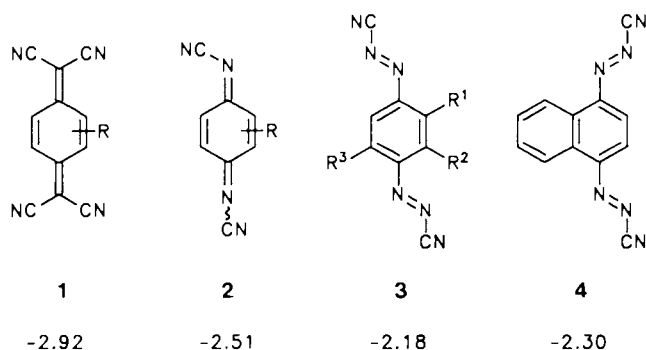


Benzol-bis(diazocyanide) – die ersten Acceptoren vom inversen Wurster-Typ für leitfähige organische Materialien**

Von Hartmut Almen, Thomas Bauer, Siegfried Hünig*, Vladimir Kupčik, 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 Radikalanionen-Salze mit elektrischer Leitfähigkeit haben sich Tetracyanquinodimethan [TCNQ]^[1] und *N,N'*-Dicyanquinodimin [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 oxidierter 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-



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 Radikalanionen^[6] nicht nur voll reversible zweistufige Redoxsysteme vom inversen Wurster-Typ^[3] bilden, sondern auch potente Accep-

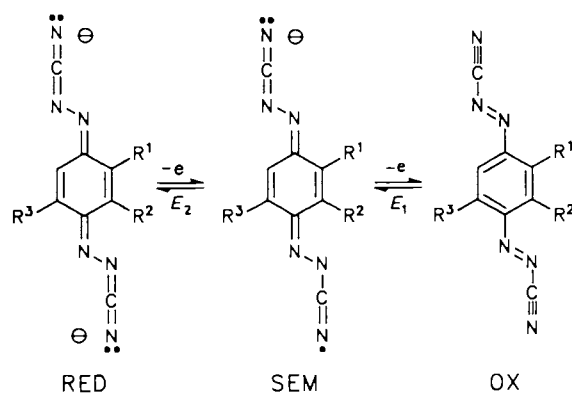
toren in leitfähigen CT-Komplexen und Radikalanionen-Salzen sind^[7].

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 $\lg K_{SEM} = 5.92$ – 6.82 immer noch sehr groß, wenngleich um einen Faktor von etwa 10^4 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** berechnet man überraschenderweise ein höheres Acceptorvermögen ($LUMO = -2.30$ eV) als für **3b**, das sich auch in leichter 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 $Ag/AgCl/CH_3CN$, Leitsatz nBu_4NBF_4) bestimmte Redoxpotentiale E_1 und E_2 sowie Semichinonbildungskonstanten $\lg K_{SEM}$ von **1**–**4** (siehe auch Schema 2).

	R^1	R^2	R^3	E_1 [V]	E_2 [V]	$\lg K_{SEM}$
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

Die MNDO-AM1-Rechnungen zeigen ferner, daß **3b** bei der Reduktion (OX \rightarrow SEM \rightarrow RED) tatsächlich sukzessive eine chinoiden Struktur annimmt. So verkürzt sich bei der Elektronenaufnahme die exocyclische C_{Aryl} -N-Einfachbindung von 144 (OX) über 138 (SEM) auf 133 pm (RED), und die Bindung zwischen C-2 und C-3 wird ebenfalls kleiner (139 (OX), 137 (SEM), 135 pm (RED)). Die entsprechenden experimentell bestimmten Bindungslängen bei DCNQI sind 130 pm ($C=N$) und 134 pm ($C=C$)^[9].



Schema 2. Redoxsysteme **3** und **4**.

Vereinigt man Lösungen von **3** oder **4** mit solchen von Tetrathiafulvalen (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 ($\sigma = 120$ 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. Kupčik

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 = Tetramethyltetrafulvalen. DBTTF = Dibenzotetrafulvalen. [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 Å läßt entlang der x -Achse jedoch nur eine Moleküleinheit pro Elementarzelle zu, so daß die getrennte Anordnung von Donor- und Acceptorstapeln gesichert ist.

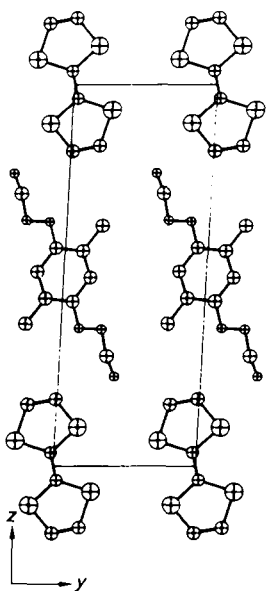


Abb. 1. Struktur von **3a**/TTF im Kristall; Projektion entlang [1 0 0]; Raumgruppe $P1$, $a = 3.76$, $b = 6.54$, $c = 18.12$ Å, $\alpha = 87.0$, $\beta = 85.8$, $\gamma = 87.7^\circ$.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit dieser Verbindung (Abb. 2 oben) entspricht der eines metallähnlichen Halbleiters mit einer kleinen Bandlücke von $\Delta E \approx 40$ meV. 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 Radikalanionen-Salze gewinnen.

