

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^[8] –, 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)^[9].

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

1: Bei 60°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°C 4 d. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels drucksaülenchromatographisch (Merck-Lobar-Fertigsäule Gr. B LiChroprep Si 60, 40–63 μm) 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. Kitauro, 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, $\alpha = 95.48(3)^\circ$, $\beta = 112.86(3)^\circ$, $\gamma = 67.51(3)^\circ$, $V = 947.5 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.389$ g cm⁻³, $Z = 2$, $\text{MoK}\alpha$ -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, $\alpha = 110.51(4)^\circ$, $\beta = 103.11(4)^\circ$, $\gamma = 83.82(4)^\circ$, $V = 1607.7 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.406$ g cm⁻³, $Z = 2$, $\text{MoK}\alpha$ -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^[1, 2] 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.

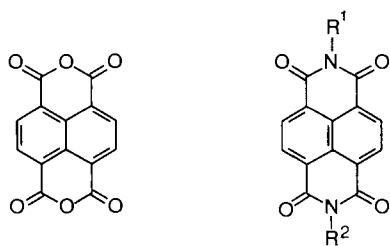
Nelson^[3] hat durch Elektroreduktion des Naphthalintetracarbonsäuredianhydrids **1** ein Radikalanion $\mathbf{1}^{\ominus\ominus}$ erhalten und ESR-spektroskopisch nachgewiesen. Nach unseren Berechnungen ist die Elektronenaffinität (EA) von **1** sowohl nach der PPP-Methode als auch nach der MNDO-Methode 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

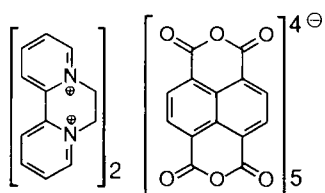
[*] Dr. G. Heywang (ZF-FKH, Geb. Q18), Dr. L. Born, Dr. H.-G. Fitzky, Dr. T. Hassel, Dr. H.-K. Müller
Zentralbereich Zentrale Forschung
Dr. J. Hocker
Zentralbereich Personal
Dr. B. Pittel
Zentralbereich AG-Verwaltung
BAYER AG, D-5090 Leverkusen
Dr. S. Roth
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung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

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

$[N(CH_3)_4]^+ \cdot 1^{\ominus\ominus} (= 3a)$ ($\sigma = 1.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). Analog läßt sich aus **1** eine Vielzahl anderer Komplexsalze herstellen (Tabelle 1).



- 1**
2a, $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Ph}$
2b, $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{CH}_3$
2c, $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, $R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
2d, $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, $R^2 = \text{Ph}$



3h

Bei der Elektrolyse in Gegenwart von Dikation-methylsulfaten wird auch deren Anion in die Komplexsalze eingebaut (siehe **3a** und **3g**). Der Ersatz einer $1^{\ominus\ominus}$ -Einheit durch ein Methylsulfat-Ion bewirkt eine Erhöhung der Leitfähigkeit um zwei Zehnerpotenzen (vgl. **3d/3e** und **3f/3g**). Die Kom-

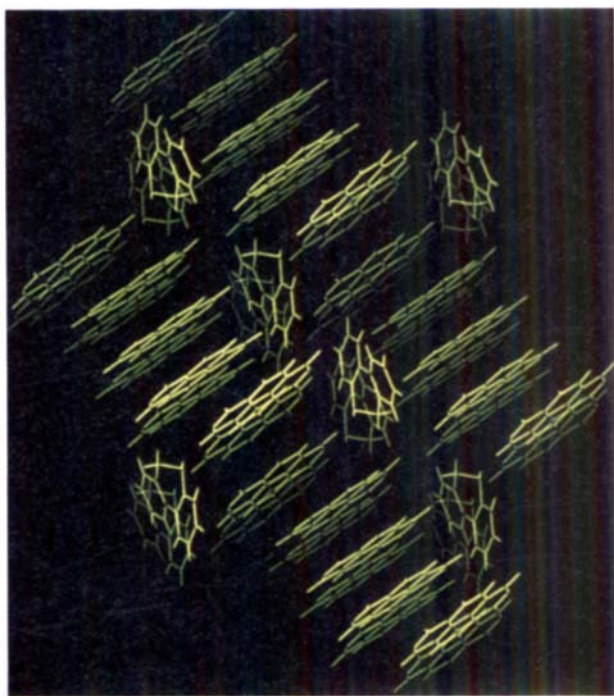


Abb. 1. SMART-Darstellung des Komplexes **3h** zur Demonstration der stapelförmigen Anordnung der anionischen Einheiten. Abgebildet sind zwei Schichten mit den Molekülen **1** aus je vier Elementarzellen.

