

1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol mit Iod und 1,3,5-Tricyanobenzol: Eine ungewöhnliche Dimerisierung und ein „normaler“ Donor/Akzeptor-Komplex

1,3,5-Tris(dimethylamino)benzene with Iodine and 1,3,5-Tricyanobenzene:
An Unusual Dimerization and a "Normal" Donor/Acceptor-Complex

H. J. Keller*, R. Niebl, G. Renner, D. von der Ruhr

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

D. Schweitzer

Max-Planck-Institut für Med. Forschung, Abt. Mol. Physik, Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

Z. Naturforsch. **43b**, 265–270 (1988); eingegangen am 1. Oktober/22. Dezember 1987

X-Ray, Jahn-Teller-Distortion, Radical Ions

Reaction of 1,3,5-tris(dimethylamino)benzene (TDMAB) with iodine in solution gives dark red needles of a compound (**1**) with stoichiometry $C_{24}H_{42}I_6N_6$, $M_r = 1176.07$, orthorhombic, $Cmca$, $Z = 4$, $a = 10.865(2) \text{ \AA}$, $b = 16.737(6) \text{ \AA}$, $c = 20.511(9) \text{ \AA}$, $V = 3730 \text{ \AA}^3$, $d_c = 2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, measured at room temperature, $R = 0.062$ for 744 independent reflections and 100 L. S.-parameters. The solid contains bis[tris(dimethylamino)cyclohexadienylum]dications – obtained by dimerization of $TDMAB^+$ radical cations – and triiodide counter anions. The solid is diamagnetic.

Reaction of TDMAB with 1,3,5-tricyanobenzene (TCB) leads to orange platelets of **2** with stoichiometry $C_{21}H_{24}N_6$, $M_r = 360.4$, orthorhombic, $Pna2_1$, $Z = 4$, $a = 11.074(4) \text{ \AA}$, $b = 11.568(4) \text{ \AA}$, $c = 16.100(7) \text{ \AA}$, $V = 2060 \text{ \AA}^3$, $d_c = 1.18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, measured at room temperature, $R = 0.065$ for 921 independent reflections and 156 parameters. The solid consists of donor (TDMAB) – acceptor (TCB) pairs. The compound is diamagnetic at room temperature.

Einleitung

Wir sind auf der Suche nach „organischen“ Ferromagneten. Als Zielsubstanz haben wir kristallisierte Radikal-Ionen mit bahnentarteten Grundzuständen ausgewählt.

Molekulare Festkörper aus planaren organischen Radikationen zeigen ein breites Spektrum teilweise recht interessanter physikalischer Eigenschaften, die durch kollektives Elektronenverhalten zu erklären sind. In den letzten Jahren wurde vor allem das *elektrische* Verhalten dieser Substanzen untersucht. Dies führte zur Entdeckung einer Vielzahl „organischer Metalle“, von denen einige bei tiefer Temperatur auch supraleitend werden [1, 2].

Stark intermolekulare Elektronenwechselwirkungen könnten auch zu magnetisch interessanten Eigenschaften, z. B. zu Ferromagnetismus, führen. Nach verschiedenen Modellvorstellungen sollten Radikale mit bahnentarteten Grundzuständen zur Herstellung „organischer Ferromagnete“ besonders er-

folgversprechend sein [3–7]. Derartige Moleküle sollten andererseits einer Jahn-Teller-Verzerrung unterliegen, die die von uns angestrebte Bahnentartung aufzuheben sucht. Es erhebt sich also bei der Suche nach organischen Ferromagneten die Frage, inwieweit die bahnentarteten Grundzustände geeigneter organischer Radikationen im Gitter stabilisiert werden können. Um erste Informationen zu diesem Problem zu gewinnen, haben wir 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol (TDMAB) nach einem früher angegebenen Verfahren synthetisiert [8] und mit verschiedenen Akzeptoren umgesetzt. Elementares Iod hatte sich in der Vergangenheit als sehr interessanter Akzeptor (Oxidationsmittel) z. B. für Phenazin-Donoren erwiesen [9]. Über ein Reaktionsprodukt von TDMAB mit elementarem Iod (**1**) und mit 1,3,5-Tricyanobenzol (**2**) wird im folgenden berichtet.

