

$Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha, \text{graphitmonochromatisiert}) = 0.13 \text{ mm}^{-1}$, 6205 gesammelte Reflexe, davon 5331 unabhängige und 2577 beobachtete mit $F \geq 3 \sigma$, $2 \theta_{\text{max}} = 45^\circ$, Verfeinerung von 295 Parametern, $R = 0.0933$, $R_w = 0.0699$, $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0005 F + 0.0005 F^2$, Restelektronendichte $\pm 4.7 \times 10^{-2} \text{ e nm}^{-3}$.

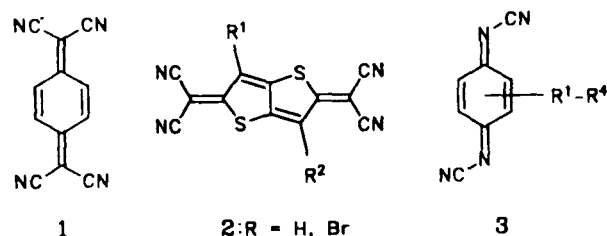
- [11] Datensammlung für beide Strukturen auf einem Stoe-Siemens-AED bei -85°C , Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELX 86; in **2** wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, in **4** nur die Nichtwasserstoffatome des Anions und das Lithiumatom anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und als starre Gruppe nach einem Reitermodell mit festen Temperaturfaktoren in die Rechnungen einbezogen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54192, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4338.
- [13] GAUSSIAN 88; M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Radhavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seger, C. F. Melius, J. Baker, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople, GAUSSIAN Inc., Pittsburgh, PA (USA).
- [14] P. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- [15] C. Glidewell, C. Thomson, *J. Comput. Chem.* **3** (1982) 495.

Neue S-heterochinoide Elektronenacceptoren; Synthese von 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-b]thiophenen (DCNTTs) und leitfähige Charge-Transfer-Komplexe**

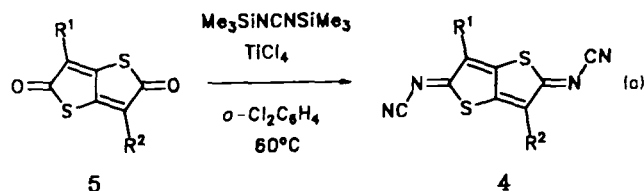
Von Erhard Günther, Siegfried Hünig*, Karl Peters, Harald Rieder, Hans Georg von Schnering, Jost-Ulrich von Schütz, Svante Söderholm, Hans-Peter Werner und Hans C. Wolf

Die Entdeckung der hohen Leitfähigkeit des Charge-Transfer(CT)-Komplexes aus Tetracyanquinodimethan (TCNQ) **1** und Tetrathiafulvalen (TTF)^[1] hat eine intensive Suche nach weiteren CT-Komplexen mit hoher Leitfähigkeit ausgelöst. Dabei ließ man im Donor TTF das Grundgerüst unangetastet, während das Substitutionsmuster und die Heteroatome (S, Se, Te) ausgiebig variiert wurden^[2]. Am TCNQ hingegen behielt man bisher die $=\text{C}(\text{CN})_2$ -Endgruppen bei und erprobte nur wenige Variationen des chinoiden Gerüsts. Kürzlich wurden mit dem Thieno[3,2-b]thiophen-System **2** einige gut leitfähige CT-Komplexe synthetisiert^[3].

Als neuartige Acceptoren wurden inzwischen die *N,N'*-Dicyanquinodimine (DCNQIs) **3** vorgestellt, die mit breit variablen Substituenten aus den entsprechenden Chinonen, Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und TiCl_4 in Dichlormethan bei 0 – 25°C zugänglich sind^[4, 5]. Diese DCNQIs wirken als vorzügliche Acceptoren in CT-Komplexen^[6] und besonders in hochleitfähigen Radikalanionsalzen^[7].



