

Aminobenzole, 22^[1]

Darstellung, physikalische Eigenschaften und Kristallstrukturen von Mono-, Di- und Trichlor-2,4,6-tris(dialkylamino)benzolen

Franz Effenberger* und Gabriele Mündl^[2]

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 19. August 1991

Key Words: Benzenes, triamino-mono-, -di-, and -trichloro-

Aminobenzenes, 22^[1]. — Synthesis, Physical Properties, and Crystal Structures of Mono-, Di-, and Trichloro-2,4,6-tris(dialkylamino)benzenes

Mono-, di- and trichlorotris(dialkylamino)benzenes **2**, **3**, and **4** are prepared selectively by chlorination of triaminobenzenes **1** with one, two, or three equivalents of *N*-chlorosuccinimide, resp., in tetrachloromethane. From spectroscopic data it is deduced that the introduction of chloro substituents into symmetrical triaminobenzenes **1** causes a severe steric hindrance

for the dialkylamino groups without disturbing the aromatic π system. X-ray structural analyses of the trichlorotriamino compounds **4a** and **4c** confirm the spectroscopic interpretation. Among the trichloro compounds **4a–d** only for **4c** the anodic oxidation is reversible.

Hexasubstituierte Benzole mit Donorsubstituenten sind wegen ihrer in der Regel leicht erfolgenden Oxidation zu Radikalkationen oder weiter zu Dikationen und der damit verbundenen interessanten elektrischen und magnetischen Eigenschaften in zunehmendem Maße von Bedeutung^[3–8]. Bei den experimentellen^[7,8] und theoretischen^[9,10] Untersuchungen zum Problem von Benzol-Dikationen spielt die Frage, ob diese in einem Singulett- oder einem Triplett-Grundzustand vorliegen, eine entscheidende Rolle, da für Dikationen mit Triplett-Grundzustand ferromagnetische Eigenschaften zu erwarten sind. Für das sehr instabile Dikation des Hexachlorbenzols^[11] ist bei Temperaturen <196 K ein Triplett-Grundzustand, für das stabilere Dikation des Hexaiodbenzols^[12] dagegen ein delokalisierte Singulett-Grundzustand nachgewiesen worden.

Symmetrische Tris(dialkylamino)benzole eignen sich — wie in einer Vielzahl von Untersuchungen gezeigt wurde — sehr gut als Modellverbindungen zur elektrophilen Substitution und zur Oxidation von Aromaten^[13]. So konnten bei der Oxidation von 1,3,5-Tris(dialkylamino)benzolen Radikalkationen mit Lebensdauern im Mikrosekunden- bis Sekundenbereich nachgewiesen, ihre Weiterreaktion unter Dimerisierung und/oder H-Abstraktion jedoch nicht verhindert werden^[14]. Zur Nutzung der elektrischen bzw. magnetischen Eigenschaften der aus symmetrischen Tris(dialkylamino)benzolen leicht erhältlichen Radikalkationen bzw. Dikationen müßten ihre irreversiblen chemischen Folgereaktionen vermieden werden. Dies könnte durch Substitution der drei freien Ringpositionen in den 1,3,5-Triaminobenzolen mit geeigneten Gruppen erreichbar sein. Daß auch durch sterische Hinderung die Folgereaktionen von Radikalkationen bei Tris(dialkylamino)benzolen unterdrückt werden, konnte am Beispiel der entsprechenden *N,N*-

Diisopropyl-derivate gezeigt werden, die sich anodisch reversibel zu relativ stabilen Radikalkationen oxidieren lassen^[15].

In der vorliegenden Publikation beschreiben wir die selektive Darstellung von Mono-, Di- und Trichlor-2,4,6-tris(dialkylamino)benzolen und deren physikalische Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die Veränderung des Elektronendonorpotentials bei Einführung der Chlorsubstituenten.

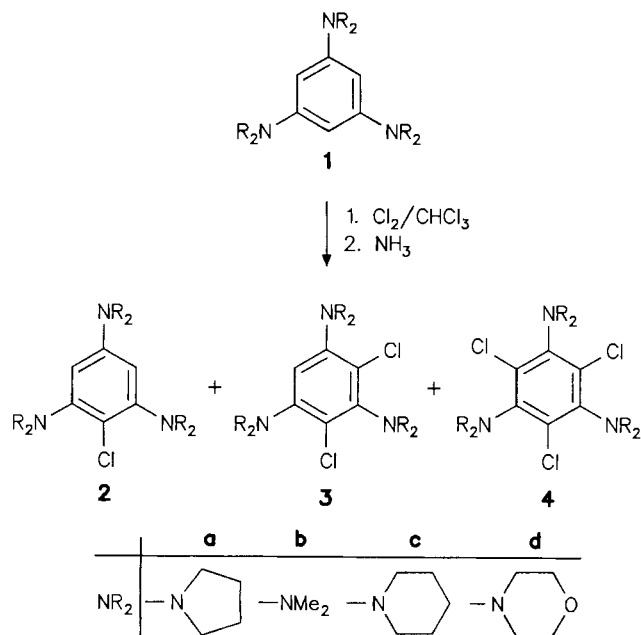
Reaktion von 1,3,5-Tris(dialkylamino)benzolen mit elementarem Chlor

Durch die Einführung von Substituenten in 1,3,5-Tris(dialkylamino)benzole sind, bedingt durch die ausgeprägte Mesomeriehemmung der aus sterischen Gründen gegen das aromatische π -System verdrängten Aminosubstituenten, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der substituierten Verbindungen gegenüber den unsubstituierten Triaminobenzolen deutlich verändert^[13,16]. Da im Hinblick auf Bildung und Stabilität der Radikalkationen bzw. Dikationen ein abgestuftes Oxidationspotential der substituierten Triaminobenzole von Interesse ist, waren wir bestrebt, definiert die Mono-, Di- und Trichlor-Derivate einiger 1,3,5-Tris(dialkylamino)benzole darzustellen. Dies sollte am einfachsten durch Umsetzung der entsprechenden Triaminobenzole mit äquimolaren Mengen Chlor möglich sein.

