

te Schwefelschicht löst sich im Gegensatz zu der unbestrahlten nur unvollständig in  $\text{CS}_2$ . Bei  $\lambda = 328 \text{ nm}$  ist die Polymerisation stärker ausgeprägt als bei  $\lambda = 382 \text{ nm}$ , während bei Wellenlängen von 418 und 437 nm keine Polymerisation feststellbar ist.

Bemerkbar macht sich Polymerisation auch bei einer Wellenlänge von 255 nm, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß als bei  $\lambda = 328$  oder 382 nm. Die Wellenlängenabhängigkeit der lichtstimulierten Desorption hingegen verhält sich umgekehrt: Sie tritt bei  $\lambda = 255 \text{ nm}$  wesentlich stärker auf (10- bis 20fache Desorptionsgeschwindigkeit) als bei  $\lambda = 328$  oder 382 nm.

### Experimentelles

UV-Lichtquelle: Xe-Hochdruckgasentladungslampe Fa. Oriel, Leistungsaufnahme 1000 W, Model Nr. 6271. Strahlungsleistung an der Substratoberfläche: 4 bis 20 mWcm<sup>-2</sup> bei 255 nm, 4 bis 200 mWcm<sup>-2</sup> bei 328 und 382 nm, gemessen mit Radiometer RJ 7100, Fa. Laser Precision Corp., Meßkopf RJ P 735.

Interferenzfilter: Reflexionsinterferenzfilter  $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$ :  $T_{\max} = 79.0\%$ , HW = 8.9 nm. Transmissionsinterferenzfilter  $\lambda_{\max} = 328 \text{ nm}$ ,  $T_{\max} = 52.0\%$ , HW = 5.5 nm;  $\lambda_{\max} = 382 \text{ nm}$ ,  $T_{\max} = 32.5\%$ , HW = 8.0 nm;  $\lambda_{\max} = 436 \text{ nm}$ ,  $T_{\max} = 48.0\%$ , HW = 21.0 nm;  $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$ ,  $T_{\max} = 61.5\%$ , HW = 20.5 nm;  $\lambda_{\max} = 656 \text{ nm}$ ,  $T_{\max} = 57.0\%$ , HW = 20.0 nm.

Schichtdickenmonitor: Typ E 5550, Fa. Plano W. Plannet GmbH, Marburg; Auflösungsvermögen 0.1 nm, Oberfläche des Meßkopfes 28 mm<sup>2</sup>, temperierbar von +120 bis -100°C.

Vakuumkammer und Pumpstand: Länge der Vakuumkammer 800 mm, Durchmesser 160 mm, Pumpstand EXT 100/200, Fa. Edwards.

Effusive Molekularstrahlquelle: 40 cm langes, wasserheiztes Quarzrohr, gefüllt mit  $\alpha\text{-S}_8$  (99.99%, Fa. Aldrich), Innendurchmesser: 20 mm, Durchmesser der verschließbaren Öffnung: 4 mm, Abstand vom Substrat: ca. 50 mm, Temperatur +20 bis max. +79°C, entsprechend einem  $\alpha\text{-S}_8$ -Gleichgewichtsdampfdruck von  $1.1 \times 10^{-3}$  mbar (bei +79°C). Der Anteil von  $\text{S}_8$ -Ringen im Dampf über sublimierendem  $\alpha\text{-S}_8$  liegt bei über 99% [18].

Eingegangen am 19. Februar 1992 [Z 5195]

