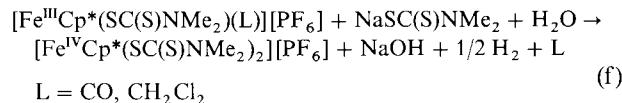


CH_2Cl_2 , 25 °C; 13.5 min in Me_2CO , 5 °C; 5 min in MeCN , 5 °C). Dies legt einen assoziativen Mechanismus nahe, bei dem die Bildung von 19e-Intermediaten oder -Übergangszuständen geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei der Reaktion der Verbindungen **2**–**4** in situ mit einem Äquivalent PPh_3 wird der bekannte inerte Komplex **8**^[7] gebildet.



Bei der Umsetzung von **1**[⊕] mit einem Äquivalent $\text{Na}^{+}\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 bei 20 °C geht das zunächst gebildete rote **4**[⊕] innerhalb von 1.5 h in den grünen Komplex **6**[⊕] über [Gl. (e)], der in 75% Ausbeute (0.2 mmol Ansatz) kristallisierte und ^1H -¹³C-NMR-, IR- sowie Mößbauer-spektroskopisch als ein 18e- Fe^{IV} -Komplex identifiziert wurde; das in der Reaktion gebildete NaOH wurde mit 0.01 N HCl-Lösung titriert, seine Menge entsprach der nach Gleichung (f) zu erwartenden; H_2 wurde gaschromatographisch nachgewiesen. Bei dieser Reaktion wird also Wasser reduziert.



Wir vermuten, daß als Intermediat der Reaktion (f) die 19e-Spezies **6** auftritt und daß diese das Wasser reduziert. Das Cyclovoltammogramm von **6**[⊕] zeigt ein quasi-reversibles Redoxsystem **6**[⊕]/**6** mit $E^\circ = -0.248 \text{ V}$ vs SCE. Der Komplex **6**[⊕] entsteht auch in geringerer Ausbeute (30–40%) durch Disproportionierung der 17e-Komplexe **1**[⊕]–**5**[⊕] und **8**[⊕] bei 20 °C, wenn kein $\text{Na}^{+}\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2$, wohl aber Wasser vorhanden ist. Eine schnelle Reduktion von **6**[⊕] zu **6** kann bei 20 °C in THF durch ein Äquivalent $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]$ erreicht werden. Der violett-türkisblaue 19e- Fe^{III} -Komplex **6** ist etherlöslich und zeigt ein für 19e-Fe-Spezies typisches^[8] ESR-Spektrum (bei 20 K als Feststoff: $g = 2.268, 2.126, 2.035$).

Über die 17e-Komplexe des Typs **A** sind somit mehrere Redoxpaare zugänglich geworden, von denen beide Partner isoliert und charakterisiert werden konnten. Ihre Reaktionen belegen die guten Elektronenreservoir-Eigenschaften

Tabelle 1. Physikalische Daten der Kationen **1**[⊕]–**4**[⊕] und **6**[⊕] als PF_6^{\ominus} -Salze.