Steinbach^[17] hatte bei der Chlorierung verschiedener Tris(dialkylamino)benzole mit elementarem Chlor in Chloroform, unabhängig von der eingesetzten Menge Chlor, jeweils Gemische von Mono- und Trichlorderivaten sowie lediglich Spuren der Dichlorverbindungen in insgesamt sehr schlechten Ausbeuten erhalten. Erneut unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführte Untersuchungen der direkten Chlo-

rierung von 1,3,5-Tripyrrolidino- (**1a**) und 1,3,5-Tripiperidinobenzol (**1c**) bestätigten diese Befunde mit dem einzigen Unterschied, daß insgesamt höhere Gesamtausbeuten an Chlorierungsprodukten erhalten wurden (Tab. 1).

Schema 1

Tab. 1. ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte Produktverteilung bei der Chlorierung von **1** mit Chlor

	Produktverteilung [%]			
	1	2	3	4
1a	9	34	9	48
1c	53	13	-	34

Tab. 1 zeigt die ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte Produktzusammensetzung bei der Chlorierung von **1a** und **1c**. Die geringere Reaktivität von **1c** im Vergleich zu **1a** geht aus dem hohen Anteil von nicht umgesetztem **1c** hervor. Die Ausbeute an **4a** ist mit 48% relativ hoch. Da jedoch die Abtrennung von **1a** und der Monochlorverbindung **2a** schwierig ist, liegt die Ausbeute an reiner, isolierter Trichlorverbindung **4a** deutlich niedriger als die ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte Ausbeute (siehe Exp. Teil).

Eine selektive Chlorierung der Triaminobenzole **1** mit elementarem Chlor erscheint somit wenig aussichtsreich. Dies trifft insbesondere auf die Darstellung der Dichlorverbindungen **3** zu, von denen lediglich **3a** in 9proz. Ausbeute im Produktgemisch ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde (Tab. 1).

Das unerwartete Reaktionsverhalten der Triaminobenzole **1** gegenüber elementarem Chlor in einem inerten Lösungsmittel führen wir auf die nicht ohne weiteres abschätzbaren Protonierungsgleichgewichte des bei der Chlorierung gebildeten Chlorwasserstoffs mit den Aminobenzolen **1–4** zurück. Durch sterische Mesomeriehemmung der Aminogruppen mit dem aromatischen π -System^[16] durch die

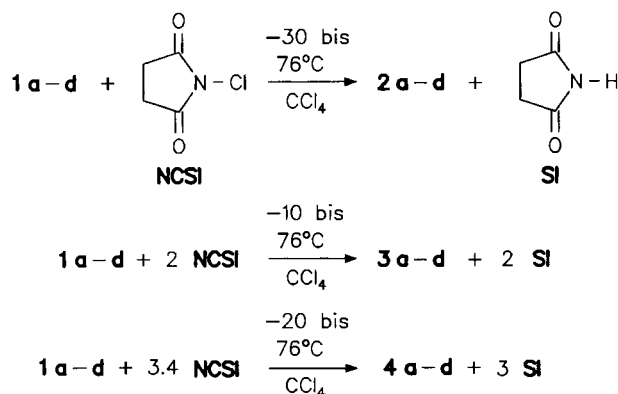
Chlorsubstituenten in den Verbindungen **2–4** kommt es zu deutlichen Veränderungen der C- und N-Basizität dieser Aminobenzole. Da sowohl durch N- als auch durch C-Protonierung der Aminobenzole ein elektrophiler Angriff erschwert wird, ist aus den experimentellen Befunden zu schließen, daß die Monochlorderivate **2** bevorzugt als Salze (N- oder C-protoniert) und damit praktisch unreaktiv vorliegen, während die weniger basischen Dichlorverbindungen **3** bevorzugt in nichtprotonierter und damit reaktiverer Form vorliegen und deshalb leichter zu den Trichlorprodukten **4** weiterreagieren.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, mußte bei der Chlorierung der Triaminobenzole **1** die Bildung von Chlorwasserstoff verhindert werden. Dies sollte mit N-Chlorsuccinimid als selektivem Chlorierungsganz für elektronenreiche Aromaten^[18] gelingen.

Selektive Mono-, Di- und Trichlorierung von 1,3,5-Tris(dialkylamino)benzolen mit N-Chlorsuccinimid (NCSI)

Die Annahme, daß tatsächlich der bei der Chlorierung der Triaminobenzole **1** mit Cl_2 gebildete Chlorwasserstoff eine selektive Chlorierung nicht zuläßt, konnte durch Um-

Schema 2

Tab. 2. Selektive Chlorierung der Triaminobenzole **1** und **2** mit jeweils ein, zwei oder drei Moläquivalenten N-Chlorsuccinimid (NCSI)

	Reaktionszeit h	Reaktions- temp. °C	Produkte		Schmp. °C
			Ausb. [%]		
1a	68 ^{a)}	-10	2a	94	112 ^{b)}
1b	16.5	-30	2b	66	113 - 115
1c	17	-10	2c	70	136 - 138
1d	19	-20	2d	81	210 (Zers.)
1a	21 ^{c)}	0	3a	31	125 - 127
2a	16.5	-30	3a	62	
1b	16.5	-10	3b	54	99.5 - 102
1c	17	0	3c	82	131 - 132
1d	0.5	RT ^{d)}	3d	94	185 - 187
1a	20	-10	4a	25	200 - 202
2a	20.5	-20	4a	85	
1b	17	-10	4b	64	127 - 129
1c	21	-20	4c	93	210 (Zers.)
1d	2.5	-10	4d	85	203 - 205

^{a)} Reaktionszeit: 20 h bei -10°C und **2 d** bei Raumtemp. (s. Exp. Teil). — ^{b)} Identisch mit Lit.^[19]. — ^{c)} Reaktionszeit: 20 h bei Raumtemp. und 1 h unter Rückfluß. — ^{d)} RT = Raumtemp.

setzung von **1** mit *N*-Chlorsuccinimid (NCSI) bestätigt werden. Je nach angewandtem Molverhältnis von Triaminobenzol **1** zu NCSI werden in Tetrachlormethan bei Reaktionstemperaturen zwischen -30 und 76°C (Siedetemperatur von CCl_4) selektiv die Mono- (**2**), Di- (**3**) und Trichlortriaminobenzole (**4**) in sehr guten Ausbeuten erhalten (Schema 2, Tab. 2).

Die Di- bzw. Trichlortripyrrolidinoverbindungen **3a** und **4a** sind ausgehend von **1a** in weniger befriedigenden Ausbeuten zugänglich (Tab. 2). Mit **2a** als Ausgangsverbindung haben wir mit einem bzw. zwei Moläquivalenten NCSI unter vergleichbaren Bedingungen auch **3a** und **4a** in guten Ausbeuten erhalten.

