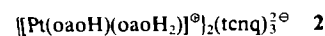
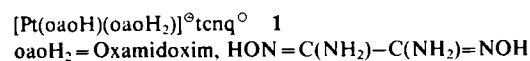


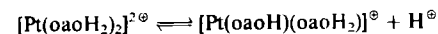
Eine neuartige Doppelstapelstruktur in Bis(oxamidoximato)(oxamidoxim)platin(II)-[[tris(tetracyanidinmethan)]diid], einem molekularen Elektronenleiter**

Von Helmut Endres*

„Organische Metalle“ enthalten Stapel planarer Radikalkationen mit im Mittel gebrochener Ladung pro Molekül^[1]. Bei einigen Festkörpern mit organischen Radikalkationen und einfachen anorganischen Gegenionen wird sogar Supraleitung beobachtet^[2]. Das Radikalanion von Tetracyanidinmethan [„tcnq“, 2,2'-(2,5-Cyclohexadien-1,4-diyliden)bispropandinitril] ist eine häufig verwendete Komponente elektrisch leitender molekularer Festkörper^[1]. Wir haben kürzlich das Salz **1** als ersten Festkörper beschrieben, der aus getrennten, parallelen, regelmäßigen Stapeln planarer Komplexkationen und organischer Radikalanionen besteht^[3]. Während er erwartungsgemäß ein Halbleiter ist, erwies sich die analoge Ni-Verbindung bei Raumtemperatur als metallisch, so daß wir hier gebrochene mittlere Ladungen pro Molekül annehmen^[4].



Die Titelverbindung **2**, die als Nebenprodukt bei der Kristallzucht von **1** entsteht^[5], enthält eindeutig tcnq-Spezies unterschiedlicher Ladungen. Wie bei **1** ist das Wachstum der Kristalle mit der Verschiebung des Protolysegleichgewichts



nach rechts verbunden. Außerdem oxidiert sich ein Teil von tcnq^{•-} zu neutralem tcnq, das teilweise auskristallisiert und teilweise zur Bildung von **2** verbraucht wird. Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] zeigt das Vorliegen einer ungewöhnlichen Doppelstapelstruktur (Abb. 1): Die Kristalle enthalten reine tcnq-Stapel, wobei sich aus den Bindungslängen (Abb. 2) abschätzen läßt^[7], daß die (kristallographisch äquivalenten) tcnq-Einheiten des Stapels im Mittel

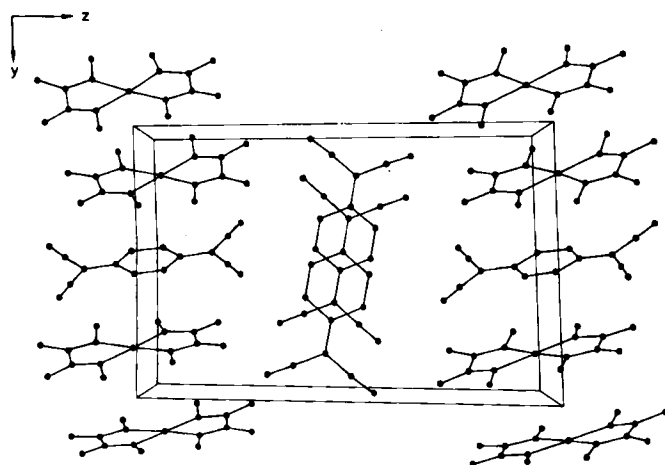


Abb. 1. Projektion der Struktur von **2** längs der tcnq^{1/2}-Stapel.

[*] Prof. Dr. H. Endres
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Degussa, Hanau, unterstützt.

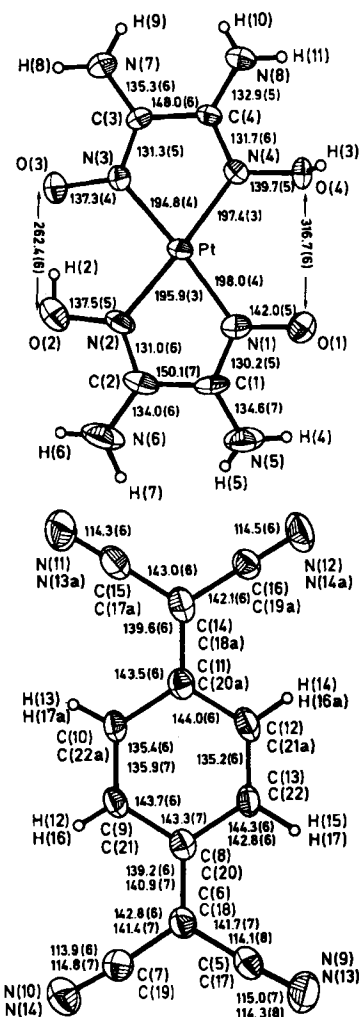


Abb. 2. Bindungslängen [pm] im Komplexkation (oben) und in den tcnq-Anionen (unten). Bei den Anionen gilt der obere Wert für das tcnq^{1/2}-Ion des reinen Stapels, der untere für das tcnq^{•-}-Ion des gemischten Stapels.

