

wenn auch nur mit viel geringerer Regioselektivität. Beispielsweise fanden wir, daß 3 mit  $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiI}$  19% 4a und 44% 5a ergibt; nach Lipshutz et al.<sup>[5]</sup> wird 3 von  $\text{Bu}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$  zu 4b und 5b mit 8 bzw. 85% umgesetzt. Ganem et al. berichteten kürzlich, daß 3 mit  $\text{BuLi}/\text{BF}_3$  zu 4b/5b im Verhältnis 36:64 reagiert<sup>[6]</sup>. Die benzyllische Position wird bevorzugt angegriffen, wenn 3 mit Trialkylaluminium-Reagentien im Molverhältnis 1:2 umgesetzt wird<sup>[7]</sup>. Diese Methode hat die Nachteile, daß die Aluminium-Reagentien nicht leicht zugänglich sind und daß von sechs Alkylgruppen nur eine auf das Epoxid übertragen wird.

Ein noch interessanteres Substrat ist Butadienmonoxid 6, das an drei Positionen alkyliert werden kann. Die Methylierung z.B. könnte am allylischen C-Atom (Bildung von 2-Methyl-3-buten-1-ol 7), am terminalen C-Atom der Vinylgruppe ( $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion, Bildung von *trans*- oder *cis*-2-Penten-1-ol 8 bzw. 9) oder am sterisch am wenigsten abgeschirmten Epoxid-C-Atom (Bildung von 1-Penten-3-ol 10) stattfinden. Mit  $\text{MeLi}/\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  reagiert 6 zu 7 (81%) und 10 (2%); 8 und 9 konnten nicht nachgewiesen werden (KGC). Praktisch die gleiche Ausbeute an 7 wurde bei der Umsetzung von 6 mit  $\text{MeLi}/\text{Er}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  oder  $\text{MeLi}/\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  erhalten (Tabelle 1). Mit den Reagentien aus dem Samarium- und Yttriumisopropoxiden entstanden Gemische aus 7 und 8, die auch geringe Anteile an 9 und 10 enthielten (siehe Tabelle 1).

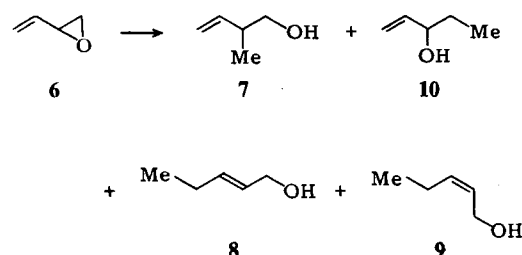


Tabelle 1. Methylierung von Butadienmonoxid 6 [a].

Reagens	Ausbeute [%]			
	7	8	9	10
$\text{MeLi}/\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	81	<1	<1	2
$\text{MeLi}/\text{Er}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	78	<1	<1	<1
$\text{MeLi}/\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	77	<1	<1	<1
$\text{MeLi}/\text{Sm}(\text{O}i\text{Pr})_3$	31	19	2	3
$\text{MeLi}/\text{Y}(\text{O}i\text{Pr})_3$	23	31	3	<1
$\text{MeLi}/\text{SmCl}_3$	16	10	1	1
$\text{MeLi}/\text{CeCl}_3$	10	1	5	1
$\text{MeYbI}$	1	1	1	1
$2\text{Me}_3\text{Al}$	46	6	<1	<1
$\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiI}$	1	67	5	<1

[a] 23 h, Raumtemperatur.

Zum Vergleich: Die Umsetzung von 6 mit  $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiI}$  ergab 67% 8<sup>[8]</sup>, 5% 9 und 1% 7; mit zwei Äquivalenten  $\text{AlMe}_3$  in Hexan<sup>[7]</sup> entstanden 46% 7 und 6% 8. Länger bekannte andere Organolanthanoid-Reagentien<sup>[1]</sup> erwiesen sich als unbrauchbar (siehe Tabelle 1).

Es wurden noch weitere Substrate und Reagentien untersucht: So reagierte 1,2-Epoxybutan mit  $\text{MeLi}/$

$\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  in 74% Ausbeute zu 3-Pentanol. Johnson et al.<sup>[9]</sup> erhielten 84% bei der Umsetzung des gleichen Substrats mit zwei Äquivalenten  $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiI}$ . Cyclopentenoxyd reagierte mit  $\text{PhLi}/\text{Y}(\text{O}i\text{Pr})_3$  in 42% Ausbeute zu *trans*-2-Phenylcyclopentanol.