Die Frage war nun, inwieweit diese Eigenschaften erhalten bleiben, wenn die $=\text{N}-\text{CN}$ -Gruppen ein heterochinoides System umfassen. Als erste derartige Verbindungen beschreiben wir die im Titel genannten DCNTTs **4**, die auf dem für **3** entwickelten Weg aus den entsprechenden Chinonen **5** erhalten wurden^[8, 9]. Allerdings versagen hier die für DCNQIs bewährten Standardbedingungen. Erst in 1,2-Dichlorbenzol bei 60°C konnten die wesentlich reaktionsträgeren Thiolactone **5** in **4** umgewandelt werden [Gl. (a)]; die geringen



Ausbeuten an **4b**, **c** und **f** (vgl. Tabelle 1) beruhen auf der Empfindlichkeit gegen TiCl_4 .

Die Verbindungen **4a–g** (Tabelle 1) verhalten sich als zweistufige, reversible Redoxsysteme; die Radikalanionen sind, gemessen an den $\lg K_{\text{SEM}}$ -Werten, thermodynamisch

Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und elektrochemische Daten der 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-b]thiophene **4a–g**.

4	R ¹	R ²	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]	E ₁ [V] [b]	E ₂ [V] [b]	lg K _{SEM}
a	CH ₃	CH ₃	42	230	−0.46	−0.05	7.03
b	CH ₃	H	16	165	−0.42	+0.01	7.20
c	H	H	5	195	−0.33	+0.10	7.34
d	CH ₃	Cl	30	192	−0.32	+0.12	7.34
e	CH ₃	Br	59	237	−0.32	+0.12	7.34
f	Br	H	4	226	−0.23	+0.21	7.51
g	Br	Br	49	272	−0.14	+0.31	7.46

[a] Korrekte CHN-Analysen liegen vor. [b] In CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ als Leitsalz; Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl in CH_3CN .

ähnlich stabil wie die der DCNQIs. Durch geeignete Substituenten R^1 und R^2 können die Redoxpotentiale innerhalb weiter Grenzen variiert werden.

Die Verbindungen **4e,g** bilden mit mehreren Donoren CT-Komplexe, die beachtliche Leitfähigkeit zeigen (Tabelle 2). **4g** · TMTSeF ist einer der am besten leitfähigen CT-Komplexe mit TMTSeF als Donor.

Die Struktur von **4g** · TTF^[10] im Kristall legt nahe, daß ein Zwei-Stapel-Leiter vorliegt: Abbildung 1 zeigt getrennte, gerade Stapel von bei Raumtemperatur äquidistanten, nahezu planaren Donor- und Acceptoreinheiten (Stapelabstand: 348 pm).

Die TTF-Moleküle sind nur $\pm 9^\circ$ alternierend gegeneinander verdreht. Diese eigentümliche Anordnung, die von der

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. E. Günther
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dipl.-Phys. H. Rieder, Dr. J.-U. von Schütz, Dr. S. Söderholm,
Dr. H.-P. Werner, Prof. Dr. H. C. Wolf
3. Physikalisches Institut der Universität
Pfaffenwaldring 57, D-7000 Stuttgart 80

Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fond der Chemischen Industrie und der BASF-AG gefördert. Teile daraus wurden bereits auf der Tagung „Naurod-Treffen“, Wiesbaden-Naurod, Mai 1989, vorgestellt.

Tabelle 2. CT-Komplexe aus **4e** sowie **4g** mit TTF-Derivaten (TM = Tetramethyl, TSeF = Tetraselenafulvalen, TTT = Tetrathiatetracen, BEDT = Bis(ethylenedithio)).

Komplex [a]	Fp[°C] [b]	Leitfähigkeit [Scm ⁻¹] [c]	
		σ_p	σ_s
4g · TTF	200	7×10^{-2}	25[d]
4g · TMTSeF	200	2×10^{-2}	200[e]
4g · TMTTF	164	1.2	—
4g · TTT (5:2)	208	5×10^{-2}	—
4g · BEDT-TTF	184	2×10^{-5}	—
4e · TMTTF	182	2.0	—

[a] Zusammensetzung durch Elementaranalyse bestimmt. [b] Bestimmt durch Differentialthermoanalyse. [c] Pulverleitfähigkeit, gemessen an gepreßtem Pulver. [d] Einkristalleitfähigkeit, Zweikontaktmessung. [e] Einkristalleitfähigkeit, Vierkontaktmessung.

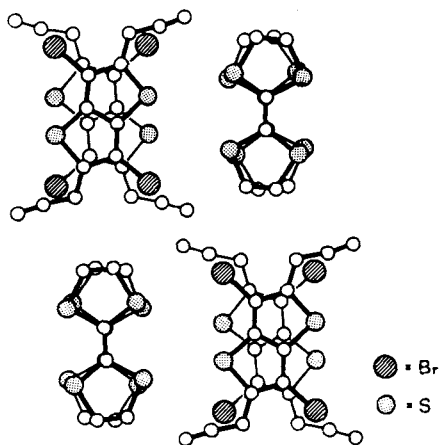


Abb. 1. a,b-Projektion der Struktur von **4g** · TTF im Kristall.

üblichen schrägen Stapelung abweicht, ist bisher in keinem CT-Komplex gefunden worden (Abb. 2). Sie ähnelt den Verhältnissen in TTF · ClO₄^[11]. Im Gegensatz zu **2** (R¹ = R² = H), das im BEDT-TTF-Komplex^[3b] normal gestapelt vorliegt, befinden sich die Moleküle von **4g** jeweils spiegelbildlich übereinander und sind alternierend um 55° gegeneinander gedreht, so daß sich Br- und S-Atome weitestmöglich ausweichen.

Nach Abbildung 3c steigt die Leitfähigkeit im Komplex **4g** · TTF mit sinkender Temperatur bis zu einer Phasenübergangstemperatur $T_c = 160$ K schwach an und fällt dann bis 77 K um mehrere Größenordnungen ab, entsprechend einem Übergang vom Metall zum Halbleiter.

Der Komplex zeigt oberhalb Raumtemperatur ein breites ESR-Signal ($\Delta B_{pp} = 4.5\text{--}8.5$ mT) und eine Spinkonzentra-

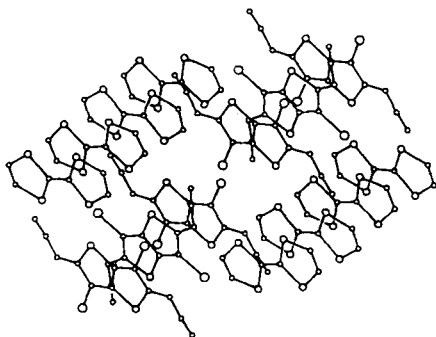


Abb. 2. Perspektivische Ansicht der Einheitszelle von **4g** · TTF.

tion von ca. $9 \times 10^{22} \text{ s mol}^{-1}$ (Abb. 3b). Auch diese Werte sowie die Suszeptibilität (Abb. 3a) ändern sich erst unterhalb ca. 160 K stark.

