

entsprechenden Signalen im Verhältnis 3:1 geben ab dieser Temperatur alle primären C-Atome nur noch ein einziges Signal. Eine derartige zufällige Äquivalenz von magnetisch unterschiedlichen Kernen ist bei primären C-Atomen von *tert*-Butylgruppen häufig zu beobachten. Daß tatsächlich nur drei *tert*-Butylsubstituenten (an C1, C2 und C3) koaleszieren, beweist die Lage des gemittelten Signals. Anhand der unterhalb -82°C getrennt auftretenden Absorptionen berechnet sich bei Mittelung von drei Signalen (die *tert*-Butylgruppe an C4 wird temperaturbedingt zur gleichen Position verschoben) eine chemische Verschiebung von $\delta(-91^{\circ}\text{C}) = 30.83$ (gefunden bei -60°C : 30.78); wenn alle vier Gruppen beteiligt wären, läge der Erwartungswert bei $\delta = 31.30$. Außerdem erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum oberhalb -82°C die für Struktur **11** erwarteten Signale im Verhältnis 1:27:9, was im Einklang steht mit dem durch die Koaleszenz verursachten „Verschwinden“ der Signale für die Gerüst-C-Atome C1–3 in diesem Temperaturbereich.

Auch die Hydrolyseprodukte lassen sich leicht aus **4** erklären: Angriff des Hydroxid-Ions an den Positionen C1–3 führt zum Alkohol **2**, während Anlagerung an C4 zunächst Verbindung **7** liefert, die jedoch instabil ist und zu **8** isomerisiert. Der direkte Nachweis von **1** als Hydrolyseprodukt wird durch dessen schnelle Umwandlung in **2** verhindert. Dieses Argument wird dadurch gestützt, daß die Methanolysis von **4** quantitativ an der sterisch günstigsten Position 5 erfolgt. Dabei entsteht der dem Alkohol **1** entsprechende Methylether **3**.

Die Stabilität des Kations **4** illustriert einmal mehr, wie durch die sterische Abstoßung zwischen *tert*-Butylgruppen sphärische Strukturen begünstigt werden^[13].

Eingegangen am 3. April 1989 [Z3268]

CAS-Registry-Nummern:

1, 122049-56-3; **2**, 122068-84-2; **3**, 122049-57-4; **4**, 122144-52-9; **5**, 80673-87-6; **6**, 122049-58-5; **8**, 122049-59-6.

- [1] W. D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1661; vgl. auch R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 210, Fußnote 7; Übersichten: H. Schwarz, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 991; G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, K. Wade: *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York 1987; V. I. Minkin, R. M. Minyaev, Y. V. A. Zhdanov: *Nonclassical Structures of Organic Compounds*, Mir Publishers, Moskau 1987.
- [2] a) S. Masamune, M. Sakai, H. Ona, A. J. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8956; b) S. Masamune, *Pure Appl. Chem.* **44** (1975) 861.
- [3] V. I. Minkin, N. S. Zefirov, M. S. Korobov, N. V. Averina, A. M. Boganova, L. E. Nivorozhkin, *Zh. Org. Khim.* **17** (1981) 2616.
- [4] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3965.
- [5] Vgl. S. Masamune, M. Sakai, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8955.
- [6] Verbindung **5** wurde auf anderem Wege synthetisiert: S. Pfriem, *Dissertation*, Universität Marburg 1978.
- [7] a) P. von R. Schleyer, D. Lenoir, P. Mison, G. Liang, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 683; b) Übersicht: P. Vogel, *Stud. Org. Chem.* (Amsterdam) **21** (1985) 142.
- [8] G. A. Olah, D. P. Kelly, C. L. Jeuell, R. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2544.
- [9] a) M. Saunders, J. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2548; b) G. A. Olah, C. L. Jeuell, D. P. Kelly, R. D. Porter, *ibid.* **94** (1972) 146.
- [10] a) M. Saunders, H.-U. Siehl, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6869; b) W. J. Brittain, M. E. Squillacote, J. D. Roberts, *ibid.* **106** (1984) 7280; c) H.-U. Siehl, *ibid.* **107** (1985) 3390; d) G. K. S. Prakash, M. Arvanagh, G. A. Olah, *ibid.* **107** (1985) 6017; e) H.-U. Siehl, E.-W. Koch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 496; f) H.-U. Siehl, *Adv. Phys. Org. Chem.* **23** (1987) 63.
- [11] R. P. Kirchen, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6687.
- [12] In den Tabellen werden gemäß den Experimenten zur Multiplicitätsbestimmung die Signale der quartären C-Atome als s, die der primären als q gekennzeichnet.
- [13] Anmerkung bei der Korrektur (26. Juli 1989): Nach der neuesten Rechnung [J. Feng, J. Leszczynski, B. Weiner, M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4648] sollte bei der unsubstituierten Stammverbindung eine planare Geometrie günstiger sein.

