zienten am System Poly-*p*-dimethylaminostyrol/Tetracyanchinodimethan wurde nachgewiesen, daß Elektronen die Ladungsträger sind.

Es wird gezeigt, daß Acceptoren, die Radikalanionen bilden, die Leitfähigkeit des Poly-*p*-dimethylaminostyrols beträchtlich erhöhen (von $< 10^{-15}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ auf etwa $10^{-10}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bei 60 °C).

Da die Leitfähigkeit der Proben stark mit wachsender Acceptor-Konzentration zunimmt, scheidet ein Bändermodell zur Erklärung des Ladungstransportes aus. Der Ladungstransport in diesen Systemen beruht auf einem Hüpfen von Elektronen zwischen Radikalanionen und neutralen Acceptormolekülen über eine Potentialschwelle, deren Höhe die Aktivierungsenergie angibt. Ein ähnlicher Leitungsmechanismus tritt bei der Tieftemperaturleitfähigkeit in dotiertem Germanium auf, wenn die Majoritätszentren teilweise durch Minoritätszentren kompensiert sind.

Makromolekulare organische Halbleiter mit Phthalocyanin-Struktur

G. Manecke, D. Woehrle und *G. Kossmehl*, Berlin

Tetracyanthiophen *(1)*, Tetracyanfuran *(2)* sowie Octacyantriphenylphospholidin *(3)* wurden in Polymere mit Phthalocyanin-Struktur übergeführt, indem sie mit verschiedenen Metallacetylacetonaten umgesetzt wurden. Eingehend wurde die Reaktion von *(1)*, *(2)* und *(3)* mit Kupferacetylacetonat in verschiedenen Molverhältnissen sowie unter Zugabe von *o*-Phthalodinitril untersucht.

Die Produkte sind dunkelfarbig bis schwarz und unlöslich. Sie wurden durch Elementaranalyse, IR- und ESR-Spektren sowie röntgenographisch charakterisiert.

Zwischen 20 und 150 °C wurde die Gleichstromleitfähigkeit bei einem Druck von 1500 kp cm^{-2} gemessen. Gemäß

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-A/2kT)$$

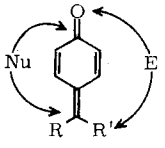
wurde die Aktivierungsenergie bestimmt. Die maximalen Leitfähigkeiten bei 300 °K betragen für die Kupferchelate von *(1)* $\sigma = 5{,}7 \cdot 10^{-5}$, von *(2)* $\sigma = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ und von *(3)* $\sigma = 2{,}2 \cdot 10^{-9}\,Ohm^{-1}\,cm^{-1}$. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 0,36 und 1,29 eV. Mit steigendem Druck nimmt die Leitfähigkeit zu. Für verschiedene Metallchelate von *(1)* scheint ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und den Ionisierungsspannungen oder den Ionenradien der Metalle zu bestehen.

Die Messung der Thermospannung der Kupferchelate von *(1)*, *(2)* und *(3)* ergab p-Leitung. Für den Bereich von 20 bis 70 °C wurden Seebeck-Koeffizienten von +83 bis +3160 µV/°C gefunden. [VB 34]

Aus der Chemie der Chinonmethide und Chinodimethane

Von *R. Gompper*[*]

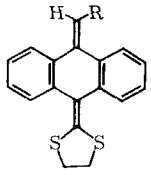
ω,ω-Bis-alkylthio-chinonmethide[1] *(1a)* und verwandte Verbindungen *(1b)* sind ambifunktionelle Nucleophile und Elektrophile.



(1a), R = R' = SR
(1b), R = R' = NR_2, OR, Hal

Zu den typischen Reaktionen von *(1a)* mit Elektrophilen gehören die Reaktionen mit PCl_5 oder $SOCl_2$, wobei z.B. *p*-Chloraryl-1,3-dithiolaniumsalze gebildet werden. In den Umsetzungen mit Diphenylketen unterscheiden sich die *o*- und *p*-Chinodimethide: während die *p*-Verbindungen Diphenylchinodimethane liefern, entstehen aus den *o*-Verbindungen Dihydrocumarine.