Spektroskopische Daten und Oxidationspotentiale der chlorierten Triaminobenzole **2**, **3** und **4**

Mit der sukzessiven Einführung von Chlor in die symmetrischen Tris(dialkylamino)benzole **1** sind für die Veränderung des spektroskopischen Verhaltens und der Oxidationspotentiale im wesentlichen zwei Effekte zu diskutieren:

a) Der Elektronenakzeptor-Charakter des Chlors führt zu einer Verringerung der Elektronendichte im Aromaten, was zu einer Tieffeldverschiebung der Signale der Ringprotonen im ^1H -NMR-Spektrum und einer Erhöhung des Oxidationspotentials führen sollte.

b) Die Einführung des Chlors, das einen mit der Methylgruppe vergleichbaren van-der-Waals-Radius besitzt^[20], führt zu einer Verdrillung der zum Chlor benachbarten Dialkylaminogruppen gegen die Aromatenebene^[16b], wodurch die mesomere Wechselwirkung der Aminosubstituenten mit dem aromatischen π -System vermindert wird mit der Folge einer Verringerung der Elektronendichte im Aromaten.

Kombiniert man diese Einflüsse mit früheren Befunden des abgestuften Donorpotentials der einzelnen Dialkylaminogruppen (Pyrrolidino > Dimethylamino > Piperidino \approx Morpholino)^[21], so lassen sich die nachstehend angeführten spektroskopischen Befunde und Oxidationspotentiale für **2–4** und deren CT-Komplexe zufriedenstellend interpretieren.

Chemische Verschiebung der Ringprotonen in den ^1H -NMR-Spektren der Aminobenzole **1**, **2** und **3**

Erwartungsgemäß erfolgt in den Triaminobenzolen **1** durch Einführung von Chlorsubstituenten eine Tieffeldverschiebung der Signale der Ringprotonen (Tab. 3). Diese Verschiebung ist beim stärksten Donor, der Pyrrolidinogruppe, mit $\Delta\delta = 0.54$ beim Übergang von **1a** zu **2a** und mit $\Delta\delta = 0.57$ beim Übergang von **2a** zu **3a** besonders ausgeprägt, während sie für die Piperidinogruppe, die der deutlich schwächere Donor ist^[21], mit jeweils $\Delta\delta = 0.20$ wesentlich kleiner ist.

Da der elektronische Einfluß des Chlors bei allen Verbindungen als vergleichbar angenommen werden kann, muß der oben diskutierten sterischen Mesomeriehinderung der Dialkylamino- durch die Chlor-Substituenten der größere Einfluß auf die Tieffeldverschiebung bei diesen Verbindungen zukommen.

Tab. 3. Oxidationspotentiale ($2 \cdot 10^{-5}$ M in CH_2Cl_2), UV/Vis- ($5 \cdot 10^{-5}$ M in CH_2Cl_2) und ^1H -NMR-Daten der Triaminobenzole **1** sowie deren Chlor-Derivaten **2–4**

	$E_{\text{p1}}^{\text{Ox}}$ [V] (vs Ag/Ag ⁺)	$E_{\text{p2}}^{\text{Ox}}$ [V]	$E_{1/2}^{\text{a}}$ [V]	λ_1 λ_2^{b} [nm] (ϵ) [l·cm ⁻¹ ·mol ⁻¹]	^1H -NMR H_{Phenyl} (δ)
1a	0.185	0.65		240 (47059)	5.29 (3 H)
2a	0.31	0.76		250 (37000)	5.83 (2 H)
3a	0.49	-		253 (23600)	6.40 (1 H)
4a	0.785 ^c	1.15		288 (7264)	-
				229 (13978)	
1b	0.23			240 (35000) ^d	5.68 (3 H)
2b	0.35 ^c	0.84		247 (31963)	6.26 (2 H)
3b	0.53 ^c	0.91		263 (23400)	6.63 (1 H)
4b	0.79 ^c	1.12		280 (9887)	-
				228 (10703)	
1c	0.28	0.69		245 (36000)	6.18 (3 H)
2c	0.45	0.85	0.42	247 (31000)	6.38 (2 H)
3c	0.72	1.05		265 (20000)	6.58 (1 H)
4c	0.83 ^c	1.13	0.81	284 (12700)	-
				228 (13300)	
1d	0.385	0.74		245 (29346)	6.15 (3 H)
2d	0.63 ^c	0.88	0.56	244 (25950)	6.38 (2 H)
3d	0.83 ^c	1.03		260 (25983)	6.58 (1 H)
4d	1.0 ^c	1.23		278 (11301)	-
				228 (11309)	

^a) $E_{1/2}$ nur bei teilweise reversiblen Oxidationsverhalten angegeben. — ^b) Jeweils Schulter bei 305 nm (ausgenommen die Trichlortriaminobenzole **4**). — ^c) Gemessen in der Vakuumzelle (s. Exp. Teil). — ^d) Lit.^[22]

UV/Vis-Spektren der Verbindungen **1–4**

Zunehmender Chlorierungsgrad in 1,3,5-Tris(dialkylamino)benzolen bewirkt in der Regel eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima bei gleichzeitiger Abnahme der Extinktion. Die bathochrome Verschiebung beträgt im Durchschnitt 15–20 nm, sie kann aber auch auf 35 nm ansteigen (**3a** \rightarrow **4a**), auf 2 nm abfallen (**1c** \rightarrow **2c**) oder ganz verschwinden (**1d** \rightarrow **2d**). Die Verschiebung der Absorptionsmaxima zu längeren Wellenlängen ist auf eine Vergrößerung des chromophoren Systems zurückzuführen. Ein Vergleich der längstwelligen Absorption des Benzols mit den entsprechenden Absorptionsmaxima chlorierter Benzole^[23] zeigt eine bathochrome Verschiebung mit zunehmender Chlorsubstitution und bestätigt die an den Chlortriaminobenzolen gefundene Abstufung. Ebenso macht sich die geringere Mesomeriebeitragsung der Piperidino- bzw. Morpholino-Substituenten im Vergleich zur Pyrrolidinogruppe durch eine deutlich verringerte bzw. ausbleibende bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima bemerkbar (Tab. 3).

Da die Einführung von Chlor in die Triaminobenzole einerseits zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligen UV-Absorption führt, andererseits jedoch eine Absenkung der Energie der HOMOs zur Folge hat, ist eine Korrelation zwischen UV-Absorptionen und Oxidationspotentialen bei den Chlor-triaminobenzolen **2–4** nicht zu erwarten.

