

Die Synthese von **3** wurde auch durch doppelte Wittig-Reaktion von **12** (aus **13** mit Pyridiniumchlorochromat; 55%)^[8] mit **16** (aus **14** mit Triphenylphosphoran in DMF; 98%)^[6] versucht (Lithiumhydroxid, Dichlormethan/Wasser^[9]). 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.)^[6].

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[10] kann die Struktur von **3** nicht eindeutig abgeleitet werden; dies gelang jedoch durch Röntgen-Strukturanalyse^[11]. 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 Atomaaren C11/C28 und C14/C25, zwischen denen sich photochemisch eine Bindung bilden soll, mit 342 pm relativ kurz ist.

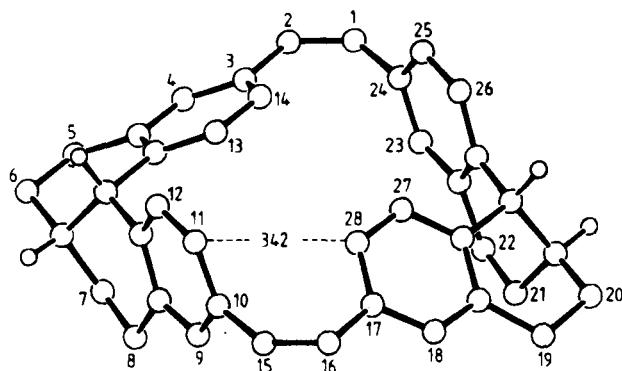


Abb. 1. Molekülmodell von **3** aufgrund der Röntgen-Strukturanalyse [11].

Zur Photocyclisierung wurde **3** in *n*-Propylamin unter Argon 6.5 h bei -32°C mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt, wobei in 35% Ausbeute (nach Chromatographie) ein Gemisch verschiedener hydrierter **2**-Derivate erhalten wurde. Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) in *m*-Xylo (54 h, 90°C) ergab in 13proz. Gesamtausbeute **2** in gelben Kristallen ($F_p > 330^\circ\text{C}$, Zers.). Das Massenspektrum zeigt den Molepeak m/z 500 als Basispeak sowie die Peaks der mehrfach geladenen Molekülionen [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 zu stande.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** (360 MHz) wurde bei 150°C in $[\text{D}_2]1,2,4,5\text{-Tetrachlorbenzol}$ 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 Benzocphenanthren 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 cm^{-1} (in $[\text{D}_2]1,2,4,5\text{-Tetrachlorbenzol}, 1.3 \text{ K}$)^[12] deutlich kleiner als der für Kekulen gemessene $|D|$ -Wert (0.10622 cm^{-1}). Dies deutet auf eine weniger ausgeprägte

Localisation von Sextets und Doppelbindungen als in Kekulen hin. Tatsächlich läßt sich für **2** nicht nur eine einzige Formulierung mit der Maximalzahl der möglichen Sextets 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. Hausser, H. Vogler, F. Diederich, H. A. Staab, *Mol. Phys.* **46** (1982) 1141.
- [3] H. A. Staab, F. Diederich, V. Čaplar, *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-Dimethanoanthra[1,2-*a*]benzo[*o*]pentaphen bezeichnet, was aber Struktur und Symmetrie von **2** nur unanschaulich wiedergibt. IUPAC-Regeln, die auf diese Verbindungs-Klasse angewendet werden dürfen, existieren nicht.
- [6] Elementaranalysen und spektroskopische Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang.
- [7] **17**: $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.36\text{--}1.46$ (m, 4 H; 7,8,22,23-H_{ax}), 1.84–1.92 (m, 4 H; 7,8,22,23-H_{eq}), 2.29–2.35 (m, 2 H; 7a,22a-H), 2.61–2.77 (m, 8 H; 6,9,21,24-H), 3.51 und 3.76 (AB, $J_{AB} = 13.5$ Hz; 8 H; 1,3,16,18-H), 3.86 (d, $J = 5.0$ Hz; 2 H; 13b,28b-H), 6.67 (dd, $J = 7.9$ Hz und 2.0 Hz, 4 H; 12,15,27,30-H), 6.89 (d, $J = 2$ Hz, 4 H; 5,10,20,25-H), 6.97 (d, $J = 7.9$ Hz, 4 H; 13,14,28,29-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6 MHz, 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] **3**: $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.08\text{--}1.18$ (m, 4 H; 6,7,20,21-H_{ax}), 1.52–1.56 (m, 4 H; 6,7,20,21-H_{eq}), 2.08–2.14 (m, 2 H; 6a,20a-H), 2.21–2.28 (m, 4 H; 5,8,19,22-H_{ax}), 2.39–2.48 (m, 4 H; 5,8,19,22-H_{eq}), 3.65 (d, $J = 5.0$ Hz, 2 H; 12b,26b-H), 6.74 (d, $J = 7.8$ Hz, 4 H; 12,13,26,27-H), 6.77 (s, 4 H; 1,2,15,16-H), 6.87 (d, $J = 1.9$ Hz, 4 H; 4,9,18,23-H), 6.99 (dd, $J = 7.8$ und 1.9 Hz, 4 H; 11,14,25,28-H).
- [11] C. Krieger, D. J. H. Funhoff, H. A. Staab, noch unveröffentlicht.
- [12] D. Schweitzer, unveröffentlicht.