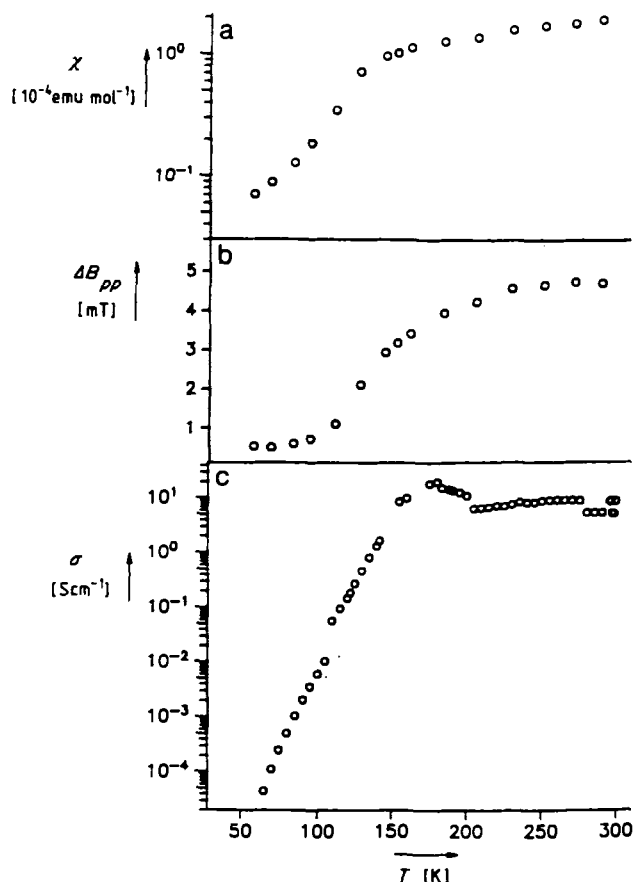


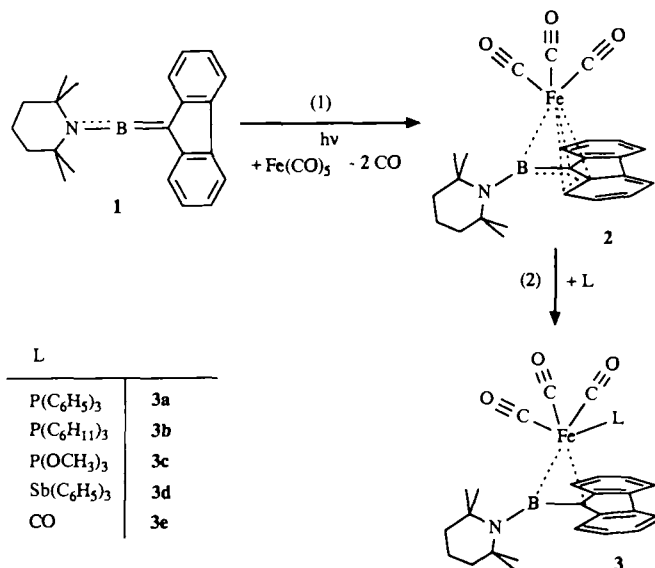
Abb. 3. Temperaturabhängigkeit a) der Suszeptibilität, b) der ESR-Linienbreite und c) der Leitfähigkeit des CT-Komplexes **4g** · TTF. Die Sprünge in der Meßkurve c) resultieren aus Sprüngen im Kristall während des Abkühlens.

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist zu erwarten, daß sich auch andere heterochinoide Systeme mit =N-CN-Endgruppen als Acceptoren für leitfähige Materialien eignen. Über Radikalanionalsalze der DCNTTs werden wir gesondert berichten.

Eingegangen am 5. Oktober 1989 [Z 3583]

- [1] a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948; b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* 12 (1973) 1125.
- [2] E. Fanghänel, G. Schukat, A. M. Richter, *Sulfur Rep.* 7 (1987) 155–240.
- [3] a) K. Yui, H. Ishida, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Chem. Lett.* 1987, 2239–2342; b) *ibid.* 1988, 1069–1072; c) K. Yui, H. Ishida, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1989) 1547–1555.
- [4] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 142, 165.
- [5] A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 437–438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 447.
- [6] A. Aumüller, P. Erk, H. Meixner, J.-U. von Schütz, H.-P. Werner, *Liebigs. Ann. Chem.* 1987, 997–1006.
- [7] a) A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J.-U. von Schütz, H.-P. Werner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 759–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 740–741; b) 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) B181–188.

