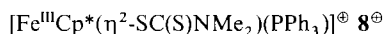
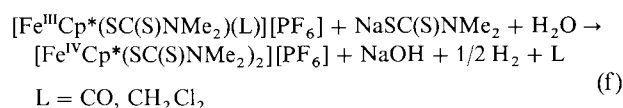


CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C; 13.5 min in Me<sub>2</sub>CO, 5 °C; 5 min in MeCN, 5 °C). Dies legt einen assoziativen Mechanismus nahe, bei dem die Bildung von 19e-Intermediaten oder -Übergangszuständen geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei der Reaktion der Verbindungen 2<sup>+</sup>–4<sup>+</sup> in situ mit einem Äquivalent PPh<sub>3</sub> wird der bekannte inerte Komplex 8<sup>+</sup>[7] gebildet.



Bei der Umsetzung von 1<sup>+</sup> mit einem Äquivalent Na<sup>+</sup>SC(S)NMe<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C geht das zunächst gebildete rote 4<sup>+</sup> innerhalb von 1.5 h in den grünen Komplex 6<sup>+</sup> über [Gl. (e)], der in 75 % Ausbeute (0.2 mmol Ansatz) kristallisierte und <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-, IR- sowie Mößbauer-spektroskopisch als ein 18e-Fe<sup>IV</sup>-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<sub>2</sub> 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<sup>+</sup> zeigt ein quasi-reversibles Redoxsystem 6<sup>+</sup>/6 mit E<sup>0</sup> = –0.248 V vs SCE. Der Komplex 6<sup>+</sup> entsteht auch in geringerer Ausbeute (30–40 %) durch Disproportionierung der 17e-Komplexe 1<sup>+</sup>–5<sup>+</sup> und 8<sup>+</sup> bei 20 °C, wenn kein Na<sup>+</sup>SC(S)NMe<sub>2</sub>, wohl aber Wasser vorhanden ist. Eine schnelle Reduktion von 6<sup>+</sup> zu 6 kann bei 20 °C in THF durch ein Äquivalent [Fe<sup>I</sup>Cp(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)] erreicht werden. Der violett-türkisblaue 19e-Fe<sup>III</sup>-Komplex 6 ist etherlöslich und zeigt ein für 19e-Fe-Spezies typisches<sup>[8]</sup> 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

des SC(S)NMe<sub>2</sub>-Liganden sowie 19e-Spezies als Intermediate bei den Reaktionen der 17e-Spezies mit einer Reihe von Liganden.

Eingegangen am 14. Oktober 1988 [Z 3009]

CAS-Registry-Nummern:

1: 84541-24-2/[<sup>+</sup>PF<sub>6</sub>]: 119366-46-0/2: 119366-39-1/[<sup>+</sup>PF<sub>6</sub>]: 119366-47-1/3: 119366-40-4/[<sup>+</sup>PF<sub>6</sub>]: 119366-49-3/4: 119366-41-5/[<sup>+</sup>PF<sub>6</sub>]: 119366-51-7/5: 119366-42-6/[<sup>+</sup>PF<sub>6</sub>]: 119366-53-9/6: 119366-43-7/[<sup>+</sup>PF<sub>6</sub>]: 119366-55-1/7: 89875-07-0/8: 119366-44-8/[<sup>+</sup>PF<sub>6</sub>]: 118228-79-8/[FeCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>–</sup>: 11077-24-0/[Fe<sup>I</sup>Cp(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)]: 70414-92-5/NaSC(S)NMe<sub>2</sub>: 128-04-1/[FeCp<sup>+</sup>(CO)<sub>3</sub>]-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. Ziessel, *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 Naphthalinatrium) erreicht werden. Die Ausbeute beträgt 66 %; eine Nebenreaktion, die zum Kettenabbruch führt, ist 1<sup>+</sup> → <sup>+</sup>SC(S)NMe<sub>2</sub> + [FeCp<sup>+</sup>(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> → 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 Cyclocotrimerisierung 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<sup>[1]</sup>. Durch die Einführung von Heteroatomen wie N, O, P oder S läßt sich die Produktpalette erheblich erweitern<sup>[2]</sup>. Die Cyclotrimerisierung von Alkinen an Übergangsmetallkomplexen verläuft über Bisalkin-Komplexe, die unter C-C-Verknüpfung in Metallacyclopentadiene übergehen<sup>[3]</sup>. 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<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>.