Oxidationspotentiale und CT-Komplexe der Verbindungen **1–4**

Tab. 3 enthält die experimentell ermittelten Oxidationspotentiale $E_{\text{p1}}^{\text{Ox}}$ und $E_{\text{p2}}^{\text{Ox}}$ für **1–4**. Die Absenkung der Energie

der HOMOs durch Einführung von Chlor in die Triaminobenzole führt zu der erwarteten Anhebung der Oxidationspotentiale mit zunehmendem Chlorierungsgrad (Tab. 3).

Mit Ausnahme der anodischen Oxidation der Piperidinderivate **2c**, **4c** sowie des Morpholinderivates **2d** verlaufen die Oxidationen aller anderen untersuchten Chlortriaminobenzole unter den angewandten Bedingungen irreversibel. Damit finden, entgegen den eingangs geäußerten Erwartungen, auch bei den Radikalkationen bzw. Dikationen der Trichlororderivate **4a**, **4b** und **4d** noch irreversible chemische Folgereaktionen statt, so daß diese Verbindungen im Hinblick auf die Gewinnung stabiler Radikalkationen- bzw. Dikationensalze zur Zeit nicht weiter untersucht werden sollen. Auf die Oxidationsprodukte von **4c** wird, im Zusammenhang mit den Untersuchungen entsprechender Fluorverbindungen, in einer späteren Arbeit eingegangen.

Von den Chlor-tripiperidinobenzolen **1c** – **4c** haben wir CT-Komplexe hergestellt und ihre UV/Vis-Spektren gemessen (Tab. 4).

Erwartungsgemäß nimmt die Stabilität der CT-Komplexe mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab, so daß unter den angewandten Bedingungen die Dichlor- und Trichlorverbindungen **3c** bzw. **4c** mit den schwächeren Akzeptoren Tri-

Tab. 4. Charge-Transfer-(CT)-Komplexe von 1,3,5-Tripiperidinobenzol (**1c**) und seinen Chlor-Derivaten **2c**–**4c**

Donor	TNB ^{b)}	Acceptor [nm] ^{a)}	
		PCA ^{c)}	TCNE ^{d)}
1c	526	570	720
2c	480	515	680
3c	- e)	- e)	670
4c	- e)	- e)	510

a) Nur längstwellige CT-Bande. – b) TNB = 1,3,5-Trinitrobenzol. – c) PCA = *p*-Chloranil. – d) TCNE = Tetracyanethylen. – e) Bei der eingesetzten Konz. (10^{-2} M) keine CT-Komplexbildung nachweisbar.

nitrobenzol (TNB) und *p*-Chloranil (PCA) keine isolierbaren CT-Komplexe mehr geben. Die längstwelligsten CT-Banden werden entsprechend der Absenkung der Energie der HOMOs mit zunehmendem Chlorierungsgrad nach kürzeren Wellenlängen verschoben (Tab. 4). Die zu erwartende Korrelation zwischen Oxidationspotentialen $E_{\text{pl}}^{\text{ox}}$ und CT-Anregungsenergien ist – sieht man von einer Abweichung bei **3c** ab – weitgehend erfüllt. Bei dem CT-Komplex aus **1b** mit dem extrem starken Akzeptor Hexacyanbenzol konnte

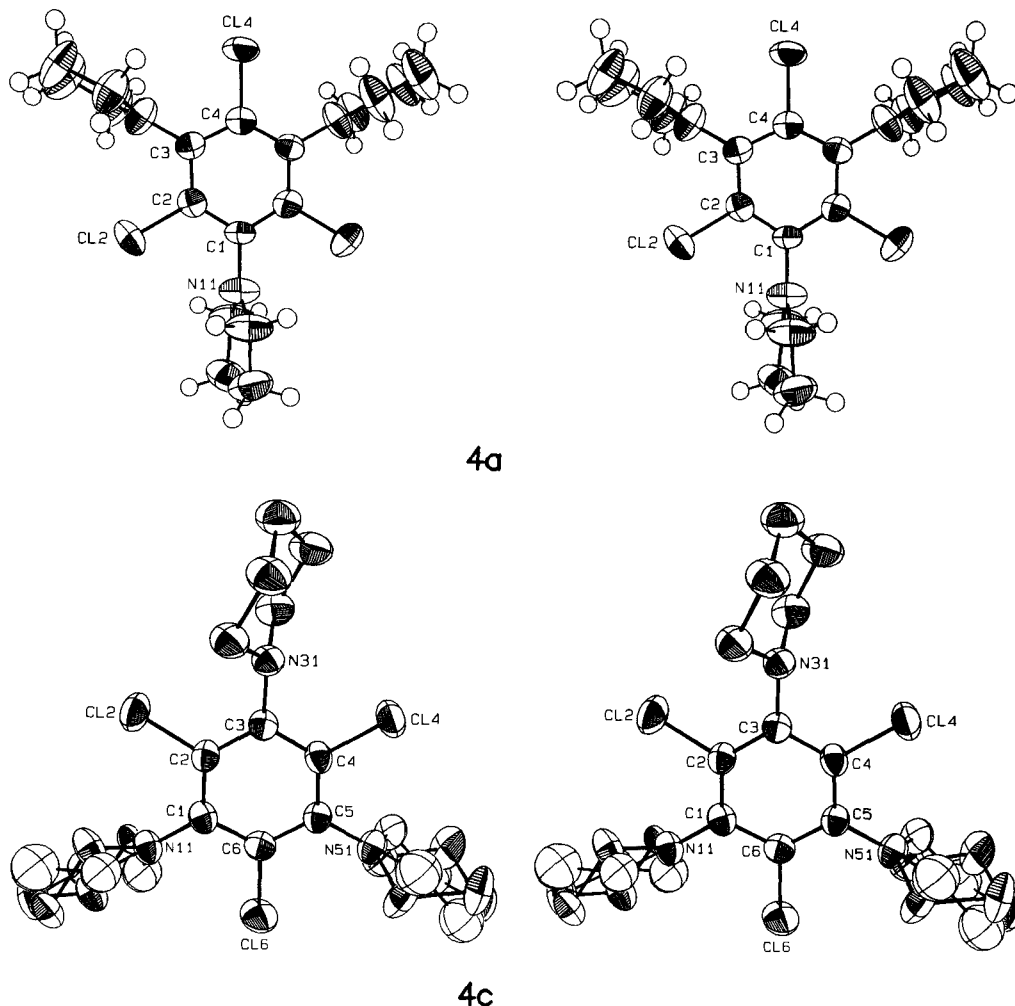


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** und **4c** (ORTEP-Projektionen)

