

Benzol-bis(diazocyanide) – die ersten Acceptoren vom inversen Wurster-Typ für leitfähige organische Materialien**

Von Hartmut Almen, Thomas Bauer, Siegfried Hünig*,
Vladimir Kupčík, Uwe Langohr, Tobias Metzenthin,
Klaus Meyer, Harald Rieder, Jost Ulrich von Schütz,
Ekkehart Tillmanns und Hans Christoph Wolf

Als wichtigste organische Elektronenacceptoren für Charge-Transfer (CT)-Komplexe oder Radikal-anionen-Salze mit elektrischer Leitfähigkeit haben sich Tetracyanochinodimethan [TCNQ]^[1] und *N,N'*-Dicyanochinondiimin [DCNQI]^[2] sowie Derivate davon erwiesen (1 bzw. 2). Beide Verbindungstypen gehören als zweistufige reversible Redoxsysteme dem Wurster-Typ an, bei dem definitionsgemäß die als Acceptoren wirkenden Endgruppen mit dem Sechsring- π -System so verbunden sind, daß die oxidierte Stufe chinoiden Charakter aufweist^[3]. Wir haben uns nun gefragt, ob sich auch die bisher nicht eingesetzten zweistufigen Redoxsysteme vom inversen Wurster-Typ, d. h. die mit aromatischer oxidierte Stufe^[3] (siehe Schema 2), als Acceptoren für leitfähige organische Materialien eignen.

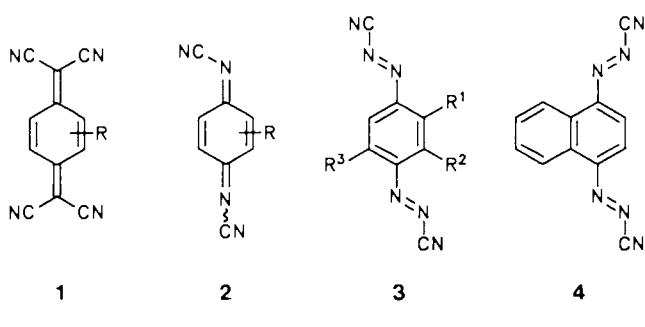
Als aussichtsreiche Kandidaten erschienen die Benzol-1,4-bis(diazocyanide) 3 („Dicyanazobenzole“, DCNABs), deren nach dem MNDO-AM1-Verfahren^[4] berechnete LUMO-Energie (Schema 1) bei nahezu planarer Struktur in einem ähnlich günstigen Bereich liegt, wie die der bewährten Verbindungen 1 und 2^[5]. Allerdings war fraglich, ob die gegen-

toren in leitfähigen CT-Komplexen und Radikal-anionen-Salzen sind^[7].

Tabelle 1 zeigt, daß die Redoxpotentiale von 3 und 4 im gleichen Bereich liegen wie die von TCNQ, 1 (R = H), und DCNQI, 2 (R = H). Die Semichinonbildungskonstanten sind mit $\lg K_{\text{SEM}} = 5.92 - 6.82$ immer noch sehr groß, wenn-gleich um einen Faktor von etwa 10⁴ kleiner als bei TCNQ und DCNQI. Das ist zu erwarten, da sich in den um zwei Atome längeren Systemen 3 und 4 die Coulomb-Abstoßung bei der Elektronenaufnahme^[8] weniger auswirkt. Für 4 be-rechnet man überraschenderweise ein höheres Acceptorver-mögen (LUMO = -2.30 eV) als für 3b, das sich auch in leichterer Reduzierbarkeit ($E_2 = +0.32$ V) widerspiegelt, während beim Übergang von DCNQI zum entsprechenden Naphthalinderivat das Gegenteil auftritt^[5].

Tabelle 1. Durch Cyclovoltammetrie (Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl/CH₃CN, Leitsatz $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$) bestimmte Redoxpotentiale E_1 und E_2 sowie Semichinonbildungskonstanten $\lg K_{\text{SEM}}$ von 1-4 (siehe auch Schema 2).