Eingegangen am 21. April,  
veränderte Fassung am 9. Juni 1986 [Z 1738]

- [1] a) D. F. Evans, G. V. Fazakerley, R. F. Phillips, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1931; T. Fukagawa, Y. Fujiwara, K. Yokoo, H. Taniguchi, *Chem. Lett.* 1981, 1771; *ibid.* 1982, 601; b) P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2693; c) T. Imamoto, T. Kusumoto, Y. Tawarayama, Y. Sugiura, T. Mita, Y. Hatanaka, M. Yokoyama, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3904.
- [2] Alle Isopropoxide wurden hergestellt wie beschrieben (S. N. Misra, T. N. Misra, R. N. Kapoor, R. C. Mehrotra, *Chem. Ind. (London)* 1963, 120) und durch wiederholte Pentan-Extraktion gereinigt. Die so erhaltenen Isopropoxide waren chloridfrei (Röntgen-Fluoreszenzspektroskopie), ergaben passende Metall-Elementaranalysen sowie IR- und NMR-Spektren wie beschrieben (siehe K. S. Mazdiasni, C. T. Lynch, J. S. Smith, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 342).
- [3] Alle Amide wurden nach der leicht modifizierten Originalvorschrift hergestellt: D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1021. Aus  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  hergestellte Produkte enthielten noch Chlorid, nicht jedoch solche aus  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ , die zufriedenstellende Analysenwerte ergaben (siehe [2]).
- [4] **Arbeitsvorschrift:** Das Organolithium- oder Grignard-Reagens wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon zur Suspension von 1 mmol des Yttrium- oder Lanthanoidamids oder -alkoxids in 5 mL Ether gegeben. Nach 15 min werden das Epoxid und der Standard für die gaschromatographische Analyse (*n*-Decan) in 5 mL Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Reagenslösung getropft. – Produktanalyse: Nach 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  sowie 2 h und 23 h bei Raumtemperatur wurden Proben gezogen, die zur Abtrennung von anorganischen Substanzen mit 3 M wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen wurden. Die praktisch farblosen organischen Phasen wurden gaschromatographisch analysiert, wobei mit authentischen Verbindungen kalibriert wurde.
- [5] B. H. Lipshutz, J. Kozlowski, R. S. Wilhelm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2305.
- [6] M. J. Eis, J. E. Wrobel, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3693.
- [7] J. L. Namy, E. Henry-Basch, P. Freon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 2249; J. L. Namy, D. Abenham, G. Boireau, *ibid.* 1971, 2943.
- [8] Siehe auch: R. J. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4978.
- [9] R. W. Herr, D. M. Wieland, C. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3813.

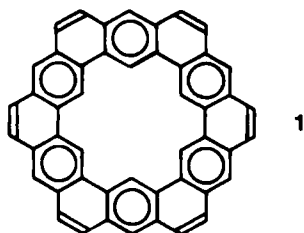
## Cyclo[d.e.d.e.d.e.d.e]decakisbenzen, ein neues Cycloarene\*\*

Von Dirk J. H. Funhoff und Heinz A. Staab\*

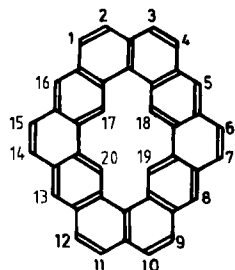
Das einzige Beispiel für die Verbindungsklasse der Cycloarene war bisher Kekulen<sup>[1]</sup>, für das spektroskopische Untersuchungen und Röntgen-Strukturanalyse eine bemerkenswert eingeschränkte  $\pi$ -Elektronen-Delokalisation im planaren makrocyclischen System im Sinne der Formulierung 1 ergeben hatten<sup>[2]</sup>. Andere Cycloarene, die wegen der Bindungsverhältnisse interessieren, konnten bisher nicht erhalten werden<sup>[3,4]</sup>. So ergab der Versuch, Cyclo[d.e.d.e.d.e.d.e]decakisbenzen 2<sup>[5]</sup> durch Photocyclisierung aus [2.2](3,10)Benzo[c]phenanthrenophan-1,15-dien darzustellen, nur einen einseitigen Ringschluß zu einem helicalen System, dessen starre Struktur offenbar den zweiten Ringschluß zu 2 verhinderte<sup>[3]</sup>. Eine aufgrund dieser Annahme abgewandelte Synthesestrategie führte nun zur Darstellung von 2, das als inneres Ringsystem das [14]Anulonen-Skelett enthält und ebenso wie 1 mit einem äußeren

[\*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. D. J. H. Funhoff  
Abteilung Organische Chemie,  
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung  
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

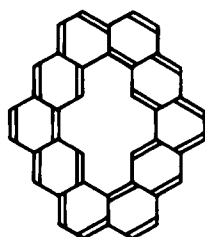
[\*\*] Cycloarene, eine neue Klasse aromatischer Verbindungen. 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: [4].



1



2

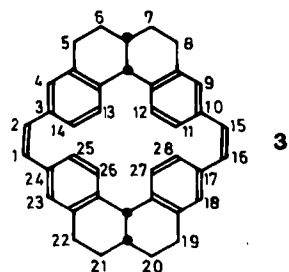


2a

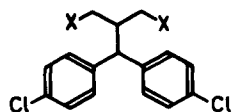
und einem inneren  $[4n+2]\pi$ -Perimeter formuliert werden kann (2a).

Schlüsselreaktion für die Synthese von 2 sollte die doppelte Photocyclisierung des partiell hydrierten [2.2](3,10)Benzo[c]phenanthrenophandiens 3 sein, die das Kohlenstoffgerüst von 2 aufbauen und nach anschließender Dehydrierung 2 ergeben sollte. 3 wurde ausgehend von Bis(4-chlorphenyl)chlormethan auf dem folgenden 18stufigen Syntheseweg erhalten: Das mit Malonsäurediethylester (Natriumhydrid, Dimethylformamid (DMF), 3 h, 100°C) erhaltene Produkt (Fp=99–100°C; 70%)<sup>[6]</sup> wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  (Tetrahydrofuran (THF); 78%) zum Diol 4 (Fp=118°C)<sup>[6]</sup> reduziert und über dessen Bis(methansulfonat) 5<sup>[6]</sup> (Methansulfonylchlorid, Pyridin, –5°C; Fp=143–144°C; 89%) mit Kaliumcyanid (DMF/Wasser; 66%) in das Dinitril 6 (Fp=107–108°C)<sup>[6]</sup> übergeführt. Hydrolyse (Natriumhydroxid, Ethandiol, 6 h, 160°C; 90%) ergab die Dicarbonsäure 7 (Fp=118°C)<sup>[6]</sup>, die mit Polyphosphorsäure (1 h, 120–130°C) in 90proz. Ausbeute zu 3,10-Dichlor-5,8-dioxo-5,6,6a,7,8,12b-hexahydrobenzo[c]phenanthren 8 (Fp=227–231°C, Zers.; *cis-trans*-Gemisch 6a,12b-H)<sup>[6]</sup> cyclisiert wurde.

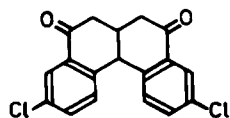
Reduktion von 8 (roter Phosphor, Iodwasserstoff, Eisessig, 5 d Rückfluß) ergab ein Gemisch der *cis*-Verbindung 9