plexsalze **3h** und **3i** zeigen eine ungewöhnliche Stöchiometrie und die besten Leitfähigkeiten. Die Röntgenstrukturanalyse^[4] von **3h** (Abb. 1) belegt den stapelförmigen Aufbau und ergibt für alle anionischen Einheiten eine Verlängerung der CO-Doppelbindung von ca. 1.185 auf 1.200–1.212 Å; aus der Stöchiometrie von **3h** ergibt sich, daß vier Elektronen von fünf Molekülen **1** übernommen werden. Der Abstand zwischen den Molekülen innerhalb eines Stapels ist mit 3.21–3.36 Å vergleichbar mit dem Molekülebenenabstand in TCNQ-Komplexen^[5].

Die elektrische Leitfähigkeit von **3h** (Abb. 2) ist in einem weiten Bereich praktisch temperaturunabhängig. Beim Abkühlen unter 150 K wird ein Phasenübergang, wie er bei eindimensionalen organischen Leitern zu erwarten ist^[6], beobachtet. Die Folge ist eine rasche Abnahme der Leitfähigkeit.

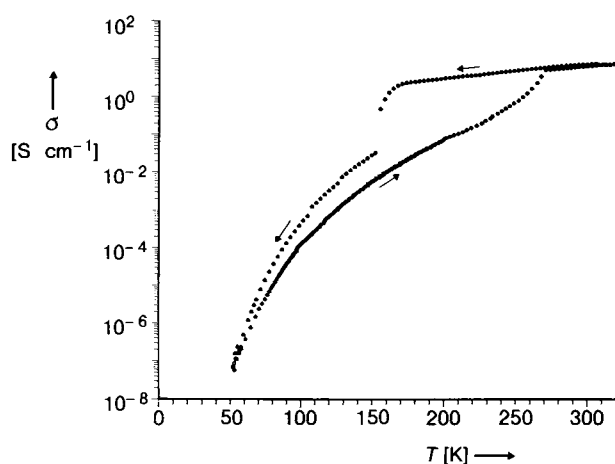
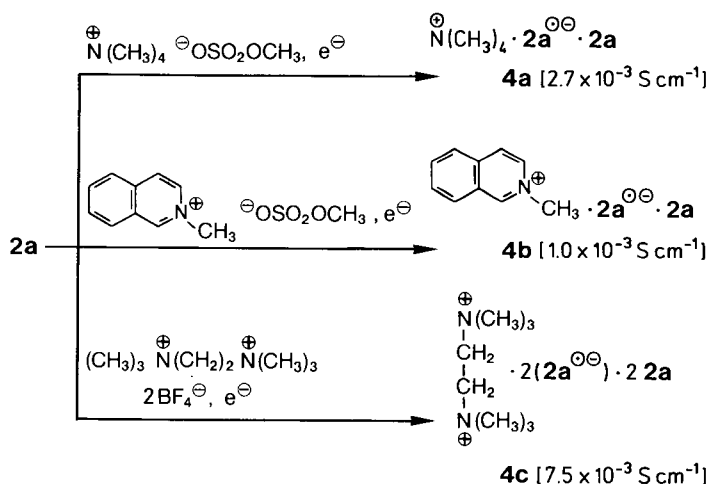


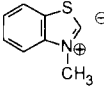

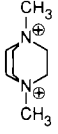
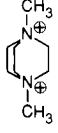
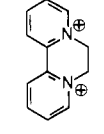
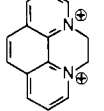
Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ des Komplexes **3h**, gemessen an einer Kristallnadel von etwa 2 mm Länge.

Bei der elektrochemischen Reduktion von **2a** erhält man unabhängig vom verwendeten Leitsalz die Komplexsalze **4**, in denen jeweils gleich viele $2a^{\ominus\ominus}$ -Ionen und $2a$ -Neutramoleküle vorliegen.



