

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 $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2^-)$ und $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2^-)$ 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] $3 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: 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; $\mu = 8.02 \text{ cm}^{-1}$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ver}} = 1.50 \text{ g cm}^{-3}$; $R = 0.073$, $R_w = 0.063$ 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-Radikalanionen-Salzen des Kupfers und ihre elektrische Leitfähigkeit**

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

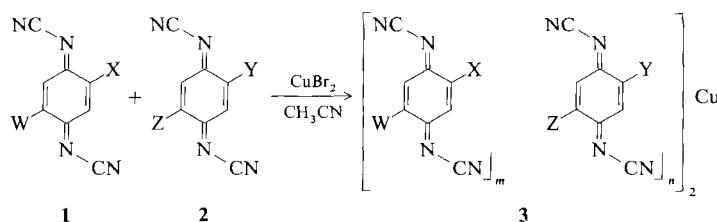
Professor Gottfried Märkl zum 60. Geburtstag gewidmet

N,N' -Dicyaninchindümine (DCNQIs)^[1] haben sich besonders in Form ihrer 2,5-substituierten Benzochinonderivate als neuartige Acceptoren in Charge-Transfer (CT)-Verbindungen^[1c, 2] und vor allem in Radikalanionen-Salzen vom Typ $[2,5\text{-X, Y-DCNQI}]_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{einwertiges Metall-Ion}$)^[3] bewährt. Trotz breiter Variation der Substituenten X und Y (siehe unten) sowie von M (Li, Na, K, Rb, Cu, Ag, Tl^[13c], NH₄^[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 Radikalanionen-Salzen nicht bekannt.

Eine Sonderrolle spielen die Kupfersalze $[2,5\text{-X, Y-DCNQI}]_2\text{Cu}$. Nur sie zeigen eine mehrdimensionale^[15, 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,

wobei Werte bis zu $5 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ erreicht werden^[3a]. Bisher 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** bedienten 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(n)-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	Method	ΔE [V] [a]	3	σ [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 $\Delta E = +0.21 \text{ V}$ entsprechend einer Energiedifferenz von $4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ein Verhältnis leicht zu schwer reduzierbarer Komponente von ca. 3000:1 zu erwarten, wenn allein thermodynamische Faktoren verantwortlich wären.

[*] Prof. Dr. S. Hünig, 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' -Dicyaninchindimin.

Man erhält nach Methode A und B dünne (10–30 µm) schwarze, glänzende Kristallnadeln von ca. 1–15 mm Länge. Ihr strukturloses IR-Spektrum (KBr) im Bereich von 4000–600 cm⁻¹ deutet bereits auf hohe elektrische Leitfähigkeit^[13]. Sie wird durch Pulverleitfähigkeiten^[14] von ca. 0.1–0.2 S cm⁻¹ und Einkristall-Leitfähigkeiten^[15] von 100 bis 500 S cm⁻¹ bestätigt, welche die der Komponenten^[2b, 3, 4b, 4c] fast erreicht.

Daß tatsächlich Mischkristalle vorliegen und nicht nur elementaranalytisch ununterscheidbare Mischungen, zeigen folgende Befunde:

- 1) In mehreren Einkristallen von **3k** ließen sich massenspektrometrisch sowohl Brom als auch Iod nachweisen.
- 2) Das Röntgenpulverdiagramm von **3i** zeigt Reflexe, die keiner der beiden Komponenten zugeordnet werden können^[12]. Ihre große Halbwertsbreite und das starke Rauschen deuten auf eine starke Fehlordnung, vermutlich infolge statistischer Verteilung der Komponenten.
- 3) Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, die anderenorts ausführlich diskutiert wird^[16], weicht signifikant von der der Komponenten-Kupfersalze ab, wobei sich drei Typen mit metallischer Leitfähigkeit unterscheiden lassen: a) Legierungen, die zwischen 180–120 K einen scharfen Phasenübergang zum Halbleiter aufweisen (**3g** und **3i**); b) Legierungen mit einem sehr breiten Phasenübergang zum Halbleiter (**3a** und **3b**); c) Legierungen, deren Leitfähigkeit bis 4 K ansteigt (**3c**, **3f** und **3k–m**).

Bemerkenswert ist der Fall **3k** (Abb. 1): Obwohl die Komponente [2,5-Br,Me-DCNQI]₂Cu bei 150 K durch einen

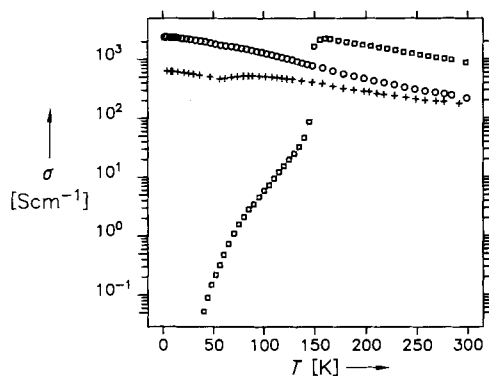


Abb. 1. Vergleich der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten σ von [2,5-Br,Me-DCNQI]₂Cu (□□□) und [2,5-I,Me-DCNQI]₂Cu (○○○) mit der Legierung **3k** (+ + +) aus beiden Komponenten.

scharfen Phasenübergang zum Halbleiter charakterisiert ist^[4c, 5], wird im Mischkristall mit [2,5-I,Me-DCNQI]₂Cu der Zusammenbruch der Leitfähigkeit unterbunden. Der Phasenübergang ist im Bereich von 90–20 K nur noch schwach angedeutet. Beim weiteren Abkühlen wird er offenbar rückgängig gemacht, so daß die Leitfähigkeit bis 4 K auf 600 S cm⁻¹ ansteigt.

Die Untersuchungen werden auf tertiäre^[16] und quartäre Legierungen des gleichen Typs ausgedehnt, deren erste Beispiele bereits synthetisiert wurden.

Experimentelles

Methode A: Man elektrolysiert galvanostatisch in einer Dreikammerzelle mit Pt-Drahtkathode je 200–400 µmol **1** und **2** und 200–300 µmol CuBr₂ in 60 mL Acetonitril bei 30–50 µA 4–5 Tage bei Raumtemperatur. Die abfiltrierten Kristalle werden mit Acetonitril gewaschen und getrocknet.

Methode B: In Anlehnung an [11] wird in eine Lösung von je 100 µmol **1** und **2** sowie 150 µmol CuBr₂ in 25 mL Acetonitril ein frisch gereinigter Kupferdraht eingehängt. Nach 3–4 Tagen werden die entstandenen Kristalle (40–99%) abgetrennt, mit Acetonitril gewaschen und getrocknet.

Eingegangen am 13. April 1989 [Z 3287]

- [1] a) A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 447; b) *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 142; c) G. D. Andreotti, S. Bradamante, P. C. Bizzarri, G. A. Pagani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 309.
- [2] a) A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hünig, A. Schätzle, J. U. von Schütz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 449; b) A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 156 (1988) 215; c) A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 997.
- [3] a) A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 740; b) P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, *ibid.* 100 (1988) 286 bzw. 27 (1988) 267; c) S. Hünig, A. Aumüller, P. Erk, H. Meixner, J. U. von Schütz, H.-J. Groß, U. Langohr, H.-P. Werner, H. C. Wolf, C. Burschka, G. Klebe, K. Peters, H.-G. von Schnering, *Synth. Met.* 27 (1988) B181, zit. Lit.
- [4] a) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* 1987, 1579; b) *Synth. Met.* 27 (1988) B263; c) A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, R. Kato, H. Kobayashi, *ibid.* 27 (1988) B275.
- [5] J. U. von Schütz, M. Bair, H.-J. Groß, U. Langohr, H.-P. Werner, H. C. Wolf, D. Schmeisser, E. Graf, W. Göpel, P. Erk, H. Meixner, S. Hünig, *Synth. Met.* 27 (1988) B249, zit. Lit.
- [6] T. Mori, K. Imaeda, R. Kato, A. Kobayashi, H. Inokuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 56 (1987) 3429.
- [7] Übersicht: F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 227.
- [8] Übersicht: K. Menke, S. Roth, *Chem. Unserer Zeit* 20 (1986) 1, 33.
- [9] A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* 64 (1987) 45.
- [10] a) R. T. Henriques, D. Jérôme, P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 23 (1988) L1205.; b) S. Tomic, D. Jérôme, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz, *Synth. Met.* 27 (1988) B281.
- [11] P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J. U. von Schütz, H. P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* 1988, 157.
- [12] P. Batail, P. Erk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] Vgl. Messungen an CT-Komplexen, R. C. Wheland, J. L. Gilson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3916.
- [14] Methode vgl. [2c].
- [15] Vierpunkt-Messung, vgl. H.-P. Werner, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1988.
- [16] H. J. Groß, U. Langohr, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, S. Tomic, P. Jérôme, P. Erk, H. Meixner, S. Hünig, *J. Phys. Les Ulis Fr.*, im Druck.

Doppelbindungsgeometrie von Norbornen: Neutronenbeugungsmessung eines Derivats bei 15 K

Von Otto Ermer*, Peter Bell und Sax A. Mason

Als Prototyp gespannter Olefine ist Norbornen **1** ein herausgehobenes Modellsystem in der mechanistischen Organischen Chemie. Zahlreiche experimentelle und theoretische Studien haben gezeigt, daß die Reaktivität der Doppelbindung von **1** durch eine ungewöhnlich deutliche Bevorzugung des *exo*-Angriffs gekennzeichnet ist. Unter anderem wurde dies damit erklärt, daß die Doppelbindung nicht völlig planar, sondern in *endo*-Richtung um den Winkel χ abgeknickt ist (*endo*-Pyramidalisierung, symmetrisches „out-of-plane bending“). Die damit verbundenen Änderungen von Hybridisierung und sterischen Gegebenheiten begünstigen den *exo*-Angriff^[1].

[*] Prof. Dr. O. Ermer, Dipl.-Chem. P. Bell
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
Dr. S. A. Mason
Institut Laue-Langevin
B.P. 156X, F-38042 Grenoble Cedex (Frankreich)