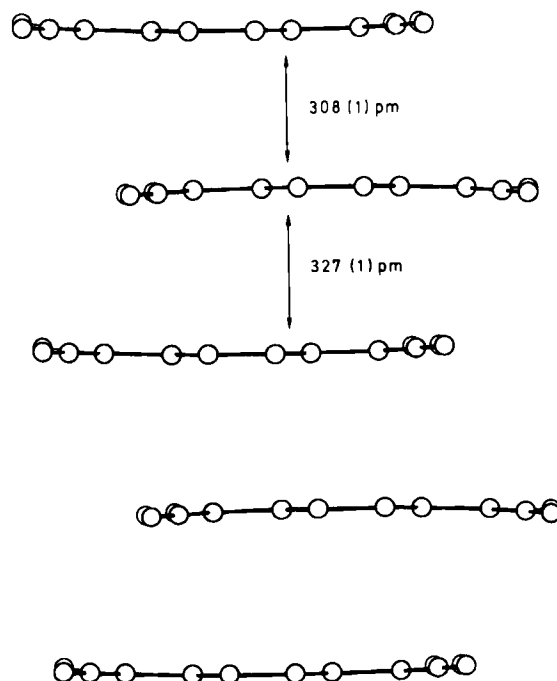


Abb. 3. Ansicht des tcnq^{1/2}-Stapels senkrecht zur Stapelrichtung.

eine halbe negative Ladung tragen. Damit sind beide Kriterien für metallisches Verhalten – reine Stapel und gebrochene Ladung – erfüllt. Die Gleichstromleitfähigkeit beträgt bei Raumtemperatur $12 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [8]; nähere Untersuchungen der Transporteigenschaften sind im Gange. Es fällt auf, daß die tcnq-Moleküle längs des Stapels eine für tcnq-Salze seltene Zickzack-Anordnung bilden (Abb. 3), wie sie für die Radikalkationenstapel einiger organischer Supraleiter typisch ist[2b].

Senkrecht zu den tcnq-Stapeln gibt es einen zweiten Stapeltyp (Abb. 1): gemischte Stapel aus jeweils zwei Komplexkationen und einem Anion tcnq⁰ mit voller negativer Ladung. Solche gemischte Stapel treten bei Charge-Transfer-Komplexen wesentlich häufiger auf als getrennte Stapel[1], wenn auch die beobachtete Reihenfolge (ein Akzeptor nach jeweils zwei Donoren) selten ist. Diese Stapel führen nicht zu hoher elektrischer Leitfähigkeit. Die Titelverbindung 2 repräsentiert durch das Vorliegen sowohl reiner als auch gemischter Stapel, die senkrecht zueinander angeordnet sind, einen neuen Strukturtyp für molekulare Elektronenleiter.

Eingegangen am 8. August 1984 [Z 953]

- [1] a) J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 79; b) P. Delhaes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 96 (1983) 229.
 [2] a) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, im Druck. b) K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2440.
 [3] H. Endres, *Angew. Chem.* 94 (1982) 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 524; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1309.
 [4] H. Endres, A. Bongart, D. Nöthe, I. Hennig, D. Schweitzer, H. Schäfer, H. W. Helberg, S. Flandrois, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
 [5] Kristallzucht: In einem Reagensglas wird eine Lösung von Li(tcnq) in 1-Butanol mit einer Lösung von $[\text{Pt}(\text{oaoH}_2)_2]\text{Cl}_2$ in Methanol überschichtet. Neben einer großen Menge nadelförmiger Kristalle von 1 erhält man nach einigen Tagen einzelne Kristalle von 2, die sich durch ihr tafelförmiges Aussehen gut erkennen lassen.
 [6] Triklin, P1, $a = 636.04(7)$, $b = 1117.3(2)$, $c = 1743.3(2)$ pm, $\alpha = 87.98(1)$, $\beta = 80.21(1)$, $\gamma = 87.14(1)^\circ$, $V = 1219 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 2.01 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{ber}} = 58.8 \text{ cm}^{-1}$; monochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 7300 beobachtete ($I > 3\sigma(I)$), unabhängige, empirisch absorptionskorrigierte Reflexe, $R_{\text{int}}(R) = 0.036(0.040)$ unter Berücksichtigung von 16 der 17 symmetrieunabhängigen H-Atome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51090, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [7] S. Flandrois, D. Chasseau, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 2744.
 [8] I. Hennig, D. Schweitzer, persönliche Mitteilung.