[VO(O₂C₇Bu)₃] und [V₆O₆(μ-O)₄(μ-O₂CPh)₉], strukturelle Charakterisierung eines einkernigen V^V- und eines (2+4)kernigen V^{IV}V^V₅-Carboxylatokomplexes – Modelle für Vanadat-abhängige Peroxidasen**

Von Dieter Rehder*, Wolfgang Priebisch und Maren von Oeynhausen

Die Bioanorganische Chemie des Vanadiums^[1] hat in den vergangenen Jahren unter anderem durch die Isolierung einer Vanadat(v)-abhängigen Peroxidase aus marinen Braunalgen^[2] beträchtlichen Auftrieb erhalten. Haloperoxidinasen aus dem Knotentang (*Ascophyllum nodosum*) katalysieren die Bromierung und Iodierung organischer Substrate mit H₂O₂ und Bromid bzw. Iodid. Aufgrund der ⁵¹V-NMR-spektroskopischen Eigenschaften und Charakteristika im XANES-Spektrum^[3] haben wir für das Vanadium dieser Haloperoxidinasen die Koordination von sechs bis acht Sauerstoff-funktionellen Liganden vorgeschlagen, darunter vier bis sechs, die zu gespannten Strukturelementen gehören, z. B. solchen, die durch die η²-Koordination von Carboxylatogruppen aus Seitenketten acider Aminosäuren der Proteinmatrix herrühren.

Wir haben nun Carboxylatokomplexe synthetisiert und strukturell charakterisiert, die möglicherweise Modellcharakter für die Einbindung des Vanadiums in das aktive Zentrum der Peroxidase haben. Einfache Carboxylatokomplexe des fünfwertigen Vanadiums, früher schon von Preuss et al. beschrieben^[4], sind bis heute nicht strukturell charakterisiert worden. Hingegen gibt es einige strukturell abgesicherte mehrkernige Acetato- und Benzoatkomplexe des Vanadiums in den Oxidationsstufen II, III und IV, in denen die Liganden Brückenfunktion haben^[5].

Die aus VOCl₃ und den Silbersalzen der Pivalinsäure bzw. Benzoësäure in inerten Lösungsmitteln zugänglichen Komplexe [VO(O₂C₇Bu)₃] **1**, [VO(O₂CPh)₃] **2** und [V₆O₆(μ-O)₄(μ-O₂CPh)₉] **3** bilden gelbe (**1** und **2**) bzw. tief rotbraune (**3**) kristalline Pulver, die unter Feuchtigkeitsausschluß gut haltbar sind. Die durch Röntgenbeugungsanalyse ermittelten Strukturen von **1** und **3**, das in der Elementarzelle ($Z = 4$) zwei Moleküle CH₂Cl₂ enthält, werden im folgenden vorgestellt.

Der einkernige Komplex **1**^[6] (Abb. 1) hat die für V^V-Komplexe mit der Koordinationszahl 7 nicht ungewöhnliche pentagonal-bipyramidal Struktur. Alle drei Pivalinatliganden sind zweizähnig an das Vanadium koordiniert, einer davon axial/äquatorial, wobei der Abstand des Vanadiumatoms zum axialen Carboxylatsauerstoffatom mit 220 pm recht lang ausfällt. Als hierzu in *trans*-Position befindlicher, zweiter axialer Ligand fungiert ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom. Der Winkel O–V–O₁₂ beträgt 162°; das Vanadiumatom ist um 30 pm aus der pentagonalen Ebene herausgebogen. Die für **1** im Einkristall gefundene Struktur entspricht wahrscheinlich nicht derjenigen von **1** und **2** in Lösung: Aus ¹H-NMR- und IR-Spektren von **1** wurde auf ein- und zweizähnig gebundene Carboxylatliganden (sechsfach koordiniertes V) geschlossen^[4]. Neben den IR-Daten von **1** und **2**^[7] in Lösung weisen auch die ⁵¹V-NMR-Spektren [$\delta(^{51}\text{V}) = -597$, rel. VOCl₃] darauf hin, daß die Chelat-Vierringe leicht geöffnet werden und im zeitlichen Mittel nur partiell an der Gesamtstruktur beteiligt sind.

[*] Prof. Dr. D. Rehder, Dipl.-Chem. W. Priebisch, M. von Oeynhausen
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

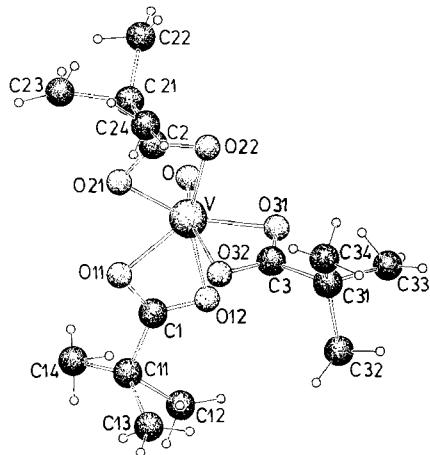


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: V-O 155.7(4), V-O11 198.3(6), V-O12 220.8(4.2), V-O21 207.8(7), V-O22 201.0(4), V-O31 201.2(8), V-O32 206.4(6); O-V-O12 161.6(3), O11-V-O12 61.7(2), O21-V-O22 62.7(3), O31-V-O32 62.8(3), O11-V-O21 77.9(2), O11-V-O32 77.5(3).

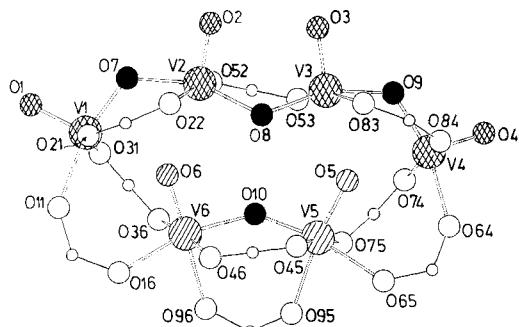


Abb. 2. Struktur von 3 im Kristall (ohne Phenylreste). Die Vanadiumatome mit doppelt gebundenem, endständigem O²⁻ der V₂-Einheit sind einfach, die der V₄-Einheit kreuzweise schraffiert, μ₃O²⁻ ist gefüllt, Carboxylat-O ungefüllt dargestellt, die kleinen un gefüllten Kreise sind die Kohlenstoffatome der Carboxylatgruppen. Gestrichelte Linien weisen auf die beiden μ₃O²⁻ hin. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: V1-O1 157.3(9), V1-O7 171.0(8), V1-O11 199.8(9), V1-O21 198.9(9), V1-O31 196.4(8), V1···O6 233.3(8), V2-O2 157.3(10), V2-O7 193.8(8), V2-O8 177.3(8), V2-O22 197.9(8), V2-O52 199.4(8), V2···O6 243.0(8), V6-O6 161.5(8), V6-O10 185.7(7), V6-O16 199.9(8), V6-O46 200.1(7), V6-O96 209.2(9), V1···V2 319.5(3), V1···V6 355.9(3); O1-V1-O7 102.3(4), O1-V1-O11 95.4(4), O1-V1-O21 98.8(4), O1-V1-O31 99.2(4), O7-V1-O21 89.8(4), O7-V1-O31 96.1(4), O11-V1-O21 81.8(4), O11-V1-O31 86.6(4), O21-V1-O31 159.4(4), O2-V2-O7 99.7(4), O2-V2-O8 103.8(4), O7-V2-O52 80.8(3), O7-V2-O22 95.7(3), O7-V2-O2 99.7(4), O8-V2-O22 97.1(3), O8-V2-O52 89.3(3), O22-V2-O52 160.0(4), O6-V6-O10 96.4(4), O6-V6-O16 97.9(4), O6-V6-O46 94.0(3), O6-V6-O96 176.9(3), O10-V6-O36 94.0(3), O10-V6-O46 89.2(3).