Experimenteller Teil

Präparation

Die Präparation der Titelverbindungen erfolgte nach der Diffusionsmethode in einer H-förmigen Glasapparatur.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. J. Keller.

Verbindung 1

1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol (TDMAB), gelöst in absolutem Ethanol, und doppelt sublimiertes elementares Iod werden in je einem Schenkel der H-Zelle vorgelegt. Dann überschichtet man beide Seiten vorsichtig mit absolutem Essigester und verschließt die Zelle unter Schutzgasatmosphäre. Nach wenigen Tagen saugt man lange, dunkelrote nadelartige Kristalle ab. Diese werden mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Fp.: 220 °C (ab 110 °C beginnende Zersetzung).
Analyse berechnet für die Zusammensetzung (TDMAB)₂I₆, C₂₄H₄₂N₆I₆, M_r: 1176,07 g/mol.

Ber. C 19,41 H 3,60 N 7,14,
Gef. C 21,80 H 3,22 N 6,24.

Verbindung 2

1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol (TDMAB) und 1,3,5-Tricyanobenzol (TCB), gelöst in Acetonitril, werden in je einem Schenkel der H-Zelle vorgelegt und dann vorsichtig mit weiterem Acetonitril überschichtet. Es entstehen nach wenigen Tagen orange-farbene, plattenförmige Kristalle. Diese werden mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Fp.: 110 °C (Zers.). Analyse berechnet für eine Zusammensetzung (TDMAB)-(TCB), C₂₁H₂₄N₆, M_r: 360,4 g/mol.

Ber. C 70,00 H 6,66 N 23,33,
Gef. C 70,01 H 6,63 N 23,41.

Ergebnisse und Diskussion

Die Atomkoordinaten der Verbindungen sind in Tab. II, die Bindungsabstände in Tab. III und die Bindungswinkel in Tab. IV zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt das Dikation der Verbindung 1, bei dem die Methylprotonen aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen wurden. Donor- und Akzeptormolekül der Verbindung 2 sind in Abb. 2 dargestellt.

Tab. I. Kristallographische Daten.

	1	2
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe	Cmca	Pna ₂ ₁
Achslängen (Å)		
<i>a</i>	10,865(2)	11,074(4)
<i>b</i>	16,737(6)	11,568(4)
<i>c</i>	20,511(9)	16,100(7)
Volumen (Å ³)	3730,1	2062,6
Z	4	4
μ (cm ⁻¹)	49,6	68,0
M _r (g)	1176	360,4
d _{calc} (g/cm ³)	2,1	1,2
Art der Messung		θ/2θ
2θ max (°)		60
Zahl der Reflexe		
gemessen	827	3069
beobachtet	744	921
(I > 2σ(I))		
R _{int}	0,023	0,027
Zahl der LS-Parameter	100	156
R	0,062	0,065
R _w	0,062	0,055