3

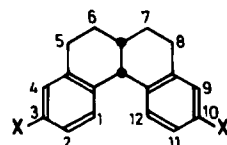


- 4: X = OH  
5: X =  $\text{OSO}_2\text{Me}$   
6: X = CN  
7: X = COOH

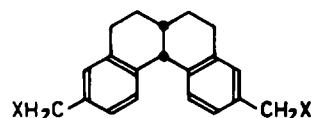


8

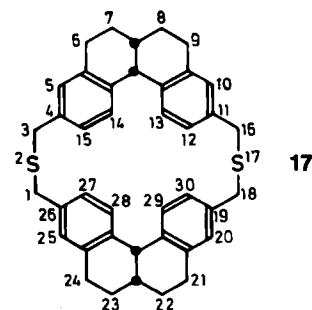
und ihres *trans*-Isomers (1:2, Gesamtausbeute 88%), das sich durch Kristallisation trennen ließ (*cis*: Fp=138–139°C; *trans*: Fp=151°C)<sup>[6]</sup>. Wurde nach der Reduktion von 8 mit Kaliumhydroxid in Ethandiol 1 h auf 160°C erhitzt, so entstand – ebenso wie bei der Wolff-Kishner-Reduktion von 8 – nur die *cis*-Verbindung 9. Mit Kupfer(I)-cyanid in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (24 h Rückfluß; 78%) wurde 9 zur Dicyan-Verbindung 10 (Fp=181–183°C)<sup>[6]</sup> umgesetzt, die in Methanol/Chloroform mit Chlorwasserstoff den Dimethylester 11 (Fp=136–137°C; 95%)<sup>[6]</sup> ergab. Reduktion von 11 ( $\text{LiAlH}_4$ , THF; 93%) führte zu 13 (Fp=108–111°C)<sup>[6]</sup>, das mit Bromwasserstoff/Eisessig zur Bis(brommethyl)-Verbindung 14 (Fp=114–115°C; 69%)<sup>[6]</sup>, der ersten Cyclisierungskomponente für die Darstellung des Dithiaphans 17, umgesetzt wurde. Aus 14 erhielt man mit Thioharnstoff (Ethanol, 30 min Rückfluß; 84%) das doppelte Isothiuronium-Salz 15 (Fp=144°C, Zers.)<sup>[6]</sup> als zweite Cyclisierungskomponente.



- 9: X = Cl  
10: X = CN  
11: X = COOMe  
12: X = CHO



- 13: X = OH  
14: X = Br  
15: X =  $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]\text{Br}$   
16: X =  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Br}$



17

Die Cyclisierung durch gleichzeitiges Zutropfen der Lösungen von 14 in Toluol und von 15 in Methanol zu siedendem Methanol, dem Kaliumhydroxid zugesetzt war, ergab in 30proz. Ausbeute 6,7,7a,8,9,13b,21,22,22a,23,24,28b-Dodecahydro-2,17-dithia[3.3](3,10)benzo[c]phenanthrenophan (Fp=267–269°C, Zers.)<sup>[6]</sup>. Von den beiden möglichen Isomeren wurde nur eines isoliert. Eine Zuordnung war aufgrund der NMR-Spektren<sup>[7]</sup> nicht möglich; aus der Röntgen-Strukturanalyse des aus diesem Dithiaphan erhaltenen Phandiens 3 ergibt sich jedoch, daß 17 vorliegen muß.

Zur Darstellung von 3 wurde 17 mit Fluoroschwefelsäuremethylester (Dichlormethan, 20 h, 20°C; 92%) in das 2,17-Dimethyl-2,17-dithionia-bis(fluorosulfat) (Fp=189°C, Zers.) überführt und dieses mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in THF zum carbocyclischen, 1,15- und 1,16-Bis(methylthio)-substituierten [2.2]Phan umgelagert (Fp=161–175°C, Zers.; 96%)<sup>[6]</sup>. Daraus entstand mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan bei –25°C das doppelte Sulfoxid, das in Toluol pyrolysiert wurde (Bombenrohr, 6 h, 170°C, unter Argon). [2.2](3,10)-5,6,6a,7,8,12b,19,20,20a,21,22,26b-Dodecahydrobenzo[c]phenanthrenophan-1,15-dien 3 (Fp=226–230°C)<sup>[6]</sup> wurde dabei in 17proz. Ausbeute erhalten.

Die Synthese von **3** wurde auch durch doppelte Wittig-Reaktion von **12** (aus **13** mit Pyridiniumchlorochromat; 55%)<sup>[8]</sup> mit **16** (aus **14** mit Triphenylphosphan in DMF; 98%)<sup>[6]</sup> versucht (Lithiumhydroxid, Dichlormethan/Wasser<sup>[9]</sup>). Dabei entstand **3** jedoch nur in 5% Ausbeute; daneben wurde in 2proz. Ausbeute das zweite mögliche Isomer isoliert ( $F_p = 295\text{--}302^\circ\text{C}$ , Zers.)<sup>[6]</sup>.

Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[10]</sup> kann die Struktur von **3** nicht eindeutig abgeleitet werden; dies gelang jedoch durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[11]</sup>. Abbildung 1 zeigt, daß das Molekül, wie auch aus Modellbetrachtungen und Kraftfeldrechnungen hervorgeht, sterisch nicht gespannt ist und daß im Kristall in den beiden *cis*-Stilben-Einheiten der Abstand zwischen den Atompaares C11/C28 und C14/C25, zwischen denen sich photochemisch eine Bindung bilden soll, mit 342 pm relativ kurz ist.