Carbaboranyl-Nickel-Komplexe mit dem neuen η^5 -2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Liganden**

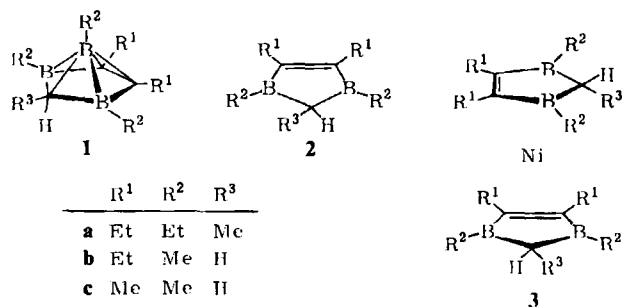
Von Thomas Kuhlmann, Hans Pritzkow, Ulrich Zenneck und Walter Siebert*

In memoriam Earl M. Muellerthies

Polyedrische *nido*-Dicarbaborate $\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_n^{2-}$ reagieren an den pentagonalen Öffnungen mit Metallionen und Metallkomplexfragmenten zu *closo*-Carbametallaboranen[1]. Vom *nido*-Tricarbahexaborat-Ion $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_6^-$ sind Alkylderivate des 2,3,4-Isomers[2] und Tricarbonylmangan-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_3\text{B}_3\text{H}_4\text{R}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) bekannt. Versuche zur Herstellung des 2,3,5-Tricarbahexaborans 1 aus dem 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborol 2 und potentiellen Borandiyl-Generatoren verliefen bisher erfolglos[3].

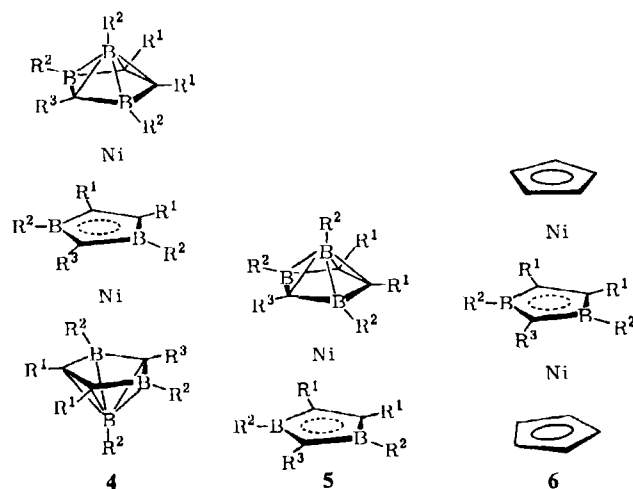
[*] Prof. Dr. W. Siebert, T. Kuhlmann, Dr. H. Pritzkow, Dr. U. Zenneck, Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.



Schema 1.

Wir berichten über die unerwartete Bildung der $(\eta^5\text{-2,3,5-Tricarbahexaboranyl})\text{nickel}$ -Komplexe 4, 5 und $\text{Ni}(\text{5b})_2$ bei Umsetzungen von Bis(allyl)nickel mit 2 im Molverhältnis 1:2. Erstmals ist der grüne, paramagnetische Bis(carbaboranyl)tripeldecker-Sandwich 4b in Spuren bei der Synthese von $\text{Bis}[\eta^5\text{-allyl}(\mu, \eta^5\text{-2,3-dihydro-1H-1,3-diborol})\text{nickel}]\text{nickel}$ -Komplexen erhalten worden[4]. Aus dem Primärprodukt 3b entstehen 4b[5] sowie wenig diamagnetisches 5b[5] und $\text{Ni}(\text{5b})_2$ durch Methylborandiyl-Übertragung und Aufstockung in einem noch zu klärenden Reaktionsablauf. Den Beweis der Carbaboranbildung aus 3 lieferte die Umsetzung von $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ mit 2c unter milden Reaktionsbedingungen. Der goldgelbe Sandwich-Komplex 3c[6] wandelt sich langsam bei 20°C in 4c, den türkisfarbenen Tetradecker-Sandwich-Komplex $\text{Ni}(\text{5c})_2$ sowie in dunkle Oligomere[7] um. Im Gegensatz dazu wird bei dem sterisch gut abgeschirmten 3a keine (Tricarbahexaboranyl)nickel-Komplexbildung beobachtet[8].



Schema 2. a, b, c: siehe Schema 1.

Aus massenspektrometrischen Untersuchungen von 4b und den NMR-Daten des diamagnetischen Anions 4b⁰[5] folgt eine Tripeldecker-Sandwich-Anordnung, die durch eine Röntgen-Strukturanalyse bewiesen wird[9]. Im Molekül (Abb. 1) nehmen die benachbarten Liganden annähernd *trans*-Konformation ein. Die Ebenen durch den zentralen Ring und die Basis der Carbaboranyl-Liganden (Abweichungen $\leq 0.04 \text{ \AA}$) sind parallel, die Ni-Atome befinden sich näher am Carbaboranyl-Ring als am μ -Liganden (1.69, 1.70 bzw. 1.73, 1.74 Å). Im Carbaboranyl-Sandwich 5b sind Bindungslängen und -winkel ähnlich wie in 4b[10]. Da die isolobalen $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_6^-$ - und C_3H_5^- -Liganden jeweils fünf Elektronen zur Komplexbindung beisteuern, sind die 2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Verbindungen 4, 5 und $\text{Ni}(\text{5})_2$