Tab. 5. Ausgewählte Strukturparameter (Bindungslängen, Bindungs-, Torsions- und Verdrillungswinkel) aus den Kristallstrukturen der Trichlortriaminobenzole **4a** und **4c**

	Bindungslänge Bindung [Å] ^{a)}	Bindungswinkel Atome Winkel [°] ^{a)}	Torsionswinkel Atome Winkel [°] ^{a)}	Verdrillungswinkel Ebene Winkel [°] ^{a)}
4a	C1-N1 1.408(12)	C2C1N1 121.8(3)	C2C1N1C12 -97.4(8)	E1 ^{b)} -N1C12C13C13C12 79.6
	C3-N3 1.387(8)	C1C2CL2 117.8(5)	N1C1C2CL2 1.9(8)	E1-N1C12C12 83.0
	C2-CL2 1.730(6)	CL2C2C3 118.3(6)	CL2C2C3N3 1.6(11)	E1-N3C32C33C34C35 88.4
	C4-CL4 1.750(10)	C2C3N3 121.7(6)	N3C3C4CL4 3.5(10)	E1-N3C32C35 88.2
	C1-C2 1.396(8)	C3C4CL4 117.0(3)	C2C3N3C35 -89.9(11)	
	C2-C3 1.394(9)	C4C3N3 123.3(6)	C4C3N3C32 -86.3(10)	
	C3-C4 1.387(8)			
4c	C1-N1 1.402(3)	N1C1C6 121.2(2)	N1C1C2CL2 -9.1(3)	E1-E2:N3C32C36 67.4
	C3-N3 1.415(3)	N1C1C2 122.8(2)	N1C1C6CL6 -1.2(3)	E1-E3:N5C52C56 82.5
	C5-N5 1.411(3)	N3C3C4 119.3(2)	C2C1N1C12 -45.2(5)	E1-E4:N1C16C12 68.2
	C2-CL2 1.737(2)	C2C3N3 124.3(2)	C6C1N1C16 -85.0(4)	E1-E4':N1C16'C12' 59.9
	C4-CL4 1.733(2)	N5C5C6 122.5(2)	N3C3C4CL4 -5.4(3)	E1-E3':N5C52'C56' 85.2
	C6-CL6 1.732(3)	C4C5N5 120.6(2)	CL2C2C3N3 12.6(3)	
	C1-C2 1.409(4)	CL2C2C3 117.8(2)	CL4C4C5N5 4.5(3)	
	C2-C3 1.402(3)	C1C2CL2 118.2(2)	N5C5C6CL6 -1.4(3)	
	C3-C4 1.400(3)	CL4C4C5 118.5(2)	C4C3N3C36 83.6(3)	
	C4-C5 1.401(4)	C3C4CL4 118.1(2)	C2C3N3C32 50.9(3)	
	C5-C6 1.405(3)	C5C6CL6 118.1(2)	C4C5N5C56 69.9(6)	
	C1-C6 1.404(3)	C1C6CL6 118.5(2)	C6C5N5C52 95.8(4)	

^{a)} Standardabweichung σ in Klammern. — ^{b)} E1 (Ebene 1) stellt jeweils das aromatische System dar.

bei früheren Untersuchungen anderer Autoren sofort nach dessen Bildung Paramagnetismus festgestellt werden^[24].

Kristallstrukturen der Trichlorverbindungen **4a** und **4c**

Aus den Kristallstrukturen waren insbesondere quantitative Aussagen über den Verdrillungsgrad der Dialkylaminogruppen gegenüber der Aromatenebene und Aussagen über die Bindungsverhältnisse im Aromaten von Interesse.

In Trichlortripyrrolidinobenzol **4a** (Abb. 1) sind die Bindungslängen innerhalb des aromatischen Systems jeweils gleich lang (Mittel 1.392 Å) und entsprechen denen des Benzols (1.397 Å). Somit ist in **4a** die Planarität des Aromaten ähnlich wie in Hexakis(dimethylamino)benzol^[6] praktisch ungestört erhalten. Im Gegensatz dazu weist 1,3,5-Tris(diethylamino)-2,4,6-trinitrobenzol chinoiden Charakter mit unterschiedlich langen Bindungslängen innerhalb des Aromaten auf^[25]. Der mittlere Verdrillungswinkel der Pyrrolidino-Substituenten gegen die Aromatenebene beträgt fast 90°. Die C1–N1-Bindung in **4a**, die auf der zweizähligen Drehachse liegt, ist mit 1.408(12) Å länger als die beiden C3–N3-Bindungen. Auch die Bindungslängen der C–Cl-Bindungen unterscheiden sich geringfügig (Tab. 5). In **4a** liegen alle Chloratome in der Aromatenebene. Die Bindungswinkel C–C–C (Aromat), C–N–C sowie C–Cl–C sind alle vergleichbar und betragen im Durchschnitt 120°.

Die Kristallstruktur von Trichlortripiperidinobenzol **4c** zeigt, daß eine fehlgeordnete Struktur vorliegt, d. h. die Piperidino-Substituenten an C1 und C5 kommen in zwei Konformationen vor. Der Erhalt der Planarität des aromatischen Systems wird an den gleichlangen Bindungen innerhalb des Aromaten (mittlere Bindungslänge 1.402 Å) deutlich. Die C1–N1-Bindung ist mit 1.402(3) Å kürzer als die C3–N3- (geordneter Piperidin-Substituent) und

C5–N5-Bindung (Tab. 5). Die Bindungslängen aller C–Cl-Bindungen sind gleich und betragen durchschnittlich 1.734 Å. Dieser Wert ist mit der C–Cl-Bindungslänge in Chlorbenzol [1.711(15) Å] vergleichbar^[26]. Die Bindungswinkel C–C–C (Aromat), C–N–C und C–Cl–C liegen bei ca. 120°.