1 [⊕] :	Mößbauer-Daten (mm s^{-1} vs Fe; 298 K, 77 K): $IS = 0.518, QS = 0.686$. IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ 2030, 1985 (CO), 1550 (CN), 1015 (CS). ESR (feste Probe, 10 K): $g_1 = 2.239, g_2 = 2.107, g_3 = 2.049$; orthorhomischer Übergang bei 200 K: $g_1 = 2.237, g_{2,3} = 2.071$. Elektronenspektrum (MeCN): $\lambda [\text{nm}] (\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}])$ 584 (811), 452 (2451). Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{FeNOPS}_2\text{F}_6$: C 34.72, H 4.37, Fe 11.53, N 2.89; gef.: C 34.19, H 4.36, Fe 12.11, N 2.77
2 [⊕] :	IR (MeCN, 298 K): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1535$ (CN), 1035 (CS). ESR (CH_3CN , 20 K): $g_1 = 2.611, g_2 = 2.184, g_3 = 2.001$. Elektronenspektrum (MeCN, 5 °C): $\lambda [\text{nm}] (\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]) = 514$ (1823). Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{FeS}_2\text{N}_2\text{PF}_6$: C 36.23, H 4.86, N 5.63; gef.: C 36.48, H 4.63, N 5.08
3 [⊕] :	IR (Me ₂ CO, 298 K): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1510$ (CN), 1015 (CS). ESR (Me ₂ CO, 20 K): $g_1 = 2.453, g_2 = 2.035, g_3 = 1.995$
4 [⊕] :	IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1520$ (CN), 1015 (CS). ESR (CH_2Cl_2 , 20 K): $g_1 = 2.571, g_2 = 2.135, g_3 = 1.990$
6 [⊕] :	¹ H-NMR (CD_3CN , 20 °C, TMS): $\delta = 3.228$ (s, 12 H; NME), 1.279 (s, 15 H; Me). ¹³ C-NMR (CD_3CN): $\delta = 200.56$ (CN), 106.04 (C_5Me_5), 38.42 (NME), 9.75 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_3$). IR (KBr-Preßling, 298 K): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ 1540 (CN), 1005 (CS). Mößbauer-Daten (mm s^{-1} vs Fe, 298 K, 77 K): $IS = 0.460, QS = 0.220$. Cyclovoltammetrie (Dimethylformamid, 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$, 298 K, $v = 400 \text{ mV s}^{-1}$, Pt): $E^\circ [\text{V}]$ vs SCE = −0.248 ($\Delta E_p = 135 \text{ mV}$, $i_a/i_c = 0.89, \alpha = 0.67, D = 1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, k_s = 4 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}, \Delta G^\circ = 5.88 \text{ kcal mol}^{-1}$), −0.765 ($\Delta E_p = 210 \text{ mV}$, $i_a/i_c = 0.88, \alpha = 0.60, D = 1.46 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, k_s = 2.3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}, \Delta G^\circ = 5.62 \text{ kcal mol}^{-1}$). Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{S}_4\text{N}_2\text{FePF}_6$: C 33.33, H 4.72, N 4.85; gef.: C 33.59, H 4.71, N 4.65

des SC(S)NMe₂-Liganden sowie 19e-Spezies als Intermedia te bei den Reaktionen der 17e-Spezies mit einer Reihe von Liganden.

Ein eingegangen am 14. Oktober 1988 [Z 3009]

CAS-Registry-Nummern:

1: 8451-24-2/1[⊕] PF_6^{\ominus} : 119366-46-0/2: 119366-39-1/2[⊕] PF_6^{\ominus} : 119366-47-1/3: 119366-40-4/3[⊕] PF_6^{\ominus} : 119366-49-3/4: 119366-41-5/4[⊕] PF_6^{\ominus} : 119366-51-7/5: 119366-42-6/5[⊕] PF_6^{\ominus} : 119366-53-9/6: 119366-43-7/6[⊕] PF_6^{\ominus} : 119366-55-1/7: 89875-07-0/8: 119366-44-8[⊕] PF_6^{\ominus} : 118228-79-8/[FeCp₂][⊕] PF_6^{\ominus} : 11077-24-0/[FeCp(C₆Me₆)]: 70414-92-5/NaSC(S)NMe₂: 128-04-1/[FeCp*(CO)₂]-Dimer: 35344-11-7.