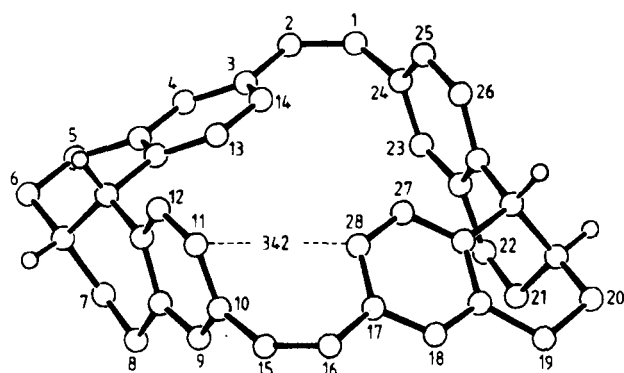


Abb. 1. Molekülmodell von **3** aufgrund der Röntgen-Strukturanalyse [11].

Zur Photocyclisierung wurde **3** in *n*-Propylamin unter Argon 6.5 h bei  $-32^\circ\text{C}$  mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt, wobei in 35% Ausbeute (nach Chromatographie) ein Gemisch verschieden hydrierter 2-Derivate erhalten wurde. Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) in *m*-Xylol (54 h,  $90^\circ\text{C}$ ) ergab in 13proz. Gesamtausbeute **2** in gelben Kristallen ( $F_p > 330^\circ\text{C}$ , Zers.). Das Massenspektrum zeigt den Molpeak  $m/z$  500 als Basispeak sowie die Peaks der mehrfach geladenen Molekülkationen [ $m/z$  250 ( $M^{2+}$ , 15.5%), 166.7 ( $M^{3+}$ , 1.9) und 125 ( $M^{4+}$ , 7.0)]. Die Hochauflösung bestätigt die Zusammensetzung (ber.: 500.1565; gef. 500.1575). Von Interesse ist weiterhin der  $(M-4)^+$ -Peak ( $m/z$  496, 13.6%; Hochauflösung ber. 496.1252, gef. 496.1250); er kommt offenbar durch Abspaltung der vier inneren Wasserstoffatome unter transanularer C-C-Verknüpfung zustande.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** (360 MHz) wurde bei  $150^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_2]1,2,4,5$ -Tetrachlorbenzol gemessen. Entsprechend der Symmetrie von **2** findet man nur fünf Signale gleicher Intensität:  $\delta = 8.11$  (s; 6,7,14,15-H), 8.11 (d,  $J = 8.3$  Hz; 2,3,10,11-H), 8.29 (d,  $J = 8.3$  Hz; 1,4,9,12-H), 8.65 (s; 5,8,13,16-H) und 9.56 (s; 17,18,19,20-H); die Zuordnung der Signale geschah durch NOE-Experimente. Die Tieffeldverschiebung der inneren Protonen zeigt, daß wie bei Kekulen keine Diatropie des makrocyclischen Systems zu beobachten ist.

Das UV-Spektrum ähnelt den UV-Spektren von Benzoc[*c*]phenanthren und Pentaphen und ist somit in Einklang mit dem benzoiden Charakter von **2**. Der aus der Phosphoreszenz-Emission mit der ODMR-Methode ermittelte Nullfeldaufspaltungsparameter  $|D|$  ist jedoch für **2** mit  $0.0881\text{ cm}^{-1}$  (in  $[\text{D}_2]1,2,4,5$ -Tetrachlorbenzol, 1,3 K)<sup>[12]</sup> deutlich kleiner als der für Kekulen gemessene  $|D|$ -Wert ( $0.10622\text{ cm}^{-1}$ ). Dies deutet auf eine weniger ausgeprägte

Lokalisation von Sextetts und Doppelbindungen als in Kekulen hin. Tatsächlich läßt sich für **2** nicht nur eine einzige Formulierung mit der Maximalzahl der möglichen Sextetts schreiben, wie dies bei Kekulen (Formel 1) der Fall ist. Wir hoffen, die Frage der Bindungsstruktur von **2** durch die Röntgen-Strukturanalyse und zusätzliche spektroskopische Untersuchungen weiter klären zu können.