- [1] Während die lichtinduzierte Polymerisation seit langem bekannt ist, konnte die Existenz von Radikalen erst in den letzten Jahren durch Elektronenspinresonanz-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden [3, 6].
- [2] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 149.
- [3] S. R. Elliot, *J. Phys. (Paris)* **1981**, *42*, 387.
- [4] R. Steudel, G. Holdt, A. T. Young, *J. Geochem. Res.* **1986**, *91*, 4971.
- [5] R. Steudel, E.-M. Strauss, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 682.
- [6] R. Steudel, K. Zink, J. Albertsen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 502, zit. Lit.
- [7] S. Hamada, Y. Nakazawa, T. Shirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 3096.
- [8] Die Größe der Tröpfchen variiert in Abhängigkeit von der Dauer der Bedämpfung von weniger als 1 μm bis zu etwa 100 μm und nimmt mit fortschreitender Adsorption zu. Sie haben eine geringe Viskosität und sind auf der Substratoberfläche leicht verschiebbar.
- [9] Beim Erwärmen auf über -33°C reißt der unbestrahlte Film irreversibel unter Bildung der Tröpfchenschicht.
- [10] P. Mondrian-Monval, *Ann. Chim.* **1939**, *3*, 5.
- [11] A. V. Tobolsky, W. MacKnight, R. B. Beevers, V. D. Gupta, *Polymer* **1963**, *4*, 423.
- [12] Hierbei handelt es sich jedoch um Schwefel, der aus einer Schmelze durch Abschrecken erhalten wurde und neben  $\text{S}_8$ -Ringen unter anderem auch *catena*-Polyschwefel ( $\mu$ -Schwefel) enthält.
- [13] G. P. Ford, V. K. La Mer, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1959.
- [14] R. Steudel, D. Jensen, P. Göbel, P. Hugo, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 118.
- [15] Es sei angemerkt, daß zur Ermittlung der Geschwindigkeit der lichtstimulierten Desorption ( $V_L$ ) die Geschwindigkeit der thermischen Desorption ( $V_T$ ) von der Desorptionsgeschwindigkeit nach Einschalten des UV-Lichtes ( $V$ ) subtrahiert wurde ( $V = V_L + V_T$ ), da außer bei tiefen Temperaturen der Schwefel zusätzlich zu der lichtstimulierten Desorption auch thermisch desorbiert.
- [16] In diesem Zusammenhang interessant wäre die Untersuchung der Zusammensetzung, Struktur und Energie der desorbierten Teilchen. Von uns durchgeführte, vorläufige massenspektrometrische Untersuchungen deuten die Möglichkeit an, daß  $\text{S}_2$  und  $\text{S}_6$  als desorbierende Spezies auftreten könnten. Eine photolytische Spaltung von  $\text{S}_8$ -Ringen in kleinere Bruchstücke wird von Steudel et al. [6] diskutiert.
- [17] Die Geschwindigkeit der lichtstimulierten Desorption  $V_L$  bei 328 und 382 nm war nicht ausreichend groß, um ihre Abhängigkeit von der Lichtintensität zu untersuchen.
- [18] J. Berkowitz in *Elemental Sulfur* (Hrsg.: B. Meyer), Wiley, New York, 1965, S. 152.

### Deuterium-induzierte Phasenumwandlung eines organischen Metalls – ein ungewöhnlicher Isotopeneffekt\*\*

Von Siegfried Hünig\*, Klaus Sinzger, Martina Jopp, Dagmar Bauer, Werner Bietsch, Jost Ulrich von Schütz und Hans Christoph Wolf

Im folgenden wird in eindrucksvoller Weise die extreme Empfindlichkeit<sup>[11]</sup> der metallischen Leitfähigkeit von  $(2,5\text{-Me}_2\text{-DCNQI})_2\text{Cu}$  (DCNQI = *N,N'*-Dicyanohinondiimin) gegen geringe Strukturveränderungen demonstriert. Während die Leitfähigkeit beim Kupfersalz des nichtdeuterierten 2,5-Me<sub>2</sub>-DCNQI bis zu tiefsten Temperaturen (0.45 K) ansteigt und bei 10 K bereits 500 000 Scm<sup>-1</sup> erreicht, wechselt sie bei Teil- oder Volldeuterierung von einem quasi-dreidimensionalen Verhalten mit  $\sigma \approx 10^3$  Scm<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur zu einer quasi-eindimensionalen Leitung unterhalb der Übergangstemperatur  $T_{M-1}$ . Dabei ändert sich  $\sigma$  um ca. acht Größenordnungen innerhalb weniger K.

In systematischen Untersuchungