocyaniden den doppelt gebundenen Iminorest durch zwei einfach gebundene Aminogruppen, so gelangt man zum fraglichen Carben, welches sogar stabiler als die durch zwei Grenzstrukturen charakterisierbaren Isocyanide sein sollte, da es durch drei Grenzstrukturen beschrieben werden kann:



Doch schon die Existenz von Tetraaminoäthylenen zum Unterschied von Diisocyaniden $\text{RN}=\text{C}=\text{C}=\text{NR}$ lehrt, daß derart einfache Überlegungen nicht ausreichen. Einige Untersuchungen ergaben entgegen früheren Annahmen^[6] überdies, daß selbst Spuren des Diaminocarbens im Gleichgewicht mit TAE auszuschließen sind.

Gegen eine Dissoziation von TDAE in Bis(dimethylamino)-carben sprechen das Massenspektrum^[38], das ¹H-NMR-Spektrum^[9] sowie chemische Untersuchungen, die zum Ziel

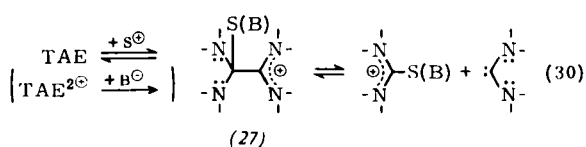
hatten, das Carben mit Acceptoren wie Oxidationsmitteln oder Säuren^[62, 77] aus dem Gleichgewicht mit TDAE abzufangen. Beim Vorliegen von Spuren Carben im Gleichgewicht mit einem Tetraaminoäthylen sollte ferner bei der Reaktion zweier symmetrisch substituierter Äthylene (24) und (25) u. a. ein unsymmetrisch substituiertes Tetraaminoäthylen (26) entstehen.



Selbst nach einstündiger Umsetzung von TDAE und (1a) bei 175 °C konnte kein Kreuzungsprodukt nachgewiesen werden^[12]. Auch Kreuzungsversuche von (1a) mit 1,1',3,3'-Tetra-*p*-tolyl-^[97] sowie von 1,1',3,3'-Tetraäthyl- mit 1,1',3,3'-Tetrabutyl-2,2'-biimidazolidinyliden^[12] scheiterten.

Eine Antwort auf die Frage nach dem Zerfall von TAE in Carbene läßt sich mit einer einfachen HMO-Betrachtung abschätzen^[34]: Die Resonanzenergie von zwei Molekülen $[(CH_3)_2N]_2C$ übertrifft jene von TDAE um etwa 40 kcal/mol, wenn man näherungsweise das Coulomb-Integral des Carben- dem des Äthylenkohlenstoffs gleichsetzt. Entsprechend läßt sich mit einer einfachen HMO-Rechnung zeigen, daß die Resonanzenergie von zwei Molekülen CF_2 jene von $F_2C=CF_2$ um etwa 10 kcal/mol übertrifft. Die Spaltung von TDAE in Carbene erfolgt somit um etwa 30 kcal/mol leichter als die entsprechende Spaltung von Tetrafluoräthylen, wenn man näherungsweise annimmt, daß die mit der Spaltung verbundene Energieänderungen im σ -Bindungsbereich bei C_2F_4 und TDAE gleichartig sind. Da die Dissoziation von C_2F_4 70 kcal/mol erfordert^[98], ist die Spaltung von TDAE in zwei Carbene demnach mit etwa 40 kcal/mol endotherm.

Die Bildung von Carbenen bei der Reaktion von TAE mit Säuren S^+ (Abschnitt 3.2.3.) oder von TAE^{2+} mit Basen B^- (Abschnitt 3.1.1.) gemäß Reaktion (30) sollte demgegenüber energetisch möglich sein, da pro gesplattene CC-Bindung eine neue CS(B)-Bindung entsteht^[99].



Auch die Bildung von TAE aus Aminen $(R_2N)_2CHX$ [vgl. Reaktion (2)] könnte gemäß



über ein Carben führen, das dann weiter unter Umkehrung der Reaktion (30) oder unter Dimerisierung zu TAE reagieren könnte^[100].