- [8] Die Literaturvorschrift für **5a–c** [G. F. Pedulli, P. Zanirato, A. Alberti, M. Guerra, M. Tiecco, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1976) 946–952] wurde etwas modifiziert. **5d–f** wurden durch Halogenierung von **5b** und **5c** mit SO_2Cl_2 in Chlorbenzol bzw. Br_2 in Essigsäure gewonnen. Korrekte Elementaranalysen liegen vor. **5c** wurde kürzlich auf anderem Wege synthetisiert (K. Kobayashi, ISNA-Konferenz, Osaka, August 1989).
- [9] a) Herstellung der 2,5-Bis(cyanimino)-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophene am Beispiel von **4a**: Zu einer Lösung von TiCl_4 und Bis(trimethylsilyl)carbodiimid in 1,2-Dichlorbenzol gibt man eine Lösung von 3,6-Dimethyl-2,5-dihydrothieno[3,2-*b*]thiophen-2,5-dion **5a** in wasserfreiem 1,2-Dichlorbenzol (10 Äquivalente TiCl_4 und Bis(trimethylsilyl)carbodiimid pro Äquivalent **5a**). Nach 48 h Rühren bei 60 °C wird auf Eis gegossen, mit CH_2Cl_2 extrahiert und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren von CH_2Cl_2 wird mit Pentan versetzt. Man saugt den Niederschlag ab und chromatographiert (CH_2Cl_2 , Kieselgel Woelm, 0.063–0.200). Anschließend wird aus CH_3CN umkristallisiert. b) Herstellung der CT-Komplexe: Donor- und Aczeptorkomponenten werden in CH_3CN im Verhältnis 1:1 in der Siedehitze vereinigt. Beim Abkühlen fallen schwarze Nadeln oder mikrokristalline Pulver an.
- [10] **4g** · TTF: orthorhombisch, *Pccn*, $a = 1382.4(8)$, $b = 1918(11)$, $c = 697.0(3)$ pm, $V = 1849(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.085$ g cm⁻³, M_{OKa} -Strahlung (Graphitmonochromator), 1931 Reflexe, davon 1176 gemessene mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.052$, $R_w = 0.038$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54131, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] K. Yakushi, S. Nishimura, T. Sugano, H. Kuroda, I. Kikemoto, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 358.



Diese Folgerung wird durch die Röntgenstrukturbestimmung von **2**^[7] bestätigt (vgl. Abb. 1). Danach ist die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe an eine „Borabutadien“-Einheit $\text{B}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ ^[8] des Fluorenyliden-Teils von **1** koordiniert.

Ein Carbonylisen-Komplex eines Amino-9-fluorenylidenborans mit Koordination an eine Borabutadien-Einheit

Von Sreelatha Channareddy, Gerald Linti und Heinrich Nöth*

Alkylidenborane, Verbindungen des zweifach koordinierten Bors mit BC-Doppelbindung, werden durch sterisch anspruchsvolle Substituenten kinetisch stabilisiert^[1]. In Alkyliden(amino)boranen trägt auch eine elektronische Komponente zur Stabilität bei^[2]. Trotzdem ist das 9-Fluorenyliden(tetramethylpiperidino)boran **1**^[2a, b] aufgrund des zweifach koordinierten Boratoms sehr reaktiv. So addiert **1** kovalente Metall- und Nichtmetallhalogenide unter Bildung von B-C-Metall/Nichtmetall-Bindungen, und in [2+2]- oder [2+3]-Cycloadditionen entstehen borhaltige Heterocyclen^[2a, 3, 4]; ferner kann **1** als η^5 - oder η^2 -Ligand fungieren. Typische Beispiele sind $[(\eta^5\text{-tmpBClCR}_2)\text{TiCl}_3]$ und $[(\eta^2\text{-tmpBCR}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ^[3a, 5] (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino, CR_2 = 9-Fluorenyliden). Wir haben nun ein ungewöhnliches Verhalten von **1** gegenüber $\text{Fe}(\text{CO})_5$ beobachtet.