- [1] a) H. Bock, *Angew. Chem.* 89 (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 613; b) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 187; c) T. L. Brown, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 331 (1980) 80; d) D. Astruc, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1189.
- [2] a) M. Chanon, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 214; b) J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 139; c) D. Astruc, *Angew. Chem.* 100 (1988) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 643.
- [3] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessl, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 423.
- [4] a) D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* 3 (1984) 1094; b) D. Catheline, E. Román, D. Astruc, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4508.
- [5] J. Morrow, J. Ruiz, M.-H. Desbois, J.-M. Manriquez, D. Astruc, *Organometallics* 6 (1987) 2605.
- [6] D. Astruc, J.-R. Hamon, M. Lacoste, M.-H. Desbois, A. Madonik, E. Roman in R. B. King, J. J. Eisch (Hrsg.): *Organometallic Synthesis*, Vol. IV, Elsevier, Amsterdam 1988, S. 172.
- [7] a) C. Amatore, J.-N. Verpeaux, A. Madonik, M.-H. Desbois, D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1988, 200; b) die elektrokatalysierte Umwandlung von **7** in **1** kann auch mit einem reduzierten Initiator (0.35 Äquivalente Naphthalinnatrium) erreicht werden. Die Ausbeute beträgt 66%; eine Nebenreaktion, die zum Kettenabbruch führt, ist **1**[⊕] → ⁰SC(S)NMe₂ + [FeCp*(CO)₂]⁰ → Dimer, 33%.
- [8] M. V. Rajasekharan, S. Giezyński, J. H. Ammeter, N. Ostwald, J.-R. Hamon, P. Michaud, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2400.

Neue Zwischenstufen der Cyclotrimerisierung von Thioxophosphor(v)-Kationen mit Alkinen**

Von Ekkehard Lindner*, Volker Käss, Wolfgang Hiller, und Riad Fawzi

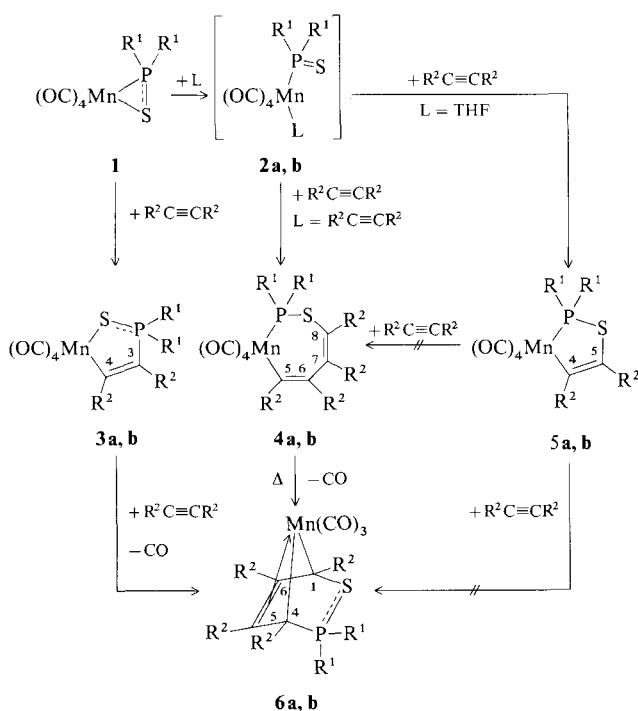
Die Cyclotrimerisierung von Alkinen ist ein wichtiger und eingehend untersuchter Zugang zu Benzolderivaten^[1]. Durch die Einführung von Heteroatomen wie N, O, P oder S läßt sich die Produktpalette erheblich erweitern^[2]. Die Cyclotrimerisierung von Alkinen an Übergangsmetallkomplexen verläuft über Bisalkin-Komplexe, die unter C-C-Verknüpfung in Metallacyclopentadiene übergehen^[3]. Letztere können mit einem weiteren in die Koordinationssphäre des Metalls eintretenden Alkin auf zwei Arten reagieren: entweder durch formale Insertion des Alkins in eine M–C-Bindung zu Metallacycloheptatrienen oder durch Cycloaddition zu Metallabicycloheptadienen^[4]. Alternativ ist auch eine direkte Diels-Alder-Cycloaddition ohne vorherige Koordination des Alkins an das Metall möglich. Sie tritt vor allem bei stark aktivierten Alkinen auf^[5].

Die Cyclotrimerisierung von $\text{R}_2\text{P}=\text{S}$ -Kationen mit Alkinen läßt sich nur an 3d-Metallen durchführen, höhere Homologe zeigen diese Reaktion nicht^[6]. Bei der Verwendung von Mangan beobachtete man als Intermediate bislang nur Thiaphosphatellacyclopentadiene und -bicycloheptadiene.