Die Cyclocotrimerisierung von R<sub>2</sub>P=S-Kationen mit Alkinen läßt sich nur an 3d-Metallen durchführen, höhere Homologe zeigen diese Reaktion nicht<sup>[6]</sup>. Bei der Verwendung von Mangan beobachtete man als Intermediate bislang nur Thiaphosphametallacyclopentadiene und -bicycloheptadie-

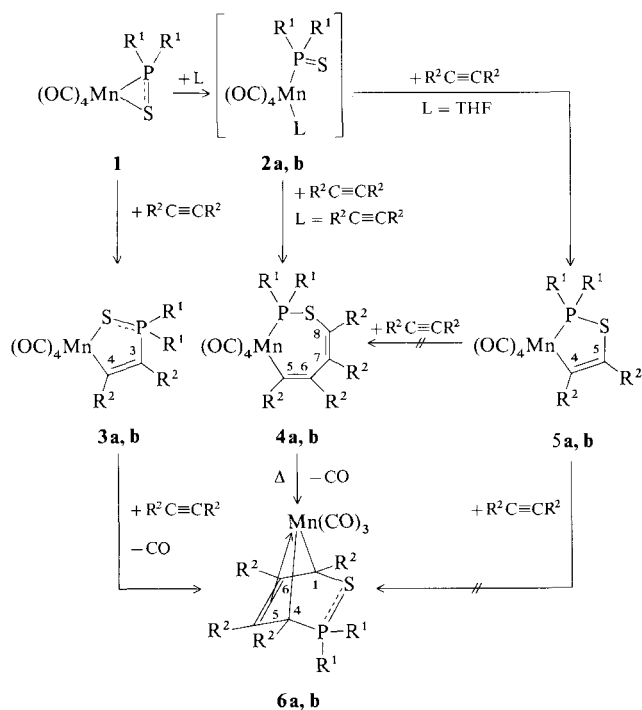
Tabelle 1. Physikalische Daten der Kationen 1<sup>+</sup>–4<sup>+</sup> und 6<sup>+</sup> als PF<sub>6</sub><sup>–</sup>-Salze.