Ein Radikalionen-Salz von 2,5-Dimethyl-*N,N'*-dicyanochinondiimin mit extrem hoher elektrischer Leitfähigkeit**

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

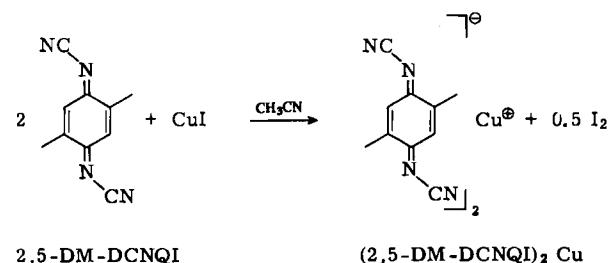
Als Elektronenacceptor für „Organische Metalle“ spielten bisher Tetracyanochinodimethan (TCNQ) sowie sein 2,5-Dimethyl-Derivat (2,5-DM-TCNQ) die wichtigste Rolle^[1]. In 2,6- oder höher substituierten TCNQs sowie in entsprechenden Naphthalin-Derivaten ist die starre Y-förmige $=\text{C}(\text{CN})_2$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

TCNQs nur über mehrstufige, meist aufwendige Synthesen zu erhalten^[3]. Im Gegensatz dazu ist eine neue Klasse von Aczeptoren, die *N,N'*-Dicyanochinondiimine (DCNQIs), mit breiter Substituentenpalette einstufig aus den entsprechenden Chinonen zugänglich^[4]. In dieser Verbindungsgruppe bleibt infolge der nur schwach gewinkelten =N—CN-Gruppe selbst bei Tetrasubstitution die Molekülplanarität weitgehend erhalten^[5]. Dies ist die Ursache dafür, daß z.B. *syn-N,N'*-Dicyan-1,4-naphthochinondiimin mit Tetrathiafulvalen einen Charge-Transfer(CT)-Komplex bildet, der hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist^[6]. Wir beschreiben nun ein von DCNQI abgeleitetes Radikal-anionen-Salz mit metallischem Charakter.

Vereinigt man Acetonitrillösungen von 2,5-Dimethyl-*N,N'*-dicyanochinondiimin (2,5-DM-DCNQI) und Kupfer(I)-iodid, so fällt ein schwarzes Kristallpulver der Zusammensetzung (2,5-DM-DCNQI)₂Cu aus^[7], das eine Pulverleitfähigkeit von 0.4 S cm⁻¹ hat. Vermutlich begrenzen die Kontaktwiderstände zwischen den Kristalloberflächen die Leitfähigkeit.



Einkristalle dieser Zusammensetzungen entstehen durch Elektrolyse von 2,5-DM-DCNQI und Kupfer(II)-bromid in Acetonitril^[8]. Sie zeigen bereits bei 295 K eine Leitfähigkeit von 800–1000 S cm⁻¹, die bis 1.3 K kontinuierlich ansteigt (Abb. 1)^[9]. Dieses Verhalten demonstriert eindeutig den metallischen Charakter des Salzes, der bei keiner Temperatur von einem Phasenübergang (Peierls-Verzerrung^[10]) unterbrochen wird. Besonders reine Kristalle von (2,5-DM-DCNQI)₂Cu erreichen schon bei 3.5 K 500000 S cm⁻¹. Radikal-anionen-Salze mit so extrem hohen Leitfähigkeiten waren bisher nicht bekannt. Das analoge TCNQ-Salz (TCNQ)₂Cu ist lediglich ein Halbleiter, dessen Leitfähigkeit von $1.5 \cdot 10^{-5}$ S cm⁻¹ bei 530 K auf $2 \cdot 10^{-6}$ S cm⁻¹ bei 290 K sinkt^[11].