Längere UV-Bestrahlung von **1** in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liefert kein $[(\eta^2\text{-tmpBCR}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$, sondern den Tricarbonylisen-Komplex **2** [Reaktion (1)]. Seine Carbonylgruppen sind bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala äquivalent^[6]. Bei 210 K zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum jedoch drei Signale im Verhältnis 1:1:1. Ferner beobachtet man vier ¹H- und vier ¹³C-NMR-Signale für die Methylgruppen des tmp-Substituenten sowie zwölf ¹³C-NMR-Signale für die Fluorenyliden-Gruppe. Das Bor-gebundene C-Atom dieser Gruppe entzieht sich wegen Quadrupol-Verbreiterung der Registrierung. Diese Befunde und das Vorliegen von drei $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum fordern eine asymmetrische Koordination der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit an den Liganden **1**.

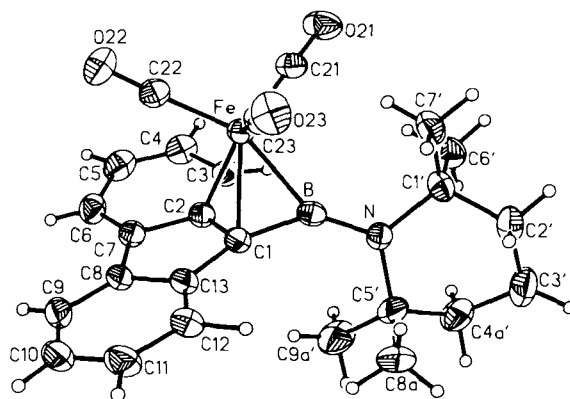


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP). Thermische Ellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-Fe 2.080(4), Fe-C1 2.072(4), Fe-C2 2.138(4), Fe-C3 2.330(4), B-C1 1.504(7), C1-C2 1.432(6), C2-C3 1.393(6), C1-C13 1.484(6), C11-C12 1.381(7), C10-C11 1.375(8), C9-C10 1.367(8), C8-C9 1.370(7), C8-C13 1.4159(7), C2-C3 1.393(6), C3-C4 1.427(7), C4-C5 1.345(8), C5-C6 1.413(7), C6-C7 1.354(7), C2-C7 1.434(6), C7-C8 1.458(6), Fe-C21 1.774(5), Fe-C22 1.808(5), Fe-C23 1.735(5), B-N 1.370(6); Fe-B-N 149.3(3), C21-Fe-C22 104.4(2), C21-Fe1-C23 100.7(2), C22-Fe-C23 92.3(2), B-Fe-C21 153.1(2), C3-Fe-C23 165.0(2), C3-Fe-C22 96.6(2), B-Fe-C21 102.5(2), B-Fe-C22 83.0(2), C2-Fe-C22 91.2(2), C1-Fe-C21 138.9(2), C2-Fe-C21 124.4(2).

Diese besetzt zwei Koordinationsstellen an der Basis einer verzerrten tetragonalen Pyramide und entspricht damit anderen konjugierten Dien-Metall-Komplexen^[9]. Die Bindungen B-C und C2-C3 sind 0.08 bzw. 0.10 Å länger, die C1-C2 Bindung ist 0.04 Å kürzer als im freien **1**^[4]; dies zeigt Delokalisierung von Elektronendichte im Borabutadien-Fragment des Moleküls an. Sie wird durch Verlust an Aromatizität des Benzolrings erkauft, wie die übrigen C-C-Abstände dieses Rings belegen. Hingegen sind die C-C-Bindungen im nicht koordinierten Benzol von **2** normal lang^[10]. Signifikant ist ferner die Variation der Fe-C-Bindungslängen. Die Abstände von 2.072(4) und 2.138(4) Å entsprechen bekannten Werten^[11], während der Abstand Fe-C3 mit 2.330(4) Å

* Prof. Dr. H. Nöth, Dr. S. Channareddy, Dipl.-Chem. G. Linti
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2