[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. V. Käss, Dr. W. Hiller, Dr. R. Fawzi
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 62. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. V. K. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium. – 61. Mitteilung: E. Lindner, K. E. Frick, M. Stängle, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* 122 (1989) 53.

ne. Aus letzteren sind sonst schwer herstellbare hochsubstituierte Thiophene, Phosphole und deren Komplexe zugänglich^[2 b]. Uns gelang jetzt die Isolierung von zwei weiteren für das Verständnis des Mechanismus der Mischcyclotrimerisierung wichtigen Zwischenstufen.



Schema 1. $R^1 = \text{Cyclohexyl}$, $L = \text{THF}$, $R^2C\equiv CR^2$; a, $R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$; b, $R^2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Die Numerierung der Ringkohlenstoffatome dient der Zuordnung der NMR-Signale.

Bei der Umsetzung von $[\text{BrMn}(\text{CO})_5]$ mit $\text{R}_2^1\text{P}(\text{S})\text{H}$ in Gegenwart einer Base erhält man **1**, den ersten (η^2 -Diorganothioxophosphor)mangan-Komplex (Schema 1), dessen kinetische Stabilisierung auf die sterisch anspruchsvollen Cyclohexylreste am Phosphor zurückzuführen ist. Bei kleineren Substituenten ($R^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) erfolgt sofortige Dimerisierung zu $[(\text{OC})_4\text{Mn}(\mu-\text{S}=\text{PR}_2^1)]_2$. Diese Dimere stehen mit den durch Alkine abfangbaren Monomeren $[(\text{OC})_4\text{Mn}(\eta^2-\text{S}=\text{PR}_2^1)]$ im Gleichgewicht.

Die Umsetzung von **1** mit den Acetylendicarbonsäureestern $R^2C\equiv CR^2$ führte in THF bereits unter milden Reaktionsbedingungen zu den Manganacyclopentadienen **3a, b** und nachfolgend zu den Manganabicycloheptadienen **4a, b**^[7]. Außerdem erhielt man die P-isomeren Metallacyclo-

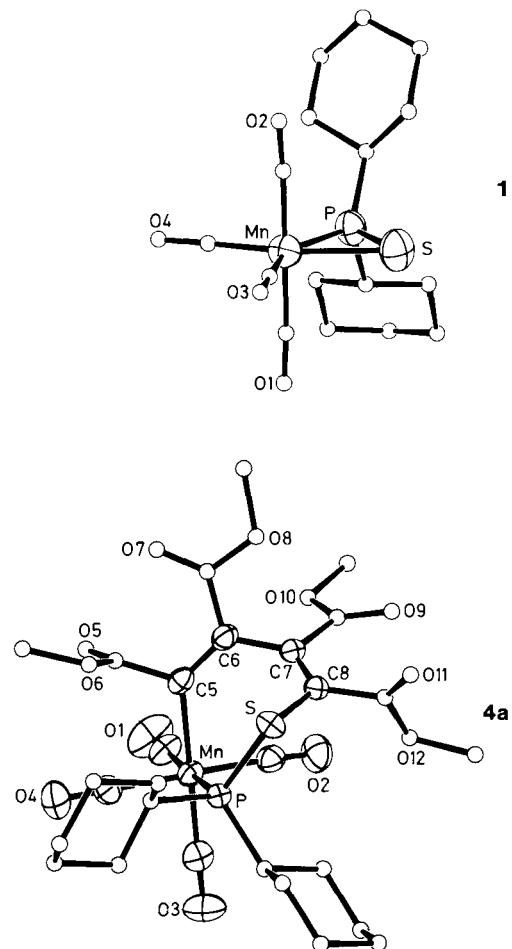


Abb. 1. Strukturen von **1** (oben) und **4a** (unten) im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [$^\circ$]: **1**: Mn-S 244.0(2), Mn-P 226.1(2), S-P 200.6(2), S-Mn-P 50.4(1), Mn-S-P 60.2(1), Mn-P-S 69.5(1). – **4a**: Mn-P 233.3(1), S-P 212.9(1), Mn-C5 208.4(4), C5-C6 135.2(6), C6-C7 148.3(6), C7-C8 132.8(5), S-C8 177.7(4); Mn-P-S 116.4(1), P-Mn-C5 87.1(2), P-S-C8 105.6(1).