Der in Abbildung 2 wiedergegebene Komplex 3^[8] ist ein bemerkenswerter neuer Typ eines mehrkernigen Vanadiumkomplexes. Diese Verbindung besteht aus einem zwei- und einem vierkernigen Fragment, die man jeweils als gemischte Anhydride aus Benzoesäure und Divanadium- bzw. linearer Tetravanadionsäure ansehen kann, deren Anionen H₂V₂O₇²⁻ bzw. HV₄O₁₃⁵⁻ bekannt sind^[9]. Verbindung 3 enthält, wie das IR-Spektrum (Nujol-Verreibung) zeigt, keine OH-Gruppen mehr. Die V₂- und die V₄-Einheit in 3 sind durch vier Benzoatreste miteinander verknüpft, während die Brücken innerhalb der beiden Fragmente aus Benzoat- und Oxogruppen bestehen. Der so gebildete sechsgliedrige Vanadiumring liegt in einer flachen, verdrillten Wannenkonformation vor (Puckering-Parameter 87.8°). Die durch zwei Carboxylatbrücken miteinander verknüpften Vanadiumzentren V5 und V6 der V₂-Einheit sind oktaedrisch konfiguriert. Die Vanadiumzentren V1–V4 des vierkernigen Fragments

sind von je fünf Liganden umgeben, deren Anordnung einer tetragonalen Pyramide mit Verzerrung in Richtung auf eine trigonale Bipyramide entspricht (Abb. 3). Diese Verzerrung fällt bei den beiden peripheren Vanadiumatomen V1 und V4 besonders stark aus, was insofern von Interesse ist, als trigonal-bipyramidal gebaute Komplexe des Vanadiums selten sind.

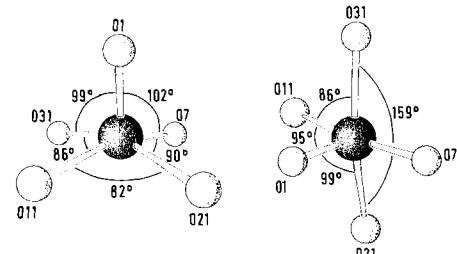


Abb. 3. Umgebung von V1 des Komplexes 3 in der Perspektive der tetragonalen (links) und der trigonal-bipyramidalen Pyramide (rechts). Der Abstand des Vanadiumatoms von der durch O7, O11, O21 und O31 gemittelten Ebene beträgt 31 pm, die Abweichung von der trigonalen Ebene durch O1, O7 und O11 beträgt 6.7 pm.

Die Abstände der vier Vanadiumzentren der V₄-Einheit zu O5 und O6 des V₂-Fragmentes liegen mit 227–243 pm im Bereich langer Vanadium-Sauerstoff-Bindungen, was dem Vorliegen stark asymmetrischer μ₃-Oxobrücke entspricht. Symmetrische μ₃-Oxobrücke sind in anderen mehrkernigen Vanadiumkomplexen üblich^[5, 10].

Interessant ist ferner, daß in 3 wie in anderen Vanadiumclustern^[10] vierwertiges neben fünfwertigem Vanadium vorliegt^[11], was die häufig beobachtete Neigung von V^V unterstreicht, in Lösung gegenüber organischem Substrat als Oxidationsmittel zu wirken.