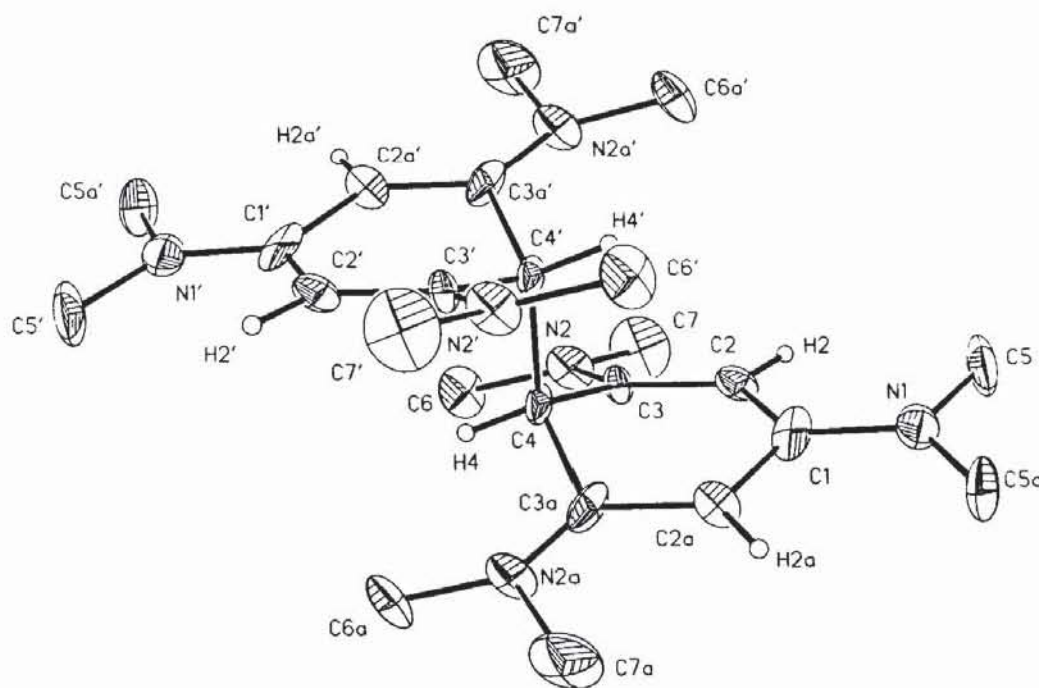


Abb. 1. Verbindung 1:
Bis[tris(dimethylamino)cyclohexadienylum]dication.

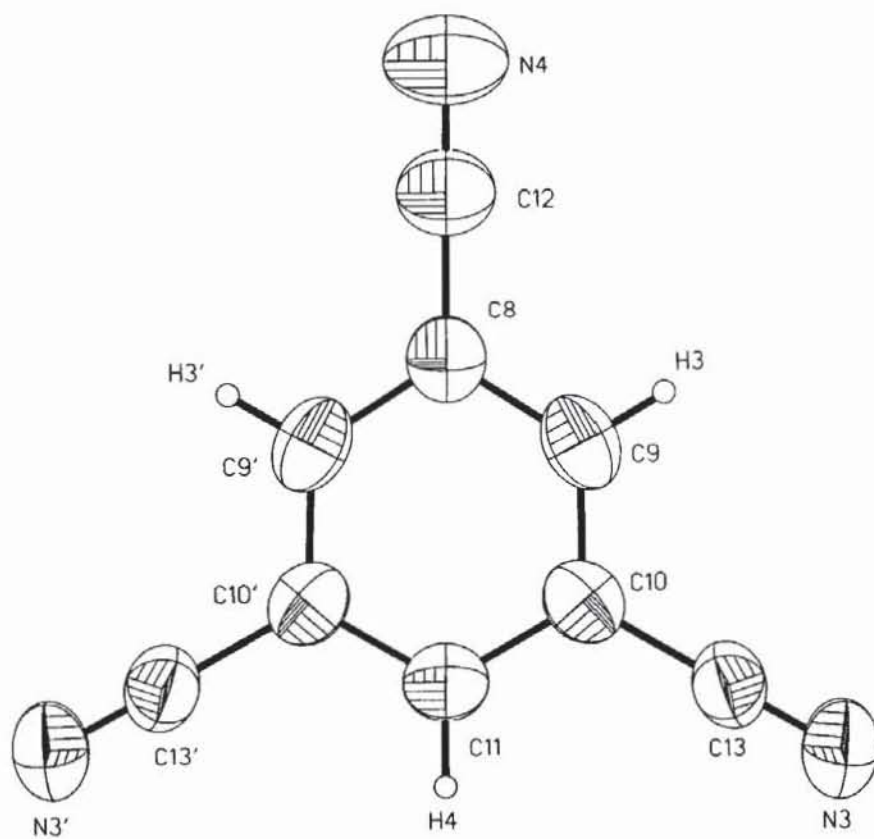
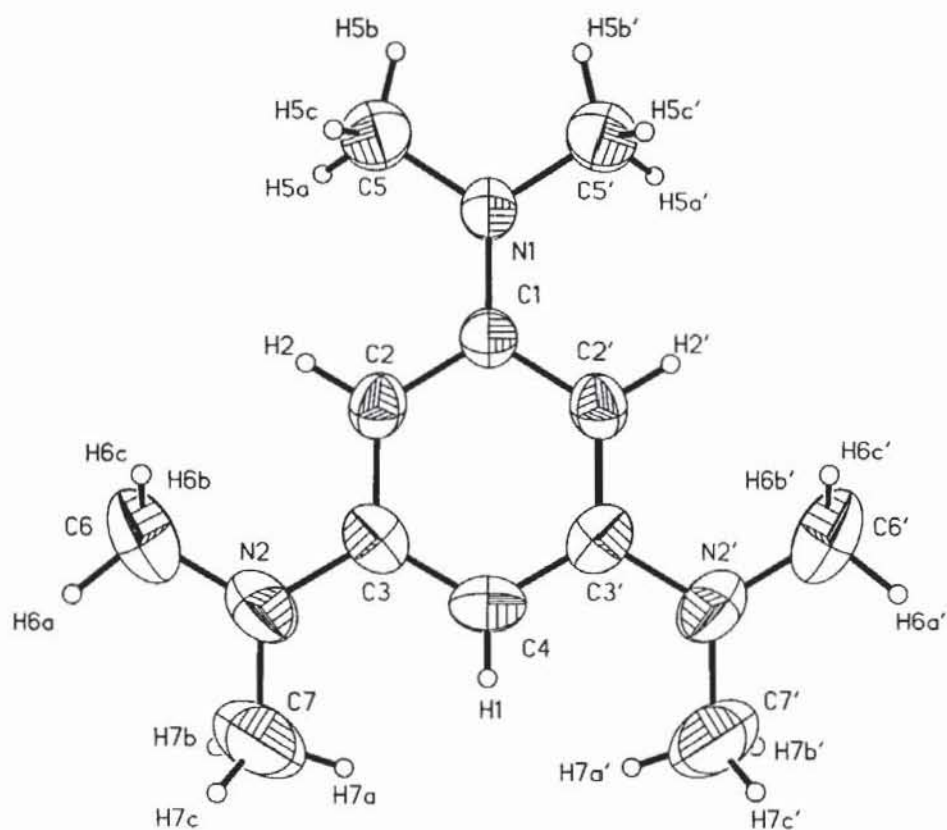