Die Verdrillung der Piperidinogruppen gegenüber der Aromatenebene ist in den beiden Konformationen von **4c** unterschiedlich. In Konformation 1 betragen die Verdrillungswinkel für den Piperidin-Substituenten an C1 und C3 ca. 68° und für den an C5 82.5°. In Konformation 2 liegen sie bei 85.2° für N5–C52'–C56', 59.9° für N1–C16'–C12' sowie 67.4° für die Piperidinogruppe an C3. Im Gegensatz zu **4a** ist in **4c** das Chloratom Cl2 um 9° aus der Aromatenebene herausgedreht, während Cl4 und Cl6 in der Aromatenebene liegen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Henkel und Herrn T. Hildenbrand danken wir für die Bestimmungen der Kristallstrukturen sowie für hilfreiche Diskussionen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian A 60, Bruker WP 80 und CXP 300, TMS als interner Standard. — UV/Vis: Perkin-Elmer Lambda 3 und Lambda 7. — Präparative Säulenchromatographie: Glassäulen verschiedener Größe, gepackt mit Kieselgel A 60, Korngröße 0.032–0.063 mm (Riedel de Haen) sowie Aluminiumoxid Alumina Woelm B Super 1, basisch (Woelm Pharma). — Alle Lösungsmittel wurden wasserfrei und destilliert eingesetzt.

Reaktionen von 1,3,5-Tris(dialkylamino)benzolen **1a**, **c** mit Chlor

1) 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol (**1a**): Man legt 4.50 g (15.7 mmol) **1a** in 80 ml Chloroform bei 0°C in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler, Gaszu- und -ableitungsröhr im Stickstoff-Strom vor und tropft innerhalb 20 min 3.33 g

(47.0 mmol) Chlor in 100 ml Chloroform (**Herstellung** der Lösung nach Lit.1'3) miter Ar-Begasung zu. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührt man 5 h und leitet bei 0°C 3 h Ammoniak ein. Man erwärmt auf Raumtemp., filtriert das ausgefallene Ammoniumchlorid über eine Vakuumfritte ab, wäscht dreimal mit Chloroform, engt die vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer em und trocknet i. Hochvak., Rohausb. 5.18 g, wovon 1 g über Rieselgel mit Chloroform chromatographiert wird, Ausb. 0.10 g (10%) 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tripyrrolidinobenzol (4a), Schmp. 210°C (Zers.). – 'H-NMR (CDCl₃): δ = 3.3 [m, 12H, N(CH₂)(CH₂)], 1.95 [m, 12H, NCWK&H].

C₁₈H₂₄N₃ (388.8) Ber. C 55.61 H 6.22 N 10.81
Gef. C 55.41 H 6.37 N 10.17

2) 1,3,5-Tripiperidinobenzol (I c): Zu 843 g (25.7 mmol) I c in 150 ml Chloroform tropft man bei 0°C 5.47 g (77.2 mmol) Chlor in 170 ml Chloroform^[71, 113] auf Raumtemp. erwärmen (16 h), leitet bei 0°C 2 h Ammoniak em und tiltriert das ausgefallene Ammoniumchlorid über eine Vakuumfritte ab. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet, Rohausb. 10.59 g aus Mono-, Trichlorverbindung und I c (dünnschichtchromatographisch ermittelt). Davon werden 4.39 g über Kieselgel mit Chloroform chromatographiert, Ausb. 1.5 g (34%) 1,3,5-Trichlor-2,4,6-tripiperidinobenzol (4c), Schmp. 212–213°C (Lit.1'4). – 'H-NMR (CDCl₃): δ = 3.13 [m, 12H, N(CH₂2-V-M1.65 b. 18 H, WJ-bW~M.

C₂₄H₂₄X₃N (430.8) Ber. C 58.54 H 7.02 Cl 24.69 N 9.75
Gef. C 58.43 H 6.88 Cl 24.75 N 9.71

Selektive Chlorierung der 1,3,5-Tris(dialkylamino)benzole mit N-Chlorsuccinimid (NCSI): Im Ar-Strom legt man NCSI in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Septum und Gasableitungsrohr vor, evakuiert kurz und belüftet erneut mit Ar. Man gibt absol. CC4 unter Ar durch das Septum zu, läßt die Suspension unter Rühren auf die jeweils angegebene

Tab. 6. Selektive Chlorierung der 1,3,5-Triaminobenzole 1, 2 mit N-Chlorsuccinimid (NCSI)

1,3g (mmol)	NC.9 (mmol)	CCl ₄ ml (% SCS)	2	Prod&tea) 3 4 [s]	Reinigung
1a 5.13 (18)	2.67 (20)	40	5.42		Umr. aus Cyclohexan
1b 4.14 (20)	2.94 (22)	10	3.20		Chr. mit Petrolether
1c 3.27 (10)	1.33 (10)	30	2.55		Umr. aus Aceton/ CH Cl 6020
1d 3.33 (10)	1.33 (10)	40	3.0		Umr. & s Aceton (100 ml)
I a	C8 ii7%	\$3		0.99	Umr. aus Aceton/ Wasser 40:15
2a i7J (4.7)	KA (4.7)	30		1.03	
1b 2.07 (10)	2.66 (20)	10		1.50	Chr. mit Petrolether
1c 3.43 (10.5)	2.80 (21)	40		3.42	Chr. mit CH Cl/ Petrolether 3:1
1d 3.33 (10)	2.67 (20)	40		3.60	Umr. aus Aceton (50 ml)
1a 2.85 (10)	4.67 (35)	20		0.97	Chr. mit CH ₂ Cl ₂ /Pe- trolether 1:2
2a 1.30 (4.06)	1.60 (12)	20		1.35	
1b 2.07 (10)	4.70 (35)	20		2.0	Umr. aus Aceton (100 ml)
1c 3.27 (10)	4.50 (34)	25		4.0	Umr. aus Aceton/ CH I 14060
1d 3.33 (10)	4.50 (34)	20		3.71	Umr. aus Aceton (100 ml)

) Reaktionszeit u. -temp., Produkt-Ausb. (%) sowie Schmp. s. Tab. 2.