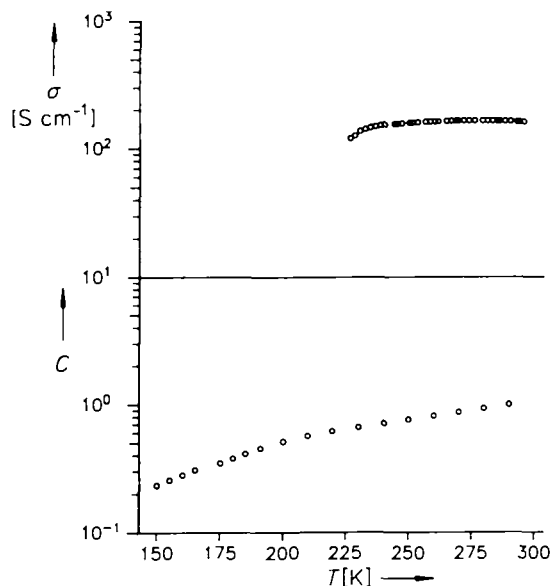
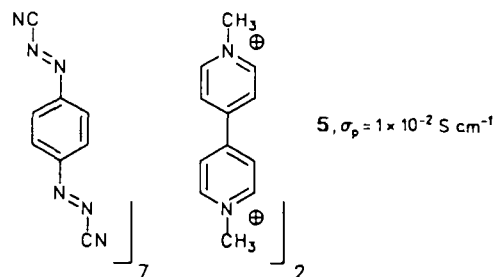


Abb. 2. Oben: Temperaturabhängigkeit der Einkristall-Leitfähigkeit von **3a** TTF. Sämtliche Kristalle brechen bei $T < 215$ K. Unten: Normierte Spintragerkonzentration $C = \chi T / 300 \text{ K} \cdot \chi_{300\text{K}}$ als Funktion der Temperatur.

Damit wurde nachgewiesen, daß Acceptoren 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%) grüngelbe 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.

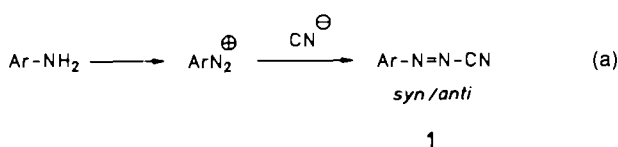
- [4] a) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, H. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902; b) QCPE Programm Nr. 527.
 [5] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 165.
 [6] I. Ya. Kachkurova, L. D. Ashkinadse, U. Kh. Shamsutdinova, L. A. Kazitsyna, *Zh. Org. Khim.* 23 (1987) 1831.
 [7] Teilweise vorgetragen auf der Tagung ICSM '90 (Int. Conf. Sci. Technol. Synth. Met.), September 1990, Tübingen.
 [8] a) S. Hünig, D. Scheutzw, P. Čárský, R. Zahradník, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 335; b) S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* 92 (1980) 1-44.
 [9] G. D. Andreotti, 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. Langohr, 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

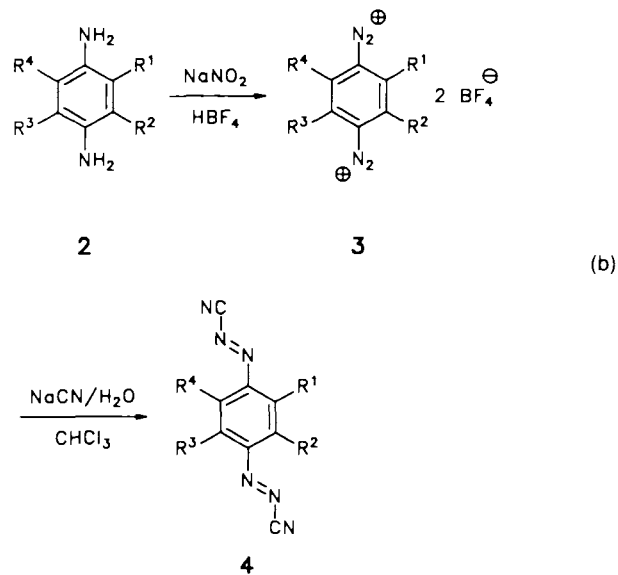
Wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt^[1], erweisen sich Benzol-1,4-bis(diazocyanide) und Naphthalin-1,4-bis(diazocyanid) nicht nur als reversible zweistufige Redoxsysteme, sondern auch als erste Acceptoren vom inversen Wurster-Typ^[2] für leitfähige organische Materialien. Wir benötigen daher für diese 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].



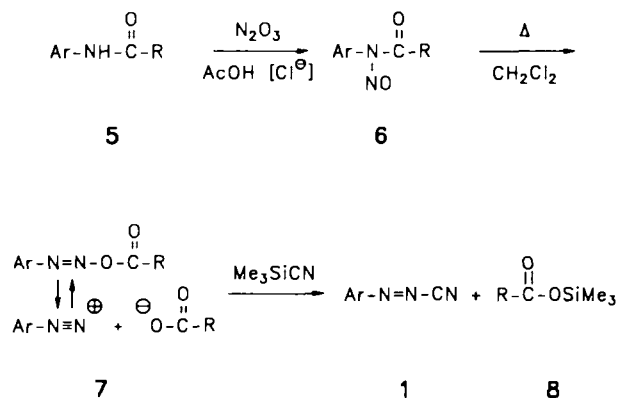
Tatsächlich ließen sich aus einigen *p*-Phenylendiaminen 2 über die Bis(diazonium)-Salze 3 die Aren-bis(diazocyanide) 4 gewinnen^[5] [Gl. (b)]. Allerdings muß man die empfindlichen und manchmal explosiven Salze 3 isolieren und die bei der Reaktion mit Cyanid entstehenden Diazocyanide 4 laufend mit Chloroform 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, R¹ = R³ = Me; R² = R⁴ = H) nicht oder nur stark verunreinigt gewinnen lassen.

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^[6].



a, R¹-R⁴ = H; b, R² = R⁴ = H, R¹ = R³ = Cl; c, R¹R² = (CH₃)₂, R³ = R⁴ = H

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 = C₆H₅, *p*-ClC₆H₄, R = 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.)

[*] 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.