Abb. 2. Verbindung 2: Donor 1,3,5-Tris-(dimethylamino)benzol (oben), Akzeptor 1,3,5-Tricyanobenzol (unten).

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^{-4}$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^{-3}$).

Verbindung 1				
Atom	x	y	z	U
I(1)	0	2514	1144	84
I(2)	0	4141	1705	60
I(3)	0	5689	2316	81
C(1)	5000	6494	- 880	54
C(2)	1184	1306	- 547	39
C(3)	3775	5887	45	44
C(4)	0	425	202	48
C(5)	1240	2065	-1770	78
C(6)	2869	5543	1123	66
C(7)	1700	6191	216	103
N(1)	5000	6883	-1467	62
N(2)	2846	5806	427	50

Verbindung 2				
Atom	x	y	z	U
C(1)	2269	8029	7500	50
C(2)	2598	8572	6763	58
C(3)	3193	9646	6752	62
C(4)	3488	10174	7500	71
C(5)	1328	6381	6742	83
C(6)	3283	9568	5239	109
C(7)	3919	11391	5977	125
C(8)	720	1307	7500	65
C(9)	408	747	6769	71
C(10)	- 191	- 325	6751	61
C(11)	- 497	- 858	7500	64
C(12)	1370	2401	7500	83
C(13)	- 474	- 909	5963	72
N(1)	1627	6993	7500	71
N(2)	3513	10183	6003	96
N(3)	- 666	- 1364	5365	101
N(4)	1880	3266	7500	117

Tab. III. Bindungslängen (\AA).