Arbeitsvorschriften

1: Alle Operationen wurden wegen der hohen Hydrolyseanfälligkeit der Verbindungen unter N₂ durchgeführt. Eine Suspension von 6.1 g (29.2 mmol) Silberpivalat in 25 mL hochreinem, wasserfreiem CH₂Cl₂ wurde bei –70 °C langsam mit einer Lösung von 0.84 g (4.84 mmol) VOCl₃ in 15 mL CH₂Cl₂ versetzt. Nach 60 min Rühren bei dieser Temperatur wurde ausgefallenes AgCl abfiltriert und das dunkelrote Filtrat bei Raumtemperatur im Vakuum eingedampft. Der gelbe, feinkristalline Rückstand wurde in n-Pentan gelöst und bei –70 °C aufbewahrt, wobei sich im Laufe mehrerer Stunden geeignete Kristalle bildeten. Gemäß den spektroskopischen Daten ist 1 mit dem früher von Preuss et al. beschriebenen [4] Oxotris(pivalato)vanadium(V) identisch. 2 wurde in vergleichbarer Weise, jedoch durch Umsetzung mit Silberbenzoat bei Raumtemperatur hergestellt. Aus der mit n-Pentan versetzten Lösung von 2 in CH₂Cl₂ kristallisierten innerhalb ca. 1 Woche neben gelbem 2 auch geringere Anteile tief dunkelroter Kriställchen von 3 aus. 1 und 2 sind in chlorierten Lösungsmitteln mit rotbrauner Farbe löslich.

Eingegangen am 20. März 1989 [Z 3238]

- [1] Eine Zusammenfassung der biologischen Funktionen des Vanadiums findet sich in N. D. Chasteen, *Struct. Bonding (Berlin)* 53 (1983) 105.
- [2] H. Vilter, *Phytochemistry* 23 (1984) 1387; E. de Boer, Y. van Kooyk, M. G. M. Tromp, H. Plat, R. Wever, *Biochim. Biophys. Acta* 869 (1986) 48.
- [3] D. Rehder, H. Vilter, A. Duch, H. Priebisch, C. Weidemann, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 106 (1987) 408; XANES: X-Ray Absorption Near Edge Structure; J. Hormes, U. Kuetgens, R. Chauvistre, W. Schreiber, N. Anders, H. Vilter, D. Rehder, C. Weidemann, *Biochim. Biophys. Acta* 956 (1988) 293.
- [4] F. Preuss, W. Towae, J. Woitschach, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 817.
- [5] F. A. Cotton, G. E. Lewis, G. N. Mott, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3127, 3316; *ibid.* 22 (1983) 1825.
- [6] a) 1: Raumgruppe C2/C; $a = 2761.8(5)$, $b = 897.0(2)$, $c = 2354.5(4)$ pm, $\alpha = 90.0(1)$, $\beta = 136.63(1)$, $\gamma = 89.99(1)$, $V = 4005.6 \times 10^6$ pm³; $\mu = 4.76$ cm⁻¹; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber}} = 1.228$ g cm⁻³; $R = 0.057$ (Einheitswichtung) für 1869 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F_0)$; Syntax-P2,-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α-Strahlung (Graphitmonochromator), Scan-Bereich $4.5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$. Für die Verfeinerung der Struktur wurde eine dreifache

Fehlordnung (1:1:1) der Methylgruppen an C11 und C21 und eine zweifache Fehlordnung (1:1) der Methylgruppen an C31 zugrundegelegt. Alle H-Atome wurden auf idealisierte Positionen gelegt. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53883, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] Im IR-Spektrum von **2**, gelöst in CH_2Cl_2 , treten mehrere Schwingungen im Bereich für $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2^{\ominus})$ und $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2^{\ominus})$ auf. Die $\Delta\nu$ -Werte lassen auf das Vorliegen im Gleichgewicht befindlicher Spezies mit einzähnig, zweizähnig und zweizähnig-verbrückendem Carboxylat schließen (vergl. K. Nakamoto (Hrsg.): *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Auflage, John Wiley & Sons, New York 1986, S. 232).
- [8] **3** · 1/2 CH_2Cl_2 : Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 1382.4(3)$, $b = 2391(8)$, $c = 2207.3(6)$ pm, $\alpha = 89.98(3)$, $\beta = 105.26(2)$, $\gamma = 89.98(2)^{\circ}$, $V = 7038.0 \times 10^6$ pm³; $\mu = 8.02$ cm⁻¹; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.50$ g cm⁻³; $R = 0.073$, $R_w = 0.063$ für 4723 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F_0)$; Scan-Bereich $4.5^{\circ} \leq 2\theta \leq 35^{\circ}$. Wasserstofflagen wurden in idealisierten Positionen berechnet; für die Fehlordnung von CH_2Cl_2 wurde ein 1:1-Modell zugrundegelegt [6b].
- [9] L. Pettersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chem. Scr.* 22 (1983) 254.
- [10] A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1719.
- [11] Das ESR-Spektrum (0.33 T) einer Lösung von **3** in CHCl_3/THF zeigt ein komplexes Mehrliniensystem (mittlerer Abstand der Komponenten 44 mT); eine genaue Analyse und Bestimmung der ESR-Parameter war wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit von **3** nicht möglich.