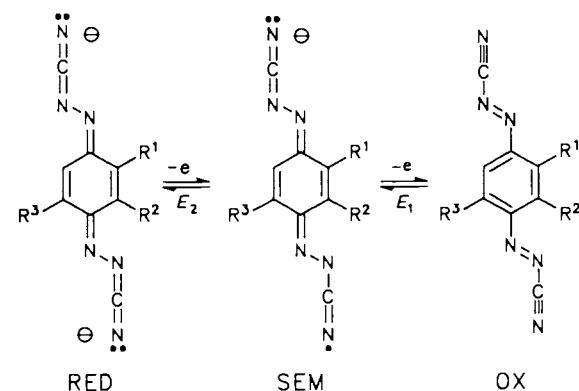
	R ¹	R ²	R ³	E_1 [V]	E_2 [V]	$\lg K_{\text{SEM}}$
3a	Me	H	Me	-0.15	+0.20	5.92
3b	H	H	H	-0.15	+0.22	6.10
3c	Cl	H	Cl	+0.07	+0.47	6.82
4				-0.01	+0.32	6.49
1 (R = H) [5]				-0.28	+0.39	11.42
2 (R = H) [5]				-0.25	+0.39	10.75



Schema 1. Organische Elektronenacceptoren und ihre mit dem MNDO-AM1-Verfahren für die Stammverbindungen berechneten LUMO-Energien in eV.

über den chinoiden Acceptoren zwangsläufig stark abweichende Orbitalsymmetrie von 3 die für die Leitfähigkeit erforderliche Stapelung im Kristallverband ermöglicht.

Wir zeigen nun an ersten Beispielen, die auch Naphthalin-1,4-bis(diazocyanid) 4 einschließen, daß diese Verbindungen außer spektroskopisch nachweisbaren Radikal-anionen^[6] nicht nur voll reversible zweistufige Redoxsysteme vom inversen Wurster-Typ^[3] bilden, sondern auch potente Accep-



Schema 2. Redoxsysteme 3 und 4.

Vereinigt man Lösungen von 3 oder 4 mit solchen von Tetraphiafulvalen (TTF) oder Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF), so fallen schwarze CT-Komplexe aus, von denen die meisten hohe Pulverleitfähigkeiten zeigen (Tabelle 2), so daß sie durchaus mit den aus TCNQ^[10] und DCNQI^[11] hergestellten CT-Komplexen vergleichbar sind.

Damit sind auch in den neuen CT-Komplexen getrennte Donor- und Acceptorstapel anzunehmen^[12]. Diese für leitfähige CT-Komplexe charakteristische Anordnung wurde inzwischen durch eine Kristallstrukturanalyse an Einkristallen des 3a/TTF-Komplexes ($\sigma = 120 \text{ S cm}^{-1}$) bestätigt^[13].

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. T. Metzenthin
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Dipl.-Phys. U. Langohr, Dipl.-Phys. K. Meyer, Dipl.-Phys. H. Rieder,
Dr. J. U. von Schütz, Prof. Dr. H. C. Wolf

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

Dipl.-Min. H. Almen, Dipl.-Min. T. Bauer, Prof. Dr. E. Tillmanns
Mineralogisches Institut der Universität Würzburg

Prof. Dr. V. Kupčík
Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der
Chemischen Industrie gefördert. Tobias Metzenthin dankt dem Fonds der
Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium

Tabelle 2. Pulverleitfähigkeiten σ von CT-Komplexen mit **3** oder **4** als Acceptor.

Acceptor	Donor [a]	m:n [b]	σ [S cm ⁻¹]
3a	TTF	1:1	120 [c]
3b	TTF	1:1	3×10^{-1}
3b	TMTTF	1:1	3×10^{-3} [c]
3c	DBTTF	1:2	2×10^{-5}
3c	TTF	1:1	2×10^{-4}
3c	TMTTF	1:2	1×10^{-2}
3c	TMTSF	1:2	4×10^{-2}
4	TTF	1:1	1
4	TMTTF	1:1	1

[a] TMTTF = Tetramethyltetrathiafulvalen, DBTTF = Dibenzotetrathiafulvalen. [b] Verhältnis Acceptor:Donor aus der Elementaranalyse abgeleitet. [c] Einkristall-Leitfähigkeit.

Mit Synchrotron-Röntgenstrahlung konnte ein vorläufiges Strukturbild gewonnen werden, dessen Projektion auf die yz -Ebene Abbildung 1 zeigt. Zwar ließen sich wegen der mangelhaften Qualität der Kristalle und damit der Einkristalldaten die Atomkoordinaten in x -Richtung noch nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmen, die kleine Gitterkonstante von 3.76 \AA lässt entlang der x -Achse jedoch nur eine Moleküleinheit pro Elementarzelle zu, so daß die getrennte Anordnung von Donor- und Acceptorstapeln gesichert ist.