Ob allerdings Carbene bei den Reaktionen (30) und (31) in Substanz entstehen oder nur im Reaktionsknäuel „übertra-

[97] D. M. Lemal, R. A. Lovald u. K. I. Kawano, J. Amer. chem. Soc. 86, 2518 (1964).

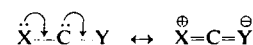
[98] J. P. Simons, Nature (London) 205, 1308 (1965).

[99] Vgl. hierzu auch [85].

[100] Vgl. hierzu N. Wiberg u. J. W. Buchler, Z. Naturforsch. 19b, 953 (1964).

gen“ werden, muß noch eingehend untersucht werden. Gegen die Bildung von freiem Carben bei der Reaktion von TAE^{2+} mit starker Lauge spricht der vergebliche Versuch, das Gemisch der Dibromide von TDAE und Tetramorpholinoäthylen unter Einwirkung von Natronlauge in ein Kreuzungsreaktionsprodukt, 1,1-Bis(dimethylamino)-2,2-dimorpholinoäthylen, überzuführen [vgl. Reaktion (8)]^[101].

Diaminocarbene werden zwar beachtlich durch Mesomerie stabilisiert (berechnete Resonanzenergie für $[(CH_3)_2N]_2C$: ≈ 30 kcal/mol), für eine Spaltung von TAE in zwei Carbene genügt sie aber nicht. Beständige Carbene entstehen offenbar erst, wenn sowohl die Elektronenlücke als auch das freie Elektronenpaar des Carbenkohlenstoffs chemisch beansprucht werden^[102]:



Ob allerdings Verbindungen dieses Typs (z. B. $R_2N^+-C=BR_2$, $R_3P=C-PR_3$, $R_2C=C-CR_2$) noch zu den Carbenen zu zählen sind, sei dahingestellt^[103].

6. Ausblick

Tetraaminoäthylene sind noch recht jung. Brachten schon die vergangenen sechs Jahre manches für die Äthylenchemie überraschende Ergebnis, so darf man bei diesen reaktionsfreudigen Verbindungen noch Ungewöhnliches für die Zukunft erwarten. Abgesehen vom praktischen Interesse, das den Tetraaminoäthylenen heute schon entgegengebracht werden muß – man denke etwa an den qualitativen und quantitativen Nachweis von Sauerstoff sowie von Elektronenacceptoren mit TDAE, an die Stromerzeugung mit TDAE usw. –, dürfte wohl eine eingehende Erforschung des Elektronenaufbaus von TAE, TAE^+ , TAE^{2+} , TAE^* sowie Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexen von Tetraaminoäthylenen von großem Nutzen für die Theorie der π -Systeme sein. Die TAE-Chemie ist aber nur ein Teilgebiet der Chemie von Peramino-Kohlenstoffverbindungen. Man darf hier mit Spannung auf die Darstellung oder Untersuchung von Verbindungen wie $(R_2N)_2C$, $(R_2N)_4C$ ^[105], $(R_2N)_3C-C(NR_2)_3$ und $(R_2N)C\equiv C(NR_2)$ ^[65] warten.

Für wertvollen Erfahrungsaustausch und für die Überlassung noch unpublizierter Ergebnisse bin ich A. N. Flechter, C. A. Heller, D. M. Lemal und H. E. Winberg zu großem Dank verpflichtet. Ganz besonders möchte ich meinem Freund J. W. Buchler für seine Mitarbeit danken.

Eingegangen am 16. November 1967 [A 663]

[101] W. Carpenter, unveröffentlicht.

[102] Vgl. hierzu auch R. A. Olofson u. J. M. Landesberg, J. Amer. chem. Soc. 88, 4263 (1966).

[103] Bei der Verbindung $(C_6H_5)_2C=C(SC_6H_5)_2$ beobachtete kürzlich Seebach [104] eine Spaltung in Carbene.

[104] D. Seebach, Angew. Chem. 79, 469 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 443 (1967).

[105] H. Weingarten, J. Amer. chem. Soc. 88, 2885 (1966).