Temp. (Tab. 2) abkühlen und tropft eine Lösung von I in CC4 zu. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (16 h) und Erhitzen unter Rückfluß (jeweilige Reaktionszeit) saugt man das gebildete Succinimid (SI) über eine Vakuumfritte ab, engt das Filtrat im Rotationsverdampfer ein und trocknet das Rohprodukt i. Hochvak. Die Rohprodukte werden wie angegeben gereinigt (Tab. 6). Die Reaktionszeiten und -temperatur sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 7. 'H-NMR-Daten der Mono- (2), Di- (3) und Trichlortriaminobenzole (4) (CDCl₃, TMS als int. Standard, 6)

2aa)	
2b	6.26 (s, 2 H, 3,5-H), 3.04 (s, 6 H, 4-N(CH ₂), 2.9 (s, 12 H, 2-N(CH ₂))
2c	6.36 (s, 2 H, 3,5-H), 3.16 (m, 12 H, N(CH ₂ &JCH ₂), 1.66 (m, 6 H, N(CH ₂ 2W2)3)
2d	6.36 (s, 2 H, 3,5-H), 3.9 (m, 12 H, N(CH ₂ (CH ₂ J,O), 3.12 (m, 2 4 WH2)pW2)20)
3a	6.4 (9, 1 H, 5-H), 3.3 (m, 12 H, N(CH ₂ &CH ₂), 1.9 (m, 12 H, NO-&W&
3b	6.63 (s, 1 H, 5-H), 2.91 (s, 6 H, 2-N(CH ₂), 2.6 (s, 12 H, W-NW, J,)
3c	6.56 (s, 1 H, 5-t-0,3,2 (m, 4 H, 2-N(CI-&(CH ₂ 2.9 (m, 6 H, W-NW2~,U-i2)~, 1.67 (m, 16 H, N(CH ₂ 2.p2)3)
3d	6.58 (s, 1 H, 5-H), 3.85 (m, 12 H, N(CH ₂ 2(CH ₂ 2)20), 3.21 (m, 4 H, 2-WH2)2W2120), 3.02 (m, 6 H, 4,6-N(CH ₂ ol+&O)
4b	2.67 (s, 16 H, N(CH ₂ &
4d	3.63 (m, 12 H, N(CH ₂ &CH ₂),O),3.2 (m, 12 H, N(CH ₂),p,JsO)

) Daten identisch mit denen in Lit.19).

Tab. 8. Elementaranalysen der Mono- (2), Di- (3) und Trichlortriaminobenzole (4)

	Summenformel (Molmasse)	Bar. KW	C	H	Cl	N
28	Cl 9%&' % (319.9)	67.59 (67.50)	6.19 (6.24)	11.06 (11.17)	13.14 (13.03)	
2b	C12%oClN3 (241.6)	59.61 (59.50)	6.34 (6.25)	14.66 (14.36)	17.36 (17.13)	
2c	C21H32~N3 (361.0)	69.66 @Q.w	6.91 (9.00)	9.79 (9.91)	11.61 (11.50)	
2d	Cl 9%3%O3 (367.9)	56.76 w.w	7.12 (7.09)	9.64 (9.67)	11.42 (11.37)	
3a	C19%P*N, (354.3)	61.02 (s0.79)	7.11 (7.11)	20.01 (19.74)	11.66 (11.71)	
3b	C12H19C' 2N3 (276.2)	52.16 (52.53)	6.93 (7.01)	25.67 (25.47)	15.21 (15.19)	
3c	C21H31C' 2N3 (396.4)	83.63 ww	7.66 (7.90)	17.89 (16.09)	10.60 (10.63)	
3d	C19H25C' 2N303 (402.3)	63.74 (53.61)	6.26 (6.3Q)	17.62 (17.73)	10.44 (10.53)	
4b	C12H19CSN3 (310.6)	46.40 (46.52)	5.64 (5.69)	34.24 (34.20)	13.53 (13.66)	
4d	C19H24C' 3N303 (436.6)	49.50 (49.40)	5.54 (5.59)	24.35 (24.40)	9.62 (9.63)	

EChlor-1,3,5-tripyrrolidinobenzol (2a): Aus I a in absol. CC4; man kühlt auf die angegebene Temp. (Tab. 2) ab, gibt im Ar-Strom festes NCSI zu und rührt 15 h. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührt man 2 d und arbeitet wie vorher beschrieben auf.

Elektrochemische Untersuchungen. — **Apparatur:** Konische Glaszellen der Fa. EG & G (Fassungsvermögen 5–20 ml Elektrolytlösung) verbunden mit einem EG & G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 273. Aufzeichnung der Voltammogramme mit einem xy/t-Schreiber der Fa. Linseis LY 18100. Arbeits- und Gegenelektroden: Platinstab (Durchmesser 0.1 mm) bzw. -wendel, Referenzelektrode: Silber-Innensystem Ag/Ag⁺ und 0.1 M AgNO₃-Lösung in CH₃CN.

Durchführung der Messungen

a) **Kommerziell (offene) Zellen:** Das zweimal aus Ethanol umkristallisierte und i. Hochvak. getrocknete Leitsalz Tetrabutylammonium-perchlorat (TBAP) wird in die Meßzelle eingewogen, die Zelle zusammengebaut, Dichlormethan (CH₂Cl₂) eingebracht und 1 h mit Ar gespült. Die Elektrolytlösung der Zelle wird dreimal mit einer Spritze entnommen, über Aluminiumoxid chromatographiert und in die Zelle zurückgeführt. Der Grundelektrolyt (0.1 M Lösung von TBAP in CH₂Cl₂) mit Substrat wird 30 min mit Ar gespült. Die Messungen werden mit jeweils $2 \cdot 10^{-5}$ M Lösungen der Substrate im Grundelektrolyt ohne Rühren durchgeführt.

b) **Vakuumzellen:** Als Arbeitselektrode wird ein in Weichglas eingeschmolzener Platindraht, als Gegenelektrode eine Platinspirale verwendet. Referenzelektrode: ein in Weichglas eingeschmolzener Ag-Draht, elektrolytisch mit AgCl überzogen; Eichung der Referenzelektrode nach Messung mit Ferrocen als internem Standard. Nach Evakuieren der Meßzelle wird im Ar-Strom das Leitsalz Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAHFP) in den Mittelteil, das zu vermessende Substrat in die Probenschleuse der Zelle eingefüllt und evakuiert. Das gereinigte und sauerstofffreie CH₂Cl₂ wird über ein Zwischengefäß mit aktiviertem Aluminiumoxid in die Zelle kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Messen des Grundelektrolyten (0.1 M Lösung von TBAHFP in CH₂Cl₂) wird das Substrat durch Kippen der Zelle in den Mittelteil übergeführt.

Bestimmung der Halbstufenpotentiale: Die Halbstufenpotentiale der Substrate wurden bei irreversiblen Prozessen durch das Maximum der anodischen (E_{pa}) und kathodischen (E_{pc}) Peakpotentiale bestimmt, bei teilweise reversiblen Prozessen aus der Peakpotentialdifferenz: $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$.