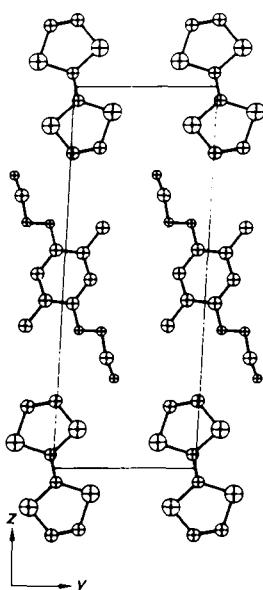


Abbildung 1. Struktur von **3a**/TTF im Kristall; Projektion entlang [1 0 0]; Raumgruppe **P1**, $a = 3.76$, $b = 6.54$, $c = 18.12 \text{ \AA}$, $\alpha = 87.0$, $\beta = 85.8$, $\gamma = 87.7$.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit dieser Verbindung (Abb. 2 oben) entspricht der eines metallähnlichen Halbleiters mit einer kleinen Bandlücke von $\Delta E \approx 40 \text{ m eV}$. Dieser Zahlenwert resultiert aus der Ladungsträgerkonzentration C , die über Elektronenspinresonanz-Experimente (Abb. 2 unten) bis zu tiefsten Temperaturen verfolgt werden konnte. Die geringe ESR-Signalbreite von 2 Gauß bei 300 K ist ein starker Hinweis darauf, daß die **3a**-Stapel die Leitfähigkeit dominant bestimmen. Wenn Ladungsträger in derartigen CT-Komplexen mit Schwefelatomen der TTF-Stapel in Kontakt kommen, betragen die Signalbreiten normalerweise mindestens 6 bis 100 Gauß^[14].

Wie das Beispiel **5** zeigt, lassen sich von dem neuen Acceptorotyp auch leitfähige Radikal-anionen-Salze gewinnen.

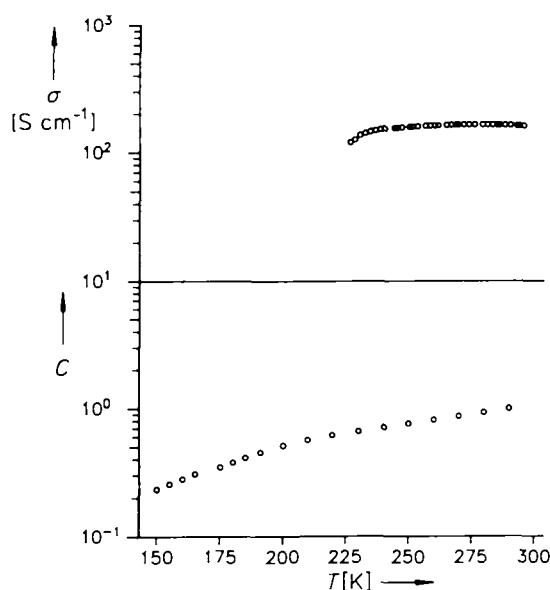
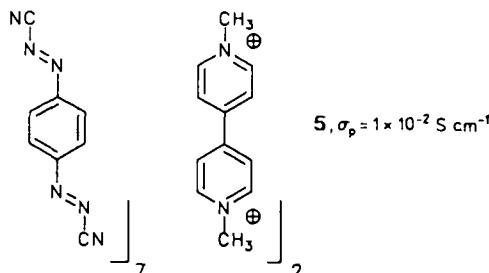


Abbildung 2. Oben: Temperaturabhängigkeit der Einkristall-Leitfähigkeit von **3a**/TTF. Sämtliche Kristalle brechen bei $T < 215 \text{ K}$. Unten: Normierte Spinrägerkonzentration $C = \chi T / 300 \text{ K} \chi_{300 \text{ K}}$ als Funktion der Temperatur.

Damit wurde nachgewiesen, daß Aczeptoren vom inversen Wurster-Typ die Rolle der bisher verwendeten vom normalen Wurster-Typ prinzipiell übernehmen können^[15]. Aufgrund dieser Ergebnisse sind wir dabei, weitere Derivate von **3** zu synthetisieren und für leitfähige Materialien einzusetzen.



Experimentelles

Umsetzung von **3a** mit TTF: Man legt 21 mg (100 μmol) **3a** in einer Mischung aus 0.5 mL wasserfreiem Dichlormethan und 0.5 mL Acetonitril vor und versetzt bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 30 mg (147 μmol) TTF in 1 mL Acetonitril. Es fällt sofort ein dunkler Niederschlag aus. Nach 45 min bei 0 C wird abfiltriert, und man erhält nach Trocknung (Kieselgel) 36 mg (86%) grüngoldene Nadeln mit $F_p = 146^\circ\text{C}$ (Zers.). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1}$. UV(CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 226 (sh. 3.989), 321 (4.256), 360 (4.416), 572 nm (2.739).

Eingegangen am 7. Dezember 1990 [Z 4312]

CAS-Registry-Nummern:

3a, 132556-13-2; **3a** · TTF, 132566-16-6; **3b**, 132619-62-6; **3b** · TTF, 132619-63-7; **3b** · TMTTF, 132619-64-8; **3c**, 132566-14-4; **3c** · DBTTF, 132566-17-7; **3c** · TTF, 132590-84-2; **3c** · TMTTF, 132590-85-3; **3c** · TMTSF, 132566-18-8; **4**, 132566-15-5; **4** · TTF, 132566-19-9; **4** · TMTTF, 132566-20-2.

[1] a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948; b) D. S. Acker, W. R. Hertler, *ibid.* 84 (1962) 3370; c) L. B. Colman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid. State Commun.* 12 (1973) 1125.

[2] S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 395; P. Erk, S. Hünig, *Adv. Mater.*, im Druck.

[3] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* 90 (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 875.

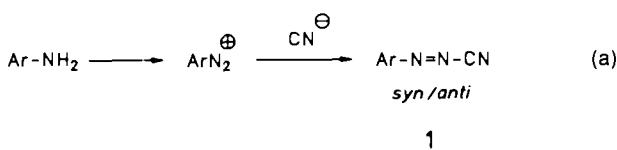
- [4] a) M. J. S. Dewar, E. G. Zeebisch, H. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902; b) QCPE Programm Nr. 527.
 - [5] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 165.
 - [6] I. Ya. KacKurova, L. D. Ashkinadze, U. Kh. Shamsutdinova, L. A. Katsitsyna, *Zh. Org. Khim.* 23 (1987) 1831.
 - [7] Teilweise vorgetragen auf der Tagung ICSM '90 (*Int. Conf. Sci. Technol. Synth. Met.*), September 1990, Tübingen.
 - [8] a) S. Hünig, D. Scheutzow, P. Cársky, R. Zahradník, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 335; b) S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* 92 (1980) 1-44.
 - [9] G. D. Andreetti, S. Bradamante, P. C. Bizzarri, G. A. Pagani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 309.
 - [10] R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3916.
 - [11] A. Aumüller, P. Erk, H. Meixner, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 997.
 - [12] Ein CT-Komplex mit gemischten Donor-Acceptorstapeln wurde ebenfalls erhalten: E. Tillmanns, S. Hünig, T. Metzenthin, H. Rieder, J. U. von Schütz, H. C. Wolf, *Acta Crystallogr. Sect. C.*, im Druck.
 - [13] S. Hünig, P. Erk, E. Günther, H. Meixner, T. Metzenthin, J. U. von Schütz, M. Bair, H.-J. Groß, U. Langhöfer, S. Söderholm, H.-P. Werner, H. C. Wolf, E. Tillmanns, *Synth. Met.*, im Druck.
 - [14] J. Tomkiewicz, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 4038.
 - [15] In 1,4-Bis(tricyanvinyl)benzol liegt ebenfalls ein zweistufiges Redoxsystem vom inversen Wurster-Typ vor, dessen Redoxpotentiale denen der Verbindungen 3 ähneln. Von seinem TTF-Salz, das in mindestens zwei Phasen existiert, sind weder Stöchiometrie noch physikalische Eigenschaften bekannt: F. Wudl, P.-M. Allemand, P. Delhaes, Z. Soos, H. Hinkelmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 171 (1989) 179-182.

Ein neuer Weg zu aromatischen Diazocyaniden **

Von Siegfried Hünig* und Tobias Metzenthin

Wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt^[11], erweisen sich Benzol-1,4-bis(diazocyanide) und Naphthalin-1,4-bis(diazocyanid) nicht nur als reversible zweistufige Redoxsysteme, sondern auch als erste Aczeptoren vom inversen Wurster-Typ^[12] für leitfähige organische Materialien. Wir benötigen daher für diese Verbindungsklasse einen flexiblen Syntheseweg.

Das Problem scheint sehr einfach lösbar zu sein, wenn man auf die klassische Synthese der Arendiazocyanide 1 nach Hantzsch et al.^[3] zurückgreift [Gl. (a)], zumal zahlreiche Verbindungen 1 vor allem zur Untersuchung der *syn/anti*-Isomerie hergestellt wurden^[4].