pentene **5a, b** und in geringer Ausbeute erstmals die P-isomeren Metallacycloheptadiene **4a, b**. In Hexan dagegen sind **4a, b** die aus der Reaktionslösung ausfallenden Hauptprodukte; sie lagern sich in siedendem THF quantitativ unter CO-Abspaltung in **6a, b** um. Überraschenderweise lassen sich weder **4a, b** noch **6a, b** aus den P-isomeren Metallacyclopentenen **5a, b** und freiem Alkin herstellen.

Die Metallabicycloheptadiene **6a, b** entstehen demnach auf zwei parallelen Wegen: Freies Alkin reagiert mit **1** unter

Tabelle 1. Spektroskopische Daten, R_f -Werte und Schmelzpunkte von **1** und **3a–6a**.

	1	3a	4a	5a	6a
IR [cm ⁻¹]: v(CO) [a]	2071 m 2000 s 1986 vs 1958 s	2079 m 2001 vs 1996 sh 1950 s	2080 m 2020 s 1996 vs 1970 s	2074 m 2001 sh 1995 vs 1958 s	2018 vs 1950 s 1943 sh
v(PS) [b]	535	534	517	534	537
³¹ P(¹ H)-NMR [c]	82.1	101.6	166.8	126.0	92.0
¹³ C(¹ H)-NMR [d]		159.61(C3) [e] 130.77(C4)	133.05(C5) [f] 131.09(C6) [h] 145.02(C7) 193.15(C8) [l]	134.02(C4) [g] 160.54(C5) [i] 52.93(C1) 51.90(C4) [j] 103.97(C5) [k]	
M^\oplus [m]	396	538	680	538	652
R_f [n]	0.83	0.33	0.11	0.30	0.14
Zers. [°C]	128	137	157	148	169

[a] In CCl_4 . [b] In KBr . [c] In THF, δ -Werte relativ zu 85proz. H_3PO_4 in $[\text{D}_6]$ Aceton ext., -40°C . [d] In CDCl_3 , δ -Werte relativ zu TMS, nur Ringkohlenstoffatome. [e] d, $^1J_{\text{PC}} = 27.3$ Hz. [f] d, $^2J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz. [g] d, $^2J_{\text{PC}} = 14.1$ Hz. [h] d, $^3J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz. [i] d, $^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz. [j] d, $^1J_{\text{PC}} = 36.1$ Hz. [k] d, $^2J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz. [l] d, $^2J_{\text{PC}} = 21.9$ Hz. [m] Aus Felddesorptionsmassenspektren. [n] An Kieselgel mit Petrolether ($60-90^\circ\text{C}$)/Ethylacetat (10/1).

Einschiebung in die Mn—P-Bindung zu **3** und dann weiter zu **6**. Alternativ dazu öffnet sich die Mn—S-Bindung von **1** – dieser Schritt wurde beim analogen Cobaltkomplex durch CO-Anlagerung bewiesen^[18] –, und die entstehende 16-Elektronenspezies wird durch Anlagerung eines Donorliganden L stabilisiert. Ist die Koordinationsstelle durch ein Solvensmolekül L blockiert, bildet sich wenig **4**, da eine [2 + 2 + 2]-Cycloaddition erst nach Verdrängung von L durch ein Alkinmolekül möglich ist. In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wie Hexan wird das 16-Elektronen-Komplexfragment nur durch das Alkin stabilisiert. Die Weiterreaktion verläuft deshalb wesentlich schneller, und es bildet sich hauptsächlich **4**, das beim Erwärmen in THF in **6** übergeht.

Die Verbindungen **1** und **3–6** wurden durch vollständige Elementaranalysen, Massen-, IR- und NMR-Spektren (Tabelle 1), **1** und **4a** außerdem kristallstrukturanalytisch charakterisiert (Abb. 1)^[19].