Tab. 9. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von **4a** und **4c**

	4a	4c
Formel	C ₁₈ H ₂₄ Cl ₃ N ₃	C ₂₁ H ₃₀ Cl ₃ N ₃
Kristallsystem	monoclin c	triclin
Raumgruppe	C2/c	P1
Zellparameter		
a [Å]	14.0746(55)	6.4207(9)
b [Å]	15.0564(44)	12.3738(18)
c [Å]	10.2847(31)	15.3816(27)
α [°]	90(0)	67.476
β [°]	118.465(24)	84.561
γ [°]	90(0)	77.508
Zellvolumen [Å ³]	1915	1102
Moleküle/Zelle Z	4	2
Dichte _{ber} [gcm ⁻³]	1.347	1.297
Diffraktometer	Nicolet P3 mit Graphit-Monochrom.	
Temperatur	293 K	293 K
Scan	ω	ω
Strahlung	Mo-Kα	Mo-Kα
2θ-Bereich [°]	2 - 50	2 - 60
Zahl der Reflexe unabhängig beobachtet	1758	6404
R	0.045	0.055
R _w	0.048	0.075

Charge-Transfer-Komplexe: Die CT-Komplexe wurden in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm (Fa. Hellma) gemessen. Die eingesetzten Acceptoren 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB), *p*-Chloranil (PCA) und Tetracyanethylen (TCNE) wurden durch Umkristallisation oder Sublimation gereinigt. Äquimolare Mengen an Donor und Acceptor (Konzentrationsbereich: 10^{-2} bis 10^{-4} M Lösungen in CH₂Cl₂) werden in der Küvette zusammengegeben und sofort vermessen.

Röntgenstrukturanalysen von 4a und 4c: Einzelheiten sind in Tab. 9 zusammengefaßt. Alle Berechnungen wurden mit den Programmen SHELXS 86 und XRAY 76 durchgeführt und die stereochemischen Projektionen mit dem Programm ORTEP-II dargestellt^[27].

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55635, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 16857-93-5 / **1b:** 16857-99-1 / **1c:** 16857-95-7 / **1d:** 16857-97-9 / **2a:** 70742-97-1 / **2b:** 137041-79-3 / **2c:** 137041-80-6 / **2d:** 137041-81-7 / **3a:** 137041-82-8 / **3b:** 137041-83-9 / **3c:** 137041-84-0 / **3d:** 137041-85-1 / **4a:** 137041-86-2 / **4b:** 137041-87-3 / **4c:** 137041-88-4 / **4d:** 137041-89-5

[1] 21. Mitteilung: F. Effenberger, P. Bäuerle, W. Seufert, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 193.

[2] [2a] G. Mündl, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart, **1988**. — [2b] G. Mündl, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart, **1991**.

[3] [3a] R. Lapouyade, J. P. Morand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 223. — [3b] J. P. Morand, L. Brzezinski, R. Lapouyade, C. Garrigou-Lagrange, J. Amiel, P. Delhaes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 176, 241.

[4] [4a] A. M. Richter, N. Beye, E. Fanghänel, *Z. Chem.* **1988**, 28, 284. — [4b] A. M. Richter, N. Beye, E. Fanghänel, *Synthesis* **1990**, 1149. — [4c] R. Sato, T. Kimura, T. Goto, M. Saito, C. Kabuto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3453. — [4d] K. Praefcke, B. Kohn, F. Korinth, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 203.

[5] K. Bechgaard, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4749.

[6] J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. P. Toscano, K. Mislow, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3226.

[7] [7a] J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201. — [7b] J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, C. Vasquez, P. J. Krusic, M. D. Ward, E. Wasserman, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 381. — [7c] D. A. Dixon, J. C. Calabrese, J. S. Miller, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 79; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 90. — [7d] P. J. Krusic, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2322.

[8] [8a] R. Breslow, P. Maslak, J. S. Thomaidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6453. — [8b] J. S. Thomaidis, P. Maslak, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3970. — [8c] R. Breslow, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 176, 199.

[9] [9a] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1910. — [9b] H. M. McConnell, *Proc. R. A. Welch Found. Chem. Rev.* **1967**, 11, 144.

[10] K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 417.

[11] E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, E. A. Chandross, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1965.

[12] [12a] D. J. Sagl, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5827. — [12b] J. C. Martin, L. J. Schaad, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 547.

[13] F. Effenberger, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 27.

[14] [14a] F. Effenberger, K. E. Mack, R. Niess, F. Reisinger, A. Steinbach, W.-D. Stohrer, J. J. Stezowski, I. Rommel, A. Maier, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4379. — [14b] F. Effenberger, W.-D. Stohrer, K. E. Mack, F. Reisinger, W. Seufert, H. E. A. Kramer, R. Föll, E. Vogelmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4849.

[15] R. B. Upasani, L. Y. Chiang, D. P. Goshorn, P. Tindall, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 190, 35.

- [16] [16a] F. Effenberger, K. E. Mack, K. Nagel, R. Niess, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 165. — [16b] W. Knoche, W. W. Schoeller, R. Schömäcker, S. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7484.
- [17] A. Steinbach, Dissertation, Univ. Stuttgart, **1969**.
- [18] F. L. Lambert, W. D. Ellis, R. J. Parry, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 304.
- [19] F. Effenberger, P. Menzel, W. Seufert, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1660.
- [20] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1968**, S. 246ff.
- [21] F. Effenberger, P. Fischer, W. W. Schoeller, W.-D. Stohrer, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2409.
- [22] F. Effenberger, R. Niess, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3787.
- [23] The Sadtler, *Handbook of Ultraviolet Spectra*, **1979**.
- [24] H. J. Keller, R. Niebl, G. Renner, D. von der Ruhr, A. K. Kilic, D. Schweitzer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44*, 327.
- [25] J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5940.
- [26] L. Nygaard, I. Bojesen, T. Pedersen, J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Struct.* **1968**, *2*, 209.
- [27] [27a] G. M. Sheldrick, *SHELXS 86*, Univ. Göttingen, **1986**. — [27b] J. M. Stewart, P. A. Dickinson, H. L. Ammon, H. Flack, H. Heck, *XRAY 76*, Univ. of Maryland, **1976**. — [27c] C. K. Johnson, *ORTEP-II, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge TN, **1971**.

[322/91]