Verbindung 1			
I(1)-I(2)	2,955(4)	I(2)-I(3)	2,879(4)
C(1)-N(1)	1,368(49)	C(1)-C(2a)	1,490(31)
C(1)-C(2b)	1,490(31)	C(2)-C(1a)	1,490(31)
C(2)-C(3b)	1,403(35)	C(3)-N(2)	1,286(33)
C(3)-C(2b)	1,403(35)	C(3)-C(4a)	1,572(29)
C(4)-C(3a)	1,572(29)	C(4)-C(3b)	1,572(29)
C(4)-C(4b)	1,648(54)	C(5)-N(1a)	1,515(32)
C(6)-N(2)	1,493(32)	C(7)-N(2)	1,395(33)
N(1)-C(5a)	1,515(32)	N(1)-C(5b)	1,515(32)

Verbindung 2			
C(1)-C(2)	1,391(5)	C(1)-N(1)	1,393(8)
C(1)-C(2a)	1,391(5)	C(2)-C(3)	1,407(6)
C(3)-C(4)	1,389(6)	C(3)-N(2)	1,402(6)
C(4)-C(3a)	1,389(6)	C(5)-N(1)	1,450(5)
C(6)-N(2)	1,443(6)	C(7)-N(2)	1,469(7)
C(8)-C(9)	1,386(5)	C(8)-C(12)	1,457(9)
C(8)-C(9a)	1,386(5)	C(9)-C(10)	1,407(6)
C(10)-C(11)	1,396(6)	C(10)-C(13)	1,473(7)
C(11)-C(10a)	1,396(6)	C(12)-N(4)	1,148(9)
C(13)-N(3)	1,117(6)	N(1)-C(5a)	1,450(5)

Verbindung 1

I(1)-I(2)-I(3)	177,1(0,1)	N(1)-C(1)-C(2a)	120,2(1,5)
N(1)-C(1)-C(2b)	120,2(1,5)	C(2a)-C(1)-C(2b)	119,4(3,1)
C(1a)-C(2)-C(3b)	122,0(2,3)	N(2)-C(3)-C(2b)	127,3(2,4)
N(2)-C(3)-C(4a)	119,2(2,2)	C(2b)-C(3)-C(4a)	113,4(2,2)
C(3a)-C(4)-C(3b)	115,6(2,4)	C(3a)-C(4)-C(4b)	108,8(1,7)
C(3b)-C(4)-C(4b)	108,8(1,7)	C(1)-N(1)-C(5a)	117,2(1,4)
C(3)-N(2)-C(6)	126,9(2,1)	C(3)-N(2)-C(7)	114,4(2,4)
C(6)-N(2)-C(7)	116,6(2,2)		

Verbindung 2

C(2)-C(1)-N(1)	121,4(0,3)	C(2)-C(1)-C(2a)	117,1(0,6)
N(1)-C(1)-C(2a)	121,4(0,3)	C(1)-C(2)-C(3)	122,1(0,4)
C(2)-C(3)-C(4)	119,2(0,5)	C(2)-C(3)-N(2)	121,3(0,4)
C(4)-C(3)-N(2)	119,4(0,6)	C(3)-C(4)-C(3a)	120,1(0,7)
C(9)-C(8)-C(12)	121,9(0,3)	C(9)-C(8)-C(9a)	116,1(0,5)
C(12)-C(8)-C(9a)	121,9(0,3)	C(8)-C(9)-C(10)	123,1(0,4)
C(9)-C(10)-C(11)	119,1(0,4)	C(9)-C(10)-C(13)	121,5(0,4)
C(11)-C(10)-C(13)	119,3(0,4)	C(10)-C(11)-C(10a)	119,4(0,6)
C(8)-C(12)-N(4)	180,0(0,8)	C(10)-C(13)-N(3)	178,5(0,5)
C(1)-N(1)-C(5)	122,4(0,3)	C(1)-N(1)-C(5a)	122,5(0,3)
C(5)-N(1)-C(5a)	114,7(0,5)	C(3)-N(2)-C(6)	118,0(0,4)
C(3)-N(2)-C(7)	121,5(0,4)	C(6)-N(2)-C(7)	119,9(0,4)

Tab. IV. Bindungswinkel ($^\circ$).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52741, des Autors und des Zeitschriftenzititates angefordert werden.