Im Gegensatz dazu liefert die Elektrokristallisation von **2b** Komplexsalze ohne neutrale Diimidmoleküle, z. B. **5** ($\sigma = 4.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$). Die Naphthalintetracarbonsäurediimide **2c** und **2d** lassen sich trotz ihrer sehr geringen Löslichkeit ohne Leitsalz zu den Komplexsalzen **6a** bzw. **6b** reduzieren.

Tabelle 1. Radikalanionensalze mit **1**.

Verbindung	Zusammensetzung [a]	Leitsalz XY oder XY ₂	Leitfähigkeit σ [S cm ⁻¹] Pulverpreßling [b] (Kristall [c])
3a	X ⁺ 1 ^{•-}	[N(CH ₃) ₄](OSO ₂ OCH ₃)	1.2 × 10 ⁻⁴
3b	X ⁺	 2 ⁻ OSO ₂ OCH ₃	5.7 × 10 ⁻⁴
3c	X ⁺ 1 ^{•-}	 BF ₄ ⁻	4.0 × 10 ⁻³
3d	X ²⁺ 2(1 ^{•-})	A (BF ₄) ₂ [d]	3.0 × 10 ⁻⁵ (5.0 × 10 ⁻³)
3e	X ²⁺ 1 ^{•-} Y ⁻	A (OSO ₂ OCH ₃) ₂ [d]	4.0 × 10 ⁻³
3f	X ²⁺	 2 BF ₄ ⁻	3.7 × 10 ⁻⁵
3g	X ²⁺ 1 ^{•-} Y ⁻	 2 ⁻ OSO ₂ OCH ₃	4.2 × 10 ⁻³ (5.0 × 10 ⁻¹)
3h	2X ²⁺ (5 1) ⁴⁺	 2 BF ₄ ⁻	5.0 × 10 ⁻² (7.5–10)
3i	2X ²⁺ (5 1) ⁴⁺	 2 BF ₄ ⁻	3.0 × 10 ⁻²

[a] Aus Elementaranalysen, die mit den berechneten Werten ($\pm 0.3\%$) übereinstimmen. [b] Leitfähigkeitsmessung unter einem Druck von 17.64 kN cm⁻² durch Vierpunktkontaktierung. [c] Kristallnadeln von mindestens 1 mm Länge wurden mit vier ausgeglühten 20 μ m-Golddrähten über Leitsilber kontaktiert und vermessen. [d] A = (CH₃)₃NCH₂CH₂N(CH₃)₃.

Die Leitfähigkeiten der Salze **6**, die wegen der sterisch anspruchsvollen Trimethylammonio-Substituenten nicht die für organische Leiter geforderte Planarität^[7] aufweisen, sind überraschend hoch (**6a**: 7×10^{-3} S cm⁻¹; **6b**: 3.5×10^{-4} S cm⁻¹).