Eingegangen am 28. Mai 1986 [Z 1793]

CAS-Registry-Nummern:

1: 15123-47-4 / 2: 15123-45-2

- [1] a) H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3487; b) siehe auch F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 90 (1978) 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 372.
- [2] H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger, D. Schweitzer, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3504; siehe auch C. Krieger, F. Diederich, D. Schweitzer, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 91 (1979) 733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 699; D. Schweitzer, K. H. Hauser, H. Vogler, F. Diederich, H. A. Staab, *Mol. Phys.* 46 (1982) 1141.
- [3] H. A. Staab, F. Diederich, V. Caplar, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 2262.
- [4] H. A. Staab, M. Sauer, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 742.
- [5] Zur Nomenklatur der Cycloarene vgl. Lit. [1a]. Nach Chemical-Abstracts-Regeln wird **2** als 13,19:14,18-Dimethenoanthra[1,2-*a*]benzo[*o*]pentaphen bezeichnet, was aber Struktur und Symmetrie von **2** nur unanschaulich wiedergibt. IUPAC-Regeln, die auf diese Verbindungsklasse angewendet werden dürfen, existieren nicht.
- [6] Elementaranalysen und spektroskopische Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang.
- [7]  $^1\text{H}$ -NMR (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.36\text{--}1.46$  (m, 4H; 7,8,22,23- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.84-1.92 (m, 4H; 7,8,22,23- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 2.29-2.35 (m, 2H; 7a,22a-H), 2.61-2.77 (m, 8H; 6,9,21,24-H), 3.51 und 3.76 (AB,  $J_{\text{AB}} = 13.5$  Hz, 8H; 1,3,16,18-H), 3.86 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H; 13b,28b-H), 6.67 (dd,  $J = 7.9$  Hz und 2.0 Hz, 4H; 12,15,27,30-H), 6.89 (d,  $J = 2$  Hz, 4H; 5,10,20,25-H), 6.97 (d,  $J = 7.9$  Hz, 4H; 13,14,28,29-H). -  $^{13}\text{C}$ -NMR (90.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.1$ , 27.9, 32.4, 36.0, 42.3, 126.4, 129.1, 130.4, 136.8, 137.2, 137.5. - MS (Auswahl):  $m/z$  584 (50%,  $M^+$ ), 292 (12), 291 (17), 261 (17), 259 (100).
- [8] G. Rohlf, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1985.
- [9] A. Minsky, M. Rabinovitz, *Synthesis* 1983, 497.
- [10]  $^1\text{H}$ -NMR (360 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.08\text{--}1.18$  (m, 4H; 6,7,20,21- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.52-1.56 (m, 4H; 6,7,20,21- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 2.08-2.14 (m, 2H; 6a,20a-H), 2.21-2.28 (m, 4H; 5,8,19,22- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 2.39-2.48 (m, 4H; 5,8,19,22- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 3.65 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H; 12b,26b-H), 6.74 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H; 12,13,26,27-H), 6.77 (s, 4H; 1,2,15,16-H), 6.87 (d,  $J = 1.9$  Hz, 4H; 4,9,18,23-H), 6.99 (dd,  $J = 7.8$  und 1.9 Hz, 4H; 11,14,25,28-H).
- [11] C. Krieger, D. J. H. Funhoff, H. A. Staab, noch unveröffentlicht.
- [12] D. Schweitzer, unveröffentlicht.

## Ein Radikalanionen-Salz von 2,5-Dimethyl-*N,N'*-dicyaninondiimin mit extrem hoher elektrischer Leitfähigkeit\*\*

Von Alexander Aumüller, Peter Erk, Gerhard Klebe, Siegfried Hünig\*, Jost Ulrich von Schütz und Hans-Peter Werner

Als Elektronenacceptor für „Organische Metalle“ spielen bisher Tetracyaninodimethan (TCNQ) sowie sein 2,5-Dimethyl-Derivat (2,5-DM-TCNQ) die wichtigste Rolle<sup>[1]</sup>. In 2,6- oder höher substituierten TCNQs sowie in entsprechenden Naphthalin-Derivaten ist die starre Y-förmige  $=\text{C}(\text{CN})_2$ -Gruppe so stark aus der Molekülebene herausgedreht, daß die erforderliche Stapelanordnung des Acceptors im Kristall unterbunden wird<sup>[2]</sup>. Außerdem sind

[\*] Prof. Dr. S. Hünig, Dr. A. Aumüller, Dipl.-Chem. P. Erk  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dr. J. U. von Schütz, Dipl.-Phys. H.-P. Werner  
(physikalische Messungen)  
Physikalisches Institut der Universität (Teil 3)  
Pfaffenwaldring 57, D-7000 Stuttgart 80

Dr. G. Klebe (Kristallstrukturanalyse)  
BASF AG, ZHV/D, D-6700 Ludwigshafen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.