Das Reaktionsprodukt (**1**) kann man als ein dimerisiertes Bis[tris(dimethylamino)cyclohexadienylum]-dikation auffassen, dessen Cyclohexadienylum-Hälften über eine C–C-Bindung miteinander verknüpft sind. Monomere Cyclohexadienylum-Ionen, die auch als aromatische σ -Komplexe bezeichnet werden, sind in jüngster Zeit eingehend untersucht worden [12]. Auffällig sind relativ starke Unterschiede der Bindungslängen dieser prinzipiell ähnlichen aromatischen σ -Komplexe im Vergleich mit der hier veröffentlichten Verbindung **1**.

Bei der Oxidation von 1,3,5-Tris(dialkylamino)-benzolen mit Iod bzw. Iodchlorid wurde im Rahmen dieser Arbeiten allerdings die Entstehung von Biphenylen postuliert [13].

Wie kann man sich nun die Entstehung dieses Produktes vorstellen?

Das freie TDMAB verfügt nach einem einfachen Einelektronen-MO-Schema über sechs Ring- π -Elektronen, vier davon in zwei entarteten HOMOs. Die Oxidation mit Iod zum TDMAB-Radikal-Kation liefert also vorübergehend ein 5- π -Elektronensystem mit einem *bahnentarteten* Grundzustand. Wie theoretisch zu erwarten war, unterliegt dieses – noch hypothetische – Kation einer Jahn-Teller-Verzerrung. Dabei wird offensichtlich ein Elektron an einem der unsubstituierten Ring-C-Atome lokalisiert. Es kommt zu einer Radikaldimerisierung. Die restlichen 4 π -Elektronen werden über ein 1,3,5-Tris(dimethylamino)cyclopentadienylum-System verteilt, dessen 5 C-Atome in einer Ebene liegen. Über die zentrale Ethanbrücke sind zwei dieser Cyclopentadienylum-Kationen miteinander zu einem Dikation verknüpft.

Das „symmetrische“ TDMAB weicht also nach Oxidation einem von uns erhofften *bahnentarteten* Grundzustand aus. Auf der Basis dieser Ergebnisse ist auch anzunehmen, daß das polymere Oxidationsprodukt des Triaminobenzols mit Iod, das mit Zielsetzung „organische Ferromagnetika“ kürzlich eingehender untersucht wurde [7], keine regelmäßigen, ebenen Sechsringe enthält. Ferromagnetische Eigenschaften solch „verzerrter“ Oxidationsprodukte erscheinen somit zunehmend unwahrscheinlicher. $[\text{TDMAB}]_2\text{I}_6$ ist diamagnetisch. Wir versuchen durch Einsatz sterisch besser geeigneter Gegenionen einen planaren Zustand des Radikalkations TDMAB^+ zu stabilisieren.

Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von TDMAB mit 1,3,5-Tricyanobenzol lediglich zu

einem Donor-Akzeptor-Komplex (**2**) mit schwachen elektronischen Wechselwirkungen. Im Kristallgitter liegen voneinander nahezu unabhängige Dimerenpaare vor.

Röntgenographische Untersuchungen

Für die röntgenographischen Untersuchungen der Verbindung **1** wurde ein nadelförmiger Einkristall mit den Abmessungen $0,06 \times 0,2 \times 0,75$ mm an die Spitze einer Glaskapillare aufgeklebt.

Die Zellparameter wurden zunächst grob mit Weissenbergmethoden bestimmt. Die Zentrierung von 27 Reflexen auf einem AED-2-Diffraktometer (Mo- $K\alpha$ -Strahlung) ergab die genauen Dimensionen. Die Intensitätsmessung wurde als θ - 2θ -Abtastung ($3^\circ < 2\theta < 60^\circ$) durchgeführt und ergab 827 unabhängige Reflexe. Für die Absorptionskorrektur wurden 5 Reflexe mit $7,5 < 2\theta < 30,3$ ausgewählt und ψ -Scans durchgeführt ($\mu = 49,67 \text{ cm}^{-1}$).