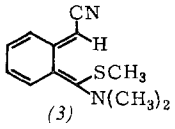
Die Umsetzung von *(1a)* mit Nucleophilen führt normalerweise zur Abspaltung von RSH; mit Aminen entstehen so beispielsweise *(1b)*, R=R'=NR_2. Lediglich bei der Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf Verbindungen des Typs *(1a)* der Anthracenreihe wird die CO-Gruppe angegriffen; es resultieren *p*-Chinodimethane *(2)*, die sich durch Halochromie auszeichnen (Violettfärbung).



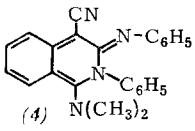
(2), R = Alkyl, C_6H_5

Die Synthese weiterer *p*-Chinodimethane gelingt 1. durch Erhitzen von Phenylmalonsäuredinitril und verwandten Verbindungen z.B. mit 2-Methylthio-1,3-dithiolanium-methylsulfat[2], oder 2. durch Abspaltung von HX aus *N,N*-disubstituierten *p*-Cyanmethyl-thiobenzimidiumsäureester-Salzen. Die Farbe der *p*-Chinodimethane ist stark vom Anellierungsgrad abhängig. Als Modelle zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen Farbe und Konstitution wurden strukturverwandte 2-Aryl-1,3-dithiolanium-Salze durch Dehydrierung entsprechender Aldehydmercaptale hergestellt.

Die Methode 2 erlaubte erstmalig die Synthese eines bei −40 bis −20 °C stabilen *o*-Chinodimethans *(3)*, dem anscheinend die Valenzisomerisierung zum substituierten Benzocyclobuten verwehrt ist. *(3)* dimerisiert bei Raumtemperatur rasch zu einem Dibenzocyclooctatetraen und reagiert mit Acetylendicarbonsäureester zu einem Naphthalinderivat.



(3)



(4)

Heterocyclen mit *o*-Chinodimethan-Struktur, z.B. *(4)*, entstehen bei der Umsetzung von *(3)* mit Diphenylcarbodiimid, Phenylisocyanat, Phenylsenföl und Schwefelkohlenstoff. Durch Substitution von *(3)* mit 2,4-Dinitrofluorbenzol gelangt man zu einem *o*-Chinodimethan, das auch bei Raumtemperatur stabil ist.

[GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 18. November 1966 in Würzburg] [VB 40]

Die Beeinflussung koordinationschemischer Reaktionen durch das Lösungsmittel

Von *V. Gutmann*[*]

Lösungsmittel lassen sich in Donor- und Akzeptorlösungsmittel einteilen. Die Wechselwirkung eines kovalenten Akzeptormoleküls mit einem Donorlösungsmittel-Molekül (D) kann kalorimetrisch gemessen werden. Als Donorzahl (DZ_{SbCl_5}) werden die (−ΔH)-Werte für die Reaktion

$$SbCl_{5(gel.)} + D_{(gel.)} \rightleftharpoons D \cdot SbCl_{5(gel.)} - \Delta H_{DSbCl_5}$$

bezeichnet. Sie sind proportional den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K_1 und den (−ΔH)-Werten der Lösungsmittel gegenüber anderen Akzeptoren, wie $SbCl_3$, $SbBr_3$, $(CH_3)_3SnCl$, J_2 oder Phenol.

Die Bildung eines Chlorokomplexes durch Zugabe von Chloridionen wird als Ligandentauschreaktion betrachtet:

$$D \cdot SbCl_{5(gel.)} + Cl^- \rightleftharpoons [SbCl_6]^- + D_{(gel.)}$$

[*] Prof. Dr. R. Gompper
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] *R. Gompper, R. R. Schmidt* u. *E. Kutter*, Liebigs Ann. Chem. *684*, 37 (1965); Chem. Ber. *98*, 1374 (1965).

[2] *R. Gompper, E. Kutter* u. *H.-U. Wagner*, Angew. Chem. *78*, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. *5*, 517 (1966).

[*] Dr. V. Gutmann
Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule
Wien VI (Österreich), Getreidemarkt