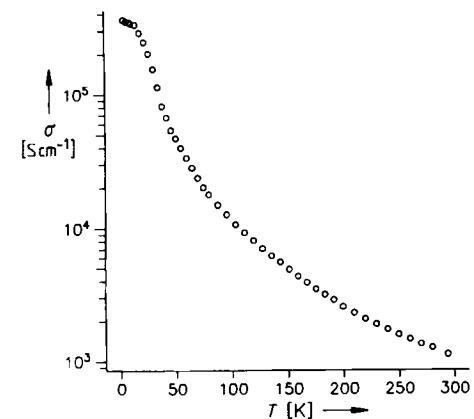


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von (2,5-DM-DCNQI)₂Cu-Einkristallen [9].

Wie eine Projektion der Kristallstruktur auf die *a,b*-Ebene zeigt, sind die Kupferatome in nahezu gleichen Abständen von den N-Atomen von vier *N*-Cyanogruppen leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abb. 2). Ein Ver-

gleich mit dem stabilen, tetraedrischen Komplex [(CH₃CN)₄Cu]ClO₄^[12] lehrt, daß in diesem wie in (2,5-DM-DCNQI)₂Cu praktisch gleich starke Bindungskräfte zwischen den Partnern wirken (Tabelle 1).

Tabelle 1. Raumgruppe, N-Cu-Abstand und N-Cu-N-Winkel in [(CH₃CN)₄Cu]ClO₄ und (2,5-DM-DCNQI)₂Cu.

Verbindung	Raumgruppe	Abstand N-Cu [pm]	Winkel N-Cu-N [°]
(2,5-DM-DCNQI) ₂ Cu	<i>I</i> 4 ₁	198–199	101–126
[(CH ₃ CN) ₄ Cu]ClO ₄ [12]	<i>Pn</i> 2, <i>a</i>	195–202	106–113

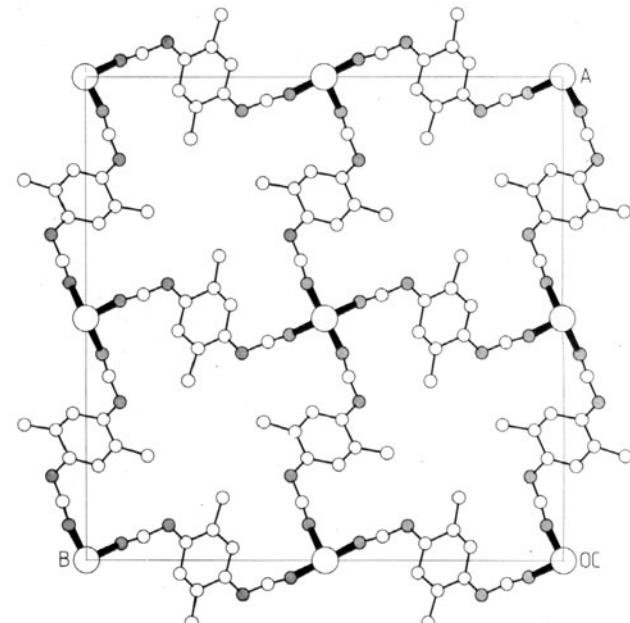


Abb. 2. *a,b*-Projektion der Struktur von (2,5-DM-DCNQI)₂Cu im Kristall (H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). O = Cu, O = C, ● = N.

In den Kristallen von (2,5-DM-DCNQI)₂Cu sind die Kupferionen als Ketten aufgereiht, die jeweils von vier Stapeln des Dicyanochinondiimins umgeben sind (Abb. 3)^[13]. Eine elektronische Leitfähigkeit entlang der Kupfer-