|   |
|---|
| 1 <sup>+</sup> : Mößbauer-Daten (mm s <sup>–1</sup> vs Fe; 298 K, 77 K): IS = 0.518, QS = 0.686. IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>–1</sup> ] 2030, 1985 (CO), 1550 (CN), 1015 (CS). ESR (feinste Probe, 10 K): g <sub>1</sub> = 2.239, g <sub>2</sub> = 2.107, g <sub>3</sub> = 2.049; orthorhombischer Übergang bei 200 K: g <sub>1</sub> = 2.237, g <sub>2,3</sub> = 2.071. Elektronenspektrum (MeCN): $\lambda$ [nm] (ε [L mol <sup>–1</sup> cm <sup>–1</sup> ]) 584 (811), 452 (2451). Elementaranalyse ber. für C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> FeNOPS <sub>2</sub> F <sub>6</sub> : 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 <sup>+</sup> : IR (MeCN, 298 K) $\tilde{\nu}$ [cm <sup>–1</sup> ] = 1535 (CN), 1035 (CS). ESR (CH <sub>3</sub> CN, 20 K): g <sub>1</sub> = 2.611, g <sub>2</sub> = 2.184, g <sub>3</sub> = 2.001. Elektronenspektrum (MeCN, 5 °C): $\lambda$ [nm] (ε [L mol <sup>–1</sup> cm <sup>–1</sup> ]) = 514 (1823). Elementaranalyse ber. für C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> FeS <sub>2</sub> N <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> : C 36.23, H 4.86, N 5.63; gef.: C 36.48, H 4.63, N 5.08  |
| 3 <sup>+</sup> : IR (Me <sub>2</sub> CO, 298 K): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>–1</sup> ] = 1510 (CN), 1015 (CS). ESR (Me <sub>2</sub> CO, 20 K): g <sub>1</sub> = 2.453, g <sub>2</sub> = 2.035, g <sub>3</sub> = 1.995   |
| 4 <sup>+</sup> : IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>–1</sup> ] = 1520 (CN), 1015 (CS). ESR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 20 K): g <sub>1</sub> = 2.571, g <sub>2</sub> = 2.135, g <sub>3</sub> = 1.990  |
| 6 <sup>+</sup> : <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN, 20 °C, TMS): δ = 3.228 (s, 12 H; NMe), 1.279 (s, 15 H; Me). <sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> CN): δ = 200.56 (CN), 106.04 (C <sub>3</sub> Me <sub>3</sub> ), 38.42 (NMe), 9.75 (C <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ). IR (KBr-Preßling, 298 K): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>–1</sup> ] 1540 (CN), 1005 (CS). Mößbauer-Daten (mm s <sup>–1</sup> vs Fe, 298 K, 77 K): IS = 0.460, QS = 0.220. Cyclovoltammetrie (Dimethylformamid, 0.1 M nBu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>–</sup> , 298 K, ν = 400 mV s <sup>–1</sup> , Pt): E <sup>0</sup> [V] vs SCE = –0.248 (ΔE <sub>s</sub> = 135 mV, i <sub>a</sub> /i <sub>c</sub> = 0.89, α = 0.67, D = 1.07 × 10 <sup>–5</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>–1</sup> , k <sub>s</sub> = 4 × 10 <sup>–3</sup> cm s <sup>–1</sup> ; ΔG* = 5.88 kcal mol <sup>–1</sup> ), –0.765 (ΔE <sub>s</sub> = 210 mV, i <sub>a</sub> /i <sub>c</sub> = 0.88, α = 0.60, D = 1.46 × 10 <sup>–5</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>–1</sup> , k <sub>s</sub> = 2.3 × 10 <sup>–3</sup> cm s <sup>–1</sup> ; ΔG* = 5.62 kcal mol <sup>–1</sup> ). Elementaranalyse für C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> S <sub>4</sub> N <sub>2</sub> FePF <sub>6</sub> : C 33.33, H 4.72, N 4.85; gef.: C 33.59, H 4.71, N 4.65 |

[\*] 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<sup>[2 b]</sup>. Uns gelang jetzt die Isolierung von zwei weiteren für das Verständnis des Mechanismus der Mischcyclotrimerisierung wichtigen Zwischenstufen.



Schema 1. R<sup>1</sup> = Cyclohexyl, L = THF, R<sup>2</sup>C≡CR<sup>2</sup>; a, R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; b, R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Die Numerierung der Ringkohlenstoffatome dient der Zuordnung der NMR-Signale.

Bei der Umsetzung von [BrMn(CO)<sub>5</sub>] mit R<sup>1</sup>P(S)H in Gegenwart einer Base erhält man 1, den ersten (η<sup>2</sup>-Diorganothioxophosphor)mangan-Komplex (Schema 1), dessen kinetische Stabilisierung auf die sterisch anspruchsvollen Cyclohexylreste am Phosphor zurückzuführen ist. Bei kleineren Substituenten (R<sup>1</sup> = Me, Et, Ph) erfolgt sofortige Dimerisierung zu [(OC)<sub>4</sub>Mn(μ-S=PR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Diese Dimere stehen mit den durch Alkine abfangbaren Monomeren [(OC)<sub>4</sub>Mn(η<sup>2</sup>-S=PR<sup>1</sup>)] im Gleichgewicht.