Binäre Legierungen aus 2,5-disubstituierten DCNQI-Radikal-anionen-Salzen des Kupfers und ihre elektrische Leitfähigkeit **

Von Peter Erk, Hans-Jörg Gross, Siegfried Hüning*, Uwe Langohr, Hubert Meixner, Hans-Peter Werner, Jost Ullrich von Schütz und Hans Christoph Wolf

Professor Gottfried Märkl zum 60. Geburtstag gewidmet

N,N'-Dicyanochinondiimine (DCNQIs)^[1] haben sich besonders in Form ihrer 2,5-substituierten Benzochinonderivate als neuartige Aczeptoren in Charge-Transfer (CT)-Verbindungen^[1c, 2] und vor allem in Radikal-anionen-Salzen vom Typ $[2,5\text{-X}, \text{Y-DCNQI}]_2\text{M}$ (M = einwertiges Metall-Ion)^[3] bewährt. Trotz breiter Variation der Substituenten X und Y (siehe unten) sowie von M (Li, Na, K, Rb, Cu, Ag, Tl^[3c], NH_4^+ ^[3c, 4a]) kristallisieren alle diese Salze im gleichen Strukturtyp^[3a, 3c, 4]: bei tetraedrischer Koordination der Metall-Ionen sind diese wie auf einer Perlenschnur aufgereiht und von vier Stapeln aus DCNQI-Einheiten umgeben^[3a, 3c, 4a]. Die Beibehaltung des gleichen Strukturtyps trotz starker Variation der Substituenten und Gegenionen ist von anderen leitfähigen Radikal-anionen-Salzen nicht bekannt.

Eine Sonderrolle spielen die Kupfersalze $[2,5\text{-X}, \text{Y-DCNQI}]_2\text{Cu}$. Nur sie zeigen eine mehrdimensionale^[5, 6] und deutlich erhöhte metallische Leitfähigkeit. Wie in vielen analogen Fällen^[7, 8] findet bei den Salzen mit X, Y = Me/Cl, Me/Br, Cl/Cl, Cl/Br, Br/Br beim Abkühlen infolge einer Peierls-Verzerrung eine Metall-Halbleiter-Umwandlung statt^[3c, 4c, 5]. Dagegen steigt die Leitfähigkeit für X, Y = Me, Me^[3a], Me, I^[3b] und MeO, MeO^[4c] bis <3 K stetig an,

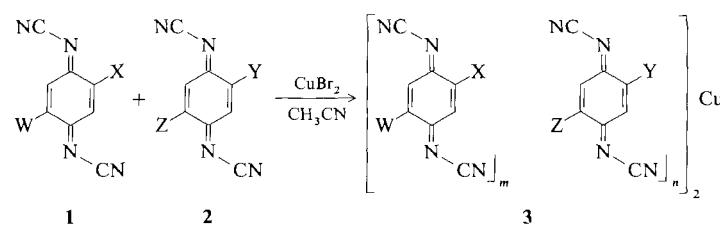
[*] Prof. Dr. S. Hüning, Dr. P. Erk, Dipl.-Chem. H. Meixner
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Prof. Dr. H. C. Wolf, Dr. J. U. von Schütz, Dipl.-Phys. H.-J. Gross,
Dipl.-Phys. U. Langohr, Dr. H.-P. Werner
3. Physikalisches Institut der Universität
Pfaffenwaldring 57, D-7000 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert. - DCNQI = *N,N'*-Dicyanochinondiimin.

wobei Werte bis zu 5×10^5 S cm⁻¹ erreicht werden^[3a]. Bis-her sind jedoch weder die Substituenten^[9], noch die ungewöhnliche Druckabhängigkeit^[10] der Phasenübergänge voll verstanden. Es war deshalb von Interesse, Legierungen entsprechender Kupfersalze herzustellen, in denen zwei unterschiedlich substituierte DCNQIs in die Stapel eingebaut sind, um den Einfluß dieser Störung im prinzipiell gleichen Kristallgitter auf die elektrische Leitfähigkeit und andere physikalische Eigenschaften zu studieren.