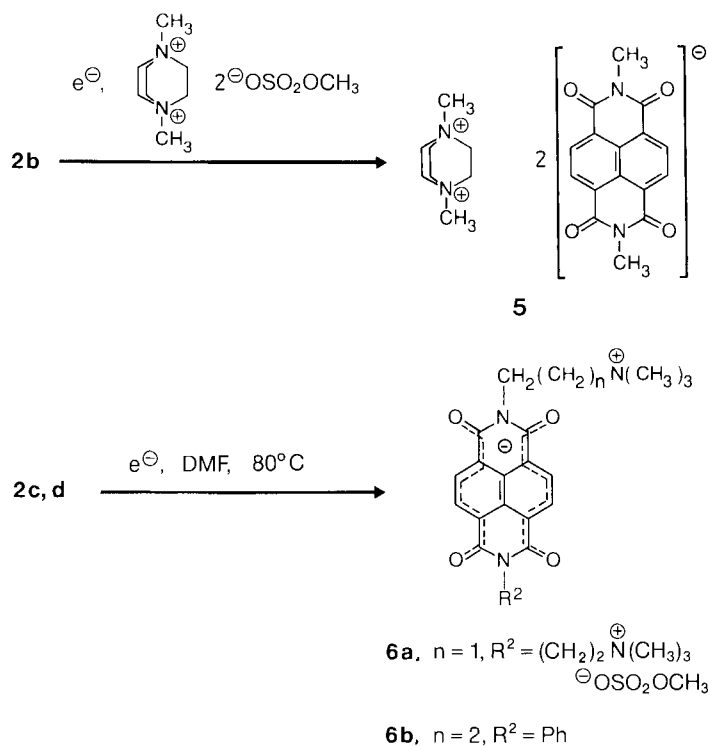
Arbeitsvorschrift

3h: In einer 100 mL-Elektrolysezelle mit zwei 16 cm²-Platinelektroden (Abstand: 1 cm) wird eine Lösung von 268 mg (1 mmol) **1** und 1.77 g (5 mmol) 5,6-Dihydro-4a,6a-phenanthrolium-bis(tetrafluoroborat) in 100 mL Dimethylformamid (DMF) bei 20 °C und einer Stromstärke von 1.5 mA 21.5 h elektrolysiert, wobei sich eine Zellspannung von 1.8 V einstellt. An der Kathode bilden sich 249 mg (73%, Stromausbeute 48.5%) des Radikalanionensalzes **3h** in Form blauschwarzer, metallisch glänzender Nadeln, die sich bei 360 °C ohne zuerst zu schmelzen zersetzen; befriedigende C, H, N-Analyse. IR-Spektrum: sehr breite Banden mit geringer Intensität, $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1678, 1720$ cm⁻¹; ESR-Spektrum: $g = 2.0036$, 0.6 Spins/Komplex (Vergleichsstandard „strong pitch“ der Fa. Bruker).

Eingegangen am 5. September 1988 [Z2955]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

1: 81-30-1/**2a**: 24259-89-0/**2b**: 20958-66-1/**2c**: 30840-04-1/**2d**: 119298-32-7/**3a**: 119298-33-8/**3b**: 119298-34-9/**3c**: 111220-14-5/**3d**: 111220-09-8/**3e**: 119298-35-0/**3f**: 111220-10-1/**3g**: 111220-00-9/**3h**: 119298-37-2/**3i**: 119298-36-1/**4a**: 119298-39-4/**4b**: 119298-41-8/**4c**: 111220-07-6/**5**: 111220-16-7/**6a**: 119298-43-0/**6b**: 119326-15-7.



- [1] J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 79.
- [2] W. E. Hatfield: *Molecular Metals*, Plenum, New York 1979.
- [3] S. F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5925.
- [4] Kristallstrukturdaten von **3h**: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Cu_{K α} -Strahlung, Graphitmonochromator, $T = 296$ K, triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 8.935(1)$, $b = 12.785(2)$, $c = 15.995(2)$ Å, $\alpha = 112.38(2)$, $\beta = 92.03(1)$, $\gamma = 93.68(1)^\circ$, fünf Moleküle **1** und zwei Moleküle 5,6-Dihydro-4a,6a-phenanthrolium in der Elementarzelle mit einem Molekül **1** auf einem Symmetriezentrum. $\rho_{\text{ber.}} = 1.687$ g cm⁻³. R_1 (3192 Reflexe, 666 Variable) = 0.032. Eine ausführliche Beschreibung (Meß- und Strukturbestimmungsmethoden, Atomkoordinaten, Bindungsdaten und weitere Zeichnungen) wird in *Z. Kristallogr.* veröffentlicht werden.
- [5] a) TTF-TCNQ: T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. Sect. B* 30 (1974) 763; b) zum Beispiel Diphosphonium-TCNQ-Salze: P. Batail, L. Ouahab, J.-F. Halet, J. J. Padiou, M. Lequan, R. M. Lequan, *Synth. Met.* 10 (1985) 415.
- [6] Beispielsweise F. Denoyer, R. Comès, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975) 445.
- [7] A. F. Garito, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 232.

Synthese, Struktur und Diskussion der Bindungsverhältnisse des Kations [(C₆H₅)₃PAu]⁺

Von Franz Scherbaum, Andreas Grohmann, Gerhard Müller und Hubert Schmidbaur*

Nach mannigfaltigen Beobachtungen über unerwartet starke Metall-Metall-Wechselwirkungen in mehrkernigen Gold(t)-Verbindungen, die einerseits zu Molekülkonforma-

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. F. Scherbaum, Dipl.-Chem. A. Grohmann[*], Dr. G. Müller[*]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn J. Riede für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes.

[+] Röntgenstrukturanalyse