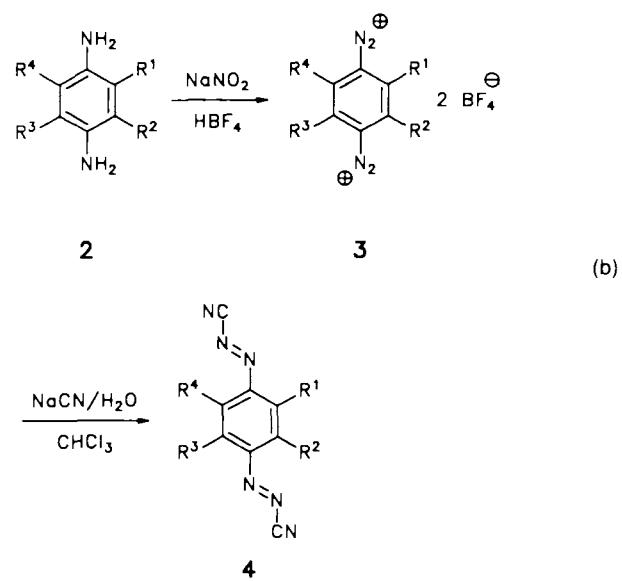


Tatsächlich ließen sich aus einigen *p*-Phenylendiaminen 2 über die Bis(diazonium)-Salze 3 die Aren-bis(diazocyanide) 4 gewinnen^[5] [Gl. (b)]. Allerdings muß man die empfindlichen und manchmal explosiven Salze 3 isolieren und die bei der Reaktion mit Cyanid entstehenden Diazocyanide 4 laufend mit Chloroform extrahieren, um eine weitere Addition von Cyanid an die Nitrilgruppe^[4a, d] zu unterdrücken. Aber auch unter diesen Bedingungen betragen die Ausbeuten nur 10–50 %. Schwerer wiegt allerdings der Nachteil, daß sich einige Bis(diazonium)-Salze (z. B. 3d, $R^1 = R^3 = Me$; $R^2 = R^4 = H$) nicht oder nur stark verunreinigt gewinnen lassen.

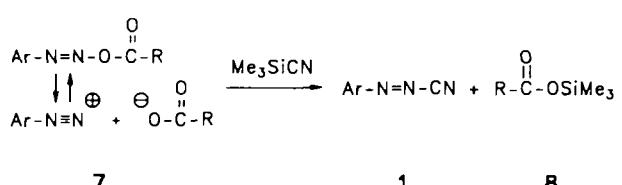
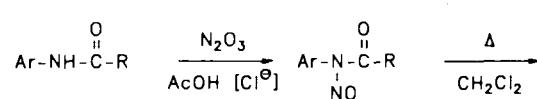
[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. T. Metzenthin
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Deshalb haben wir nach einer Synthese von **4** gesucht, bei der die Stufe der (isolierten) Bis(diazonium)-Salze umgangen und die Diazocyanidfunktion ohne Folgereaktionen mit überschüssigem Cyanid aufgebaut werden kann. Wir beschreiben nun eine allgemeine Synthese der Diazocyanide **1**, die sich ohne die genannten Schwierigkeiten auch auf die difunktionellen Derivate **4** übertragen lässt^[16].



Auf dem neuen Weg werden zunächst *N*-Arylamide **5** nach bekannten Methoden zu den *N*-Nitrosoderivaten **6** nitrosiert^[7], deren Umlagerung zu den *O*-(Aryldiazo)estern **7** vor allem von *Huisgen* et al.^[8] ausführlich studiert wurde. Führt man diese thermische Umlagerung in Gegenwart von Trimethylsilylcyanid in einem organischen Solvens durch, so erhält man in guten Ausbeuten die gewünschten Diazocyanide **1**, die sich bequem von den Trimethylsilylestern **8** trennen lassen, z. B. 4-Chlorbenzoldiazocyanid^[4a], 60% nach Sublimation (Schema 1).



Schema 1. Ar \equiv C₆H₅ or ClC₆H₄, R \equiv CH₃

Die Umwandlung **7** → **1** muß offenbar sehr schnell verlaufen, da die bei *o*-methylsubstituierten Arenen sonst konkurrierende intramolekulare Reaktion mit der Methylgruppe, die glatt zu Indazolen führt^[9], hier ausbleibt. (Entsprechendes gilt für **10** → **4**.)