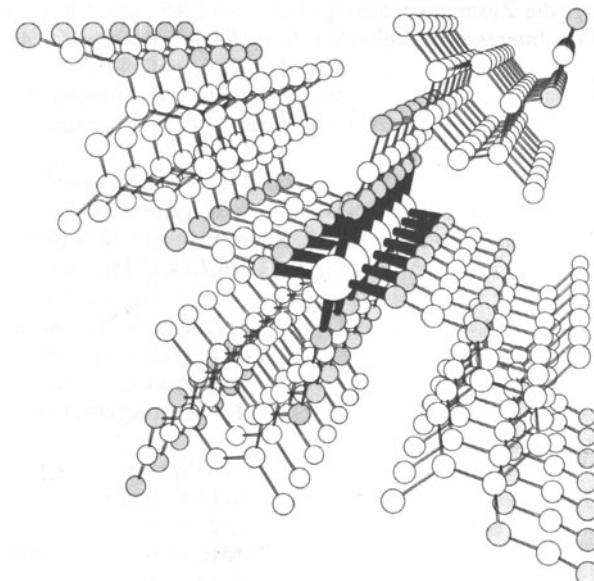


Abb. 3. Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur entlang der *c*-Achse; die Kette der Kupferatome ist von vier Stapeln aus 2,5-DM-DCNQI-Molekülen umgeben (H-Atome sind weggelassen). O = Cu, O = C, ● = N.

Ionen ist aufgrund des großen Cu-Cu-Abstandes (Cu-Cu 388 pm, Cu(Metall) 256 pm) sehr unwahrscheinlich. Sie könnte vielmehr über die Stapel der π -Elektronensysteme erfolgen. Den Kupfer-Ionen kommt offenbar die Funktion einer Leitungsbrücke zwischen den einzelnen Stapeln zu: Die Tatsache, daß sich kein ESR-Signal registrieren läßt (sehr starke Verbreiterung), und die hohe Leitfähigkeit bei fehlendem Phasenübergang deuten auf einen mehrdimensionalen Leiter^[14].

Eingegangen am 5. Mai,
ergänzte Fassung am 6. Juni 1986 [Z 1757]

- [1] Einkristall-Leitfähigkeiten: Tetrathiafulvalen (TTF)/TCNQ: $\sigma(66\text{ K}) = 14700 \text{ S cm}^{-1}$ (J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948); Tetramethyltetrateselenaufvalen (TMTSF)/2,5-DM-TCNQ: $\sigma(10\text{ K}; 13\text{kbar}) = 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ (A. Andrieux, P. M. Chaikin, C. Duroure, D. Jerome, C. Weyl, K. Bechgaard, J. R. Andersen, *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)* 40 (1979) 1199).
- [2] F. Iwasaki, *Acta Crystallogr. B* 27 (1971) 1360; I. Silverman, N. F. Yannoni, *J. Chem. Soc. B* 1967, 194; B. Rosenau, C. Krieger, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2081.
- [3] Beste Synthese von TCNQ: R. J. Crawford, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1366. Substituierte TCNQs: R. C. Wheland, E. L. Martin, *ibid.* 40 (1975) 3101.
- [4] A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 447; *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 142, 165.
- [5] S. Hünig, A. Aumüller, U. Schubert, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1216.
- [6] A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hünig, A. Schätzle, J. U. von Schütz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 449.
- [7] Arbeitsvorschrift: Man vereinigt siedende Lösungen von 184 mg (1.00 mmol) 2,5-DM-DCNQ in 20 mL CH₃CN und 128 mg (672 mmol) CuI in 10 mL CH₃CN, läßt erkalten und saugt den ausgefallenen schwarzen Niederschlag ab. Ausbeute: 188 mg (87%) (2,5-DM-DCNQ)₂Cu; *Fp* = 229°C (Zers.); korrekte C, H, N-Analyse.
- [8] Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 46 mg (250 μmol) 2,5-DM-DCNQ und 223 mg (1.00 mmol) CuBr₂ in 60 mL CH₃CN wird bei 20°C mit einer Stromdichte von 53 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 72 h in einer Zelle mit Diaphragma und Pt-Elektroden elektrolysiert. An der Kathode scheiden sich 17 mg (30%) bis zu 6 cm lange, schwarze Nadeln von (2,5-DM-DCNQ)₂Cu ab. *Fp* = 229°C (Zers.); passende C, H, N-Analyse.
- [9] Vierpunkt-Leitfähigkeitsmessungen mit aufgedampften Goldstreifen senkrecht zur Kristall-Längsachse. Messungen der Anisotropie der Leitfähigkeit mit verkleinerten Kontaktdimensionen sind im Gange.
- [10] R. E. Peierls: *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London 1955, S. 108.
- [11] H. H. Afify, F. M. Abdel-Kerim, H. F. Aly, A. A. Shabaka, *Z. Naturforsch.* A 33 (1978) 344.
- [12] F. Csöregi, P. Kierkegaard, R. Norrestan, *Acta Crystallogr.* 31 (1975) 314.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51963, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [14] J. U. von Schütz, H. P. Werner, H. C. Wolf, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, *Proc. Colloq. AMPERE* 23 (1986), im Druck.