Während der P-S-Abstand in **1** mit denen anderer (η^2 -Thioxophosphor)metall-Komplexe in Einklang ist^[6, 8, 10], ist er in **4a** wegen der Mn-P-S-C-Anordnung erheblich länger. Der siebengliedrige Ring von **4a** liegt in einer Wannenkonformation vor; seine Faltung ist durch die Orientierung der drei Ebenen Mn-P-C5, P-S-C5-C6 (± 14 pm) und S-C6-C7-C8 (± 0.5 pm) (Interplanarwinkel 145° und 119°) zueinander bestimmt. Die C-C-Bindungslängen sind erwartungsgemäß alternierend^[4].

Arbeitsvorschriften

- Bei 60°C werden je 3.0 mmol $\text{R}_2^1\text{P}(\text{S})\text{H}$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ in 50 mL Diisopropylether zu einer Lösung von 3.0 mmol $[\text{BrMn}(\text{CO})_5]$ in 50 mL Diisopropylether getropft. Nach 1 h Röhren wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 mL Methanol suspendiert, abfiltriert (P4) und mit Methanol gewaschen. Ausbeute: 1.01 g (85%).
- Zu einer Lösung von 0.5 mmol **1** in 25 mL Hexan gibt man 2.0 mmol $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CR}^2$ und röhrt 12 h. Der Niederschlag wird abfiltriert (P4), mit Hexan gewaschen und in Ether gelöst. **4** wird mit Hexan ausgefällt. Ausbeute: 0.238 g (70%) **4a**; 0.213 g (58%) **4b**.

- 3a–6a:** Zu einer Lösung von 1.0 mmol **1** in 50 mL THF gibt man 4.0 mmol $\text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$ und röhrt bei 25°C 4 d. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mitteldrucksäulenchromatographisch (Merk-Lobar-Fertigsäule Gr.B LiChroprep Si 60, 40–63 μm) mit Petrolether (60–90 °C)/Ethylacetat (10/1) gereinigt (vgl. R_f -Werte in Tabelle 1). Ausbeuten: 69 mg (13%) **3a**, 27 mg (4%) **4a**, 102 mg (19%) **5a**, 182 mg (28%) **6a**.

Eingegangen am 20. Oktober 1988 [Z 3019]

CAS-Registry-Nummern:

- 1:** 119208-87-6/**3a:** 119208-89-8/**4a:** 119208-90-1/**4b:** 119208-88-7/**5a:** 119208-91-2/**6a:** 119208-92-3/ $\text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$: 762-42-4/ $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$: 762-21-0/(cyclo-C₆H₁₁)₂P(S)H: 14610-03-8/[BrMn(CO)₅]: 14516-54-2.

- [1] a) E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* 39 (1986) 237, zit. Lit.; b) R. G. Bergman, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 161.
- [2] a) H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248; b) E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *ibid.* 93 (1981) 822 bzw. 20 (1981) 788.
- [3] Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1907.
- [4] H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger, M. J. Romao, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 203.
- [5] D. R. McAlister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1666.
- [6] D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* 192 (1980) 115; H. P. M. M. Ambrosius, J. N. Noordik, G. J. A. Ariaans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 832; D. S. Bohle, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *Angew. Chem.* 100 (1988) 308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 302.
- [7] E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* 93 (1981) 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 787.
- [8] E. Lindner, K. E. Frick, R. Fawzi, W. Hiller, M. Stängle, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1075.
- [9] Kristalldaten: **1** kristallisiert aus Methanol (233 K): triklin, $P\bar{1}$, Gitterkonstanten $a = 1064.1(4)$, $b = 1226.6(6)$, $c = 854.3(3)$ pm, $\alpha = 95.48(3)$, $\beta = 112.86(3)$, $\gamma = 67.51(3)^\circ$, $V = 947.5 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{br.}} = 1.389$ g cm⁻³,