Zur Synthese der erforderlichen Einkristalle binärer Legierungen vom Typ $[(2,5\text{-W,X-DCNQI})_m(2,5\text{-Y,Z-DCNQI})_n]_2\text{Cu}$ **3** bedienen wir uns zunächst der üblichen Elektrokristallisation^[3a]. Auf diese Weise (Methode A) konnten **3a–c**, **3g**, **3i** und **3k** (Tabelle 1) gewonnen werden. Jedoch führt die wesentlich einfachere Reaktion der DCNQIs mit einem blanken Kupferdraht in Acetonitril (Methode B)^[11], wie die Beispiele **3d–f**, **3h**, **3j**, **3l** und **3m** zeigen, ebenfalls zu gut kristallisierten Legierungen. Das Verhältnis der beiden Komponenten in der Legierung weicht dabei häufig von dem durch Elektrokristallisation erhaltenen ab, obwohl in allen Fällen die beiden DCNQIs äquimolar eingesetzt wurden.



Das Verhältnis $1_m/2_n$ in den Salzen **3** wurde aus der Elementaranalyse ermittelt und ist deshalb mit dem entsprechenden Fehler behaftet. Alle Legierungen kristallisieren isotyp zu den Einzelkomponenten (Raumgruppe $I4_{1/a}$)^[12]. Welche Faktoren die Zusammensetzung bestimmen, ist bisher unbekannt. Die Differenz ΔE der Redoxpotentiale der Komponenten **1** und **2** (Tabelle 1)^[2c, 3c] kann nur eine unter-

Tabelle 1. Binäre Legierungen **3** aus den DCNQI-Komponenten **1** und **2** sowie Kupfer(II)-bromid in Acetonitril durch Elektrokristallisation (Methode A) oder Eintauchen eines Kupferdrahtes (Methode B). Anteile der Komponenten **1** (m) und **2** (n) sowie deren Potentialdifferenz ΔE . Pulver(P)- oder Einkristall(S)-Leitfähigkeit σ von **3** bei Raumtemperatur (höchste gemessene Werte).

W	X	m	Y	Z	n	Me-thode	ΔE	3	σ
							[V] [a]		[S cm ⁻¹]
Me	Me	0.5	Me	Cl	1.5	A	+0.22	a	200 (S)
Me	Me	0.5	Me	Br	1.5	A	+0.21	b	200 (S)
Me	Me	0.6	Me	I	1.4	A	+0.21	c	200 (S)
Me	Me	1.0	Me	I	1.0	B	+0.21	d	0.2 (P)
Me	Me	0.8	Me	OMe	1.2	B	-0.01	e	0.2 (P)
Me	Me	1.0	OMe	OMe	1.0	B	-0.06	f	200 (S)
Me	Cl	0.8	Me	Br	1.2	A	+0.01	g	400 (S)
Me	Cl	1.0	Me	Br	1.0	B	+0.01	h	0.2 (P)
Me	Cl	1.0	Me	I	1.0	A	-0.01	i	400 (S)
Me	Cl	1.5	Me	I	0.5	B	-0.01	j	400 (S)
Me	Br	1.2	Me	I	0.8	A	±0.0	k	200 (S)
Me	I	0.8	Me	OMe	1.2	B	-0.22	l	250 (S)
Me	I	1.3	OMe	OMe	0.7	B	-0.27	m	200 (S)

[a] E_2 (**1**) – E_2 (**2**); vgl. [2c, 3c].

geordnete Rolle spielen; z. B. wäre für $\Delta E = +0.21$ V entsprechend einer Energiedifferenz von 4.8 kcal mol⁻¹ ein Verhältnis leicht zu schwer reduzierbarer Komponente von ca. 3000:1 zu erwarten, wenn allein thermodynamische Faktoren verantwortlich wären.