Die Umsetzung von 1 mit den Acetylendicarbonsäureestern R<sup>2</sup>C≡CR<sup>2</sup> führte in THF bereits unter milden Reaktionsbedingungen zu den Manganacyclopentadienen 3a,b und nachfolgend zu den Manganabicycloheptadienen 6a,b<sup>[7]</sup>. Außerdem erhielt man die P-isomeren Metallacyclo-

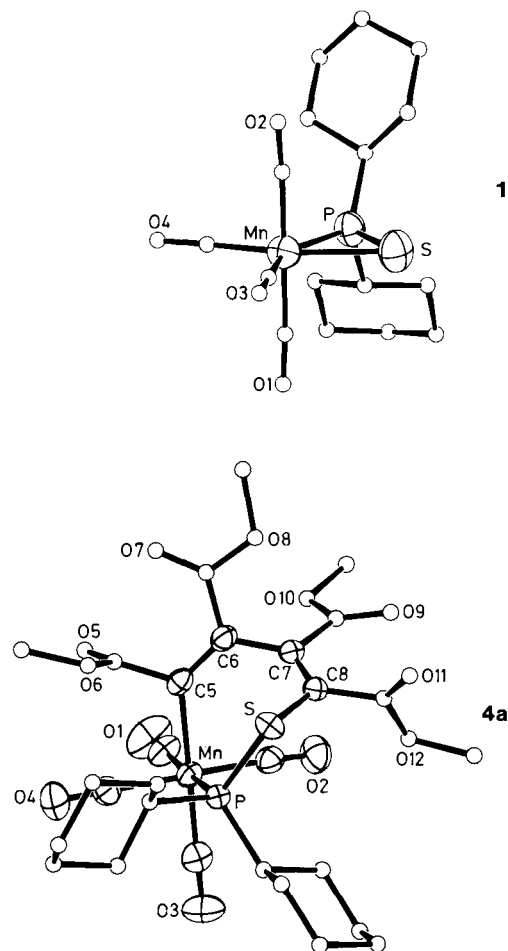


Abb. 1. Strukturen von 1 (oben) und 4a (unten) im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: 1: Mn-S 244.0(2), Mn-P 226.1(2), S-P 200.6(2), S-Mn-P 50.4(1), Mn-S-P 60.2(1), Mn-P-S 69.5(1). – 4a: Mn-P 233.3(1), S-P 212.9(1), Mn-C5 208.4(4), C5-C6 135.2(6), C6-C7 148.3(6), C7-C8 132.8(5), S-C8 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<sub>f</sub>-Werte und Schmelzpunkte von 1 und 3a–6a.

|  | 1                                     | 3a                                     | 4a   | 5a                                     | 6a   |
|--|---------------------------------------|--|--|--|--|
| IR [cm <sup>-1</sup> ]: ν(CO) [a]        | 2071 m<br>2000 s<br>1986 vs<br>1958 s | 2079 m<br>2001 vs<br>1996 sh<br>1950 s | 2080 m<br>2020 s<br>1996 vs<br>1970 s                            | 2074 m<br>2001 sh<br>1995 vs<br>1958 s | 2018 vs<br>1950 s<br>1943 sh                               |
| ν(PS) [b]                                | 535                                   | 534                                    | 517  | 534                                    | 537  |
| <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR [c] | 82.1                                  | 101.6                                  | 166.8  | 126.0                                  | 92.0   |
| <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR [d] |                                       | 159.61(C3) [e]<br>130.77(C4)           | 133.05(C5) [f]<br>131.09(C6) [h]<br>145.02(C7)<br>193.15(C8) [i] | 134.02(C4) [g]<br>160.54(C5) [i]       | 52.93(C1)<br>51.90(C4) [j]<br>103.97(C5) [k]<br>101.58(C6) |
| M <sup>⊙</sup> [m]                       | 396                                   | 538                                    | 680  | 538                                    | 652  |
| R <sub>f</sub> [n]                       | 0.83                                  | 0.33                                   | 0.11   | 0.30                                   | 0.14   |
| Zers. [°C]                               | 128                                   | 137                                    | 157  | 148                                    | 169  |