Die Struktur wurde mit Hilfe der Schweratommethode gelöst. Dabei konnten die Iodpositionen leicht mit einer Pattersonsynthese ermittelt werden. Die restlichen Atomlagen, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, wurden mit Fouriersynthesen bestimmt. Die Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen eingesetzt. Verfeinert wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (block-matrix least squares) mit einer Gewichtung von $w = 1/\sigma^2(F)$, wobei alle Atome, ausschließlich der Wasserstoffatome, mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert wurden. In einer abschließenden Differenzfouriersynthese mit 100 LS-Parametern konnten folgende R -Werte erhalten werden. $R_w = 0,062$, $R = 0,062$. Die Extrema der Restelektronendichte betragen dabei $+0,86$ und $-1,12 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Für die Verbindung **2** wurde ein Kristallblättchen mit den Abmessungen $0,68 \times 0,51 \times 0,17$ mm ausgewählt.

Die Messung wurde wie bei **1** jedoch auf einem Syntex-Diffraktometer mit 25 Zentrierungsreflexen durchgeführt. Es wurden 3069 unabhängige Reflexe erhalten.

Für die Absorptionskorrektur wurden 6 Reflexe mit $7^\circ < 2\theta < 28^\circ$ ausgewählt.

Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Verfeinert wurde wie in **1** beschrieben. Auch hier wurden die Wasserstoffatome in berechnete La-

gen eingesetzt, und die Kohlenstoff- und Stickstoffatome anisotrop verfeinert. Abschließend wurden folgende *R*-Werte bei 156 L. S.-Parametern erhalten: $R = 0,065$, $R_w = 0,055$. Die Restelektronendichte betrug $+0,59$ und $-0,94 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Die Berechnungen wurden mit einem SHELXTL-Programm [10] auf einem Eclipse-Computer mit Streufaktoren (einschließlich anomaler Dispersion) aus den International Tables for X-Ray Crystallography [11] durchgeführt.

-
- [1] Proc. Yamada Conf. Physics and Chemistry of quasi One-dimensional Conductors, *Physica* **143 B**, 281 (1986).
- [2] Proc. Int. Conf. Science and Technology of Synthetic Metals, *Synthetic Metals* **Vol. 19** (1987).
- [3] R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* **54**, 927 (1982) und dort zitierte Literatur.
- [4] S. C. Abrahams, H. E. Bair, F. J. DiSalvo, P. March und L. A. Deuring, *Phys. Rev.* **B 29**, 1258 (1984).
- [5] T. P. Radakrishnan, Z. G. Soos, H. Endres und L. Z. Azevedo, *J. Chem. Phys.* **85**, 1126 (1986).
- [6] K. A. Williams, M. J. Nowak, E. Dormann und F. Wudl, *Synthetic Met.* **14**, 233 (1986).
- [7] J. B. Torrance, S. Oostra und A. Nazzal, *Synthetic Met.* **19**, 709 (1987).
- [8] F. Effenberger und R. Niess, *Chem. Ber.* **101**, 3787 (1968); *Angew. Chem.* **79**, 1100 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 1067 (1967).
- [9] H. J. Keller, Z. G. Soos, in F. L. Boschke (Herausg.): *Topics in Current Chemistry*, Vol. **127**, 169. Springer Verlag, Heidelberg (1985).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Univ. Göttingen, FRG (1983)
- [11] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. **IV**, Kynoch Press, Birmingham (1974). (Present distributor: D. Reidel, Dordrecht.)
- [12] F. Effenberger, F. Reissinger, K. H. Schönwälder, P. Bäuerle, J. J. Stezowski, K. H. Jogun, K. Schöllkopf und W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 882 (1987) und dort zitierte Literatur.
- [13] P. Menzel und F. Effenberger, *Angew. Chem.* **84**, 954 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 922 (1972).