NEUE BÜCHER

Vom Würfelspiel zum Naturgesetz. Simulation und Modelldenken in der Physikalischen Chemie. Von G. Harsch. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. X, 269 S., geb. DM 58.00. – ISBN 3-527-26226-1

Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, die nicht leichte Materie der Physikalischen Chemie einfach und didaktisch geschickt darzustellen. Trotzdem gelingt es dem Autor, einen neuen Weg zu gehen, welcher dem mathematisch nicht versierten Leser besonders entgegenkommt. Er stellt eine Sammlung von Brett- und Würfelspielen vor und illustriert damit einige fundamentale Konzepte der statistischen Thermodynamik und der Reaktionskinetik.

Einzelne Kapitel behandeln Modellspiele für die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, die Boltzmann-Verteilung, den Entropiebegriff und für chemische Reaktionen. Im Schlußkapitel sind Spiele zu einer Reihe von Problemen, unter anderem aus der Theorie der Chromatographie, der Lichtabsorption, der Kristallisation und der Entmischung von Flüssigkeiten, zusammengestellt.

Die vorliegende Sammlung ist gut gelungen und spiegelt die langjährige Erfahrung des Autors im Hochschulunterricht wider. Vorausgesetzt ist kaum mehr als eine Kenntnis der elementaren mathematischen Begriffe und Operationen. Schwierige Konzepte wie der Entropiebegriff werden vom Leser „spielerisch“ erfahren. Historische Einzelheiten zur Entwicklung der statistischen Thermodynamik bereichern das Buch entscheidend. Im Abschnitt über chemische Reaktionskinetik nimmt der Autor auch Beispiele aus jüngster Zeit über oszillierende Reaktionen und molekulare Selektionsprozesse auf. In dieses Kapitel hätte auch der von Gillespie entwickelte Algorithmus zur Simulation chemischer Prozesse hineingepaßt, vor allem da er gut geeignet ist, den Übergang zwischen den extrem kleinen Teilchenzahlen der Spiele und den Gesetzmäßigkeiten der Ki-

netik in Realsystemen zu illustrieren. Ein Abschnitt „Spiele auf dem Taschenrechner“ ist für den Leser sicherlich sehr nützlich. Schade, daß nicht auch die heutzutage fast überall zugänglichen Mikrocomputer mit einbezogen wurden. Auf ihnen läßt sich vieles im Studentenbetrieb rasch und didaktisch erfolgreich demonstrieren.

Alles in allem ist die vorliegende ausgezeichnete Monographie eine Bereicherung der Literatur für den physikalisch-chemischen Unterricht. Sie kann Lehrenden und Lernenden wärmstens empfohlen werden. Auch der ausgebildete Physiker oder Chemiker wird vieles Interessante in diesem Buch entdecken: alte, längst geläufige Sachverhalte stellen sich, durch die „Spielbrille“ gesehen, von einer neuen Seite dar.

Peter Schuster [NB 736]
Institut für Theoretische Chemie
und Strahlenchemie der Universität Wien

Structure and Spectra of Molecules. Von W. G. Richards und P. R. Scott. John Wiley, Chichester 1985. IX, 172 S., Paperback £ 6.95. – ISBN 0-471-90579-0

In dieser knappen Einführung geht es den Autoren vorwiegend darum, die physikalischen Zusammenhänge spektroskopischer Größen mit der elektronischen und geometrischen Struktur eines Moleküls zu erläutern. Die zugrunde gelegten Modelle werden definiert, Energiewerte und Quantenzahlen werden angegeben, die Eigenfunktionen werden qualitativ beschrieben. Im Gegensatz zu manchen „praktischen“ Anleitungen zur instrumentellen Analytik enthält dieses Buch zwar viele schematische, aber nur wenige einfache, reale Spektren, und kaum empirische „Regeln“.

Der Einführung in die physikalischen Grundlagen dienen 53 Seiten. Mathematische Fertigkeiten werden nicht