[a] In CCl<sub>4</sub>. [b] In KBr. [c] In THF, δ-Werte relativ zu 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in [D<sub>6</sub>] Aceton ext., –40 °C. [d] In CDCl<sub>3</sub>, δ-Werte relativ zu TMS, nur Ringkohlenstoffatome. [e] d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 27.3 Hz. [f] d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.2 Hz. [g] d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 14.1 Hz. [h] d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.5 Hz. [i] d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.0 Hz. [j] d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 36.1 Hz. [k] d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.0 Hz. [l] d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 21.9 Hz. [m] Aus Felddesorptionsmassenspektren. [n] An Kieselgel mit Petrolether (60–90 °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<sup>[8]</sup> –, 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)<sup>[9]</sup>.

Während der P-S-Abstand in **1** mit denen anderer ( $\eta^2$ -Thioxophosphor)metall-Komplexe in Einklang ist<sup>[6, 8, 10]</sup>, 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 ( $\pm 14$  pm) und S-C6-C7-C8 ( $\pm 0.5$  pm) (Interplanarwinkel  $145^\circ$  und  $119^\circ$ ) zueinander bestimmt. Die C-C-Bindungslängen sind erwartungsgemäß alternierend<sup>[4]</sup>.

#### Arbeitsvorschriften

**1**: Bei  $60^\circ\text{C}$  werden je 3.0 mmol  $\text{R}_2\text{P(S)H}$  und  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$  in 50 mL Diisopropylether zu einer Lösung von 3.0 mmol  $[\text{BrMn}(\text{CO})_5]$  in 50 mL Diisopropylether getropft. Nach 1 h Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 mL Methanol suspendiert, abfiltriert (P 4) und mit Methanol gewaschen. Ausbeute: 1.01 g (85%).

**4**: 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 rührt 12 h. Der Niederschlag wird abfiltriert (P 4), 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 rührt bei  $25^\circ\text{C}$  4 d. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittelsäulenchromatographisch (Merck-Lobar-Fertigsäule Gr.B LiChroprep Si 60, 40–63  $\mu\text{m}$ ) mit Petrolether ( $60–90^\circ\text{C}$ )/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 [Z3019]

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/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ : 762-21-0/(*cyclo-C}\_6\text{H}\_{11}*) $_2\text{P(S)H}$ : 14610-03-8/ $[\text{BrMn}(\text{CO})_5]$ : 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. Bönemann, *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. Burkhardt, 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,  $\alpha = 95.48(3)^\circ$ ,  $\beta = 112.86(3)^\circ$ ,  $\gamma = 67.51(3)^\circ$ ,  $V = 947.5 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.389$  g cm<sup>-3</sup>.

$Z = 2$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator), Meßbereich  $\Theta_{\text{max}} = 24^\circ\text{C}$ , Gesamtzahl der Reflexe 3183, Zahl der symmetrieunabhängigen 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,  $\alpha = 110.51(4)^\circ$ ,  $\beta = 103.11(4)^\circ$ ,  $\gamma = 83.82(4)^\circ$ ,  $V = 1607.7 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.406$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator), Meßbereich  $\Theta_{\text{max}} = 24^\circ$ , Gesamtzahl der Reflexe 5328, Zahl der symmetrieunabhängigen 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.

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

Nelson<sup>[3]</sup> hat durch Elektroreduktion des Naphthalintetracarbonsäuredianhydrids **1** ein Radikalanion  $\mathbf{1}^{\ominus\ominus}$  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:  $\text{EA}_{\text{TCNQ}} = 4.30$ ,  $\text{EA}_1 = 4.03$  eV; MNDO: vertikal:  $\text{EA}_{\text{TCNQ}} = 2.80$ ,  $\text{EA}_1 = 2.87$  eV; adiabatisch:  $\text{EA}_{\text{TCNQ}} = 3.43$ ,  $\text{EA}_1 = 3.28$  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.