$Z = 2$, Mo_{ka}-Strahlung (Graphitmonochromator). Meßbereich $\vartheta_{\text{max}} = 24^\circ\text{C}$, Gesamtzahl der Reflexe 3183, Zahl der symmetrieeunabhängigen Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ 2360, verfeinerte Parameter 208, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS), $R = 0.045$, $R_w = 0.045$, Lösung der Struktur gelang mit Direkten Methoden (SHELXS). – **4a** kristallisiert aus Methanol (233 K): triklin, $P\bar{1}$, Gitterkonstanten $a = 1286.4(5)$, $b = 1393.0(5)$, $c = 984.0(3)$ pm, $\alpha = 110.51(4)$, $\beta = 103.11(4)$, $\gamma = 83.82(4)^\circ$, $V = 1607.7 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{br.}} = 1.406$ g cm⁻³, $Z = 2$, Mo_{ka}-Strahlung (Graphitmonochromator). Meßbereich $\vartheta_{\text{max}} = 24^\circ$, Gesamtzahl der Reflexe 5328, Zahl der symmetrieeunabhängigen Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ 3389, verfeinerte Parameter 388, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS), $R = 0.041$, $R_w = 0.046$, Lösung der Struktur gelang mit Direkten Methoden (SHELXS). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 332, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] a) E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 523; b) E. Lindner, K. Auch, W. Hiller, R. Fawzi, *ibid.* 96 (1984) 287 bzw. 23 (1984) 320.

Radikalationensalze von Naphthalintetracarbonsäure-Derivaten – eine neue Klasse elektrisch leitfähiger Verbindungen **

Von Gerhard Heywang*, Liborius Born, Hans-Georg Fitzky, Tillmann Hassel, Jürgen Hocker, Hans-Klaus Müller, Bernd Pittel und Sigmar Roth

Professor Hans Rudolph zum 60. Geburtstag gewidmet

In zahlreichen Arbeiten^[1, 2] über den Charge-Transfer-Komplex aus Tetracyanochinodimethan (TCNQ) und Tetra-thiafulvalen (TTF) sind allgemeine Strukturprinzipien für elektrisch leitfähige Molekülkristalle erarbeitet worden. Wegen des relativ schwierigen Zugangs zu den bislang bekannten Charge-Transfer-Komplexen sind weitere, möglichst gut variierbare Radikalationensalze von großem Interesse. Wir berichten nun über neue elektrisch leitfähige Verbindungen auf der Basis von Naphthalintetracarbonsäure-Derivaten.

Nelson^[3] hat durch Elektroreduktion des Naphthalintetracarbonsäuredianhydrids **1** ein Radikalation **1**^{•+} erhalten und ESR-spektroskopisch nachgewiesen. Nach unseren Berechnungen ist die Elektronenaffinität (EA) von **1** sowohl nach der PPP-Methode als auch nach der MNDO-Methode derjenigen von TCNQ vergleichbar: PPP: EA_{TCNQ} = 4.30, EA₁ = 4.03 eV; MNDO: vertikal: EA_{TCNQ} = 2.80, EA₁ = 2.87 eV; adiabatisch: EA_{TCNQ} = 3.43, EA₁ = 3.28 eV. Da die LCAO-Koeffizienten des LUMOs an den Anhydrid-Sauerstoffatomen von **1** gleich Null sind, sollten Naphthalintetracarbonsäurediimide **2** ein vergleichbares Acceptorverhalten zeigen.

Die elektrochemische Reduktion von **1** in Gegenwart von Tetramethylammonium-methylsulfat führt zu blauschwarzen, metallisch glänzenden Nadeln der Zusammensetzung

[*] Dr. G. Heywang (ZF-FKH, Geb. Q18), Dr. L. Born, Dr. H.-G. Fitzky, Dr. T. Hassel, Dr. H.-K. Müller
Zentralbereich Zentrale Forschung
Dr. J. Hocker
Zentralbereich Personal
Dr. B. Pittel
Zentralbereich AG-Verwaltung
BAYER AG, D-5090 Leverkusen
Dr. S. Roth
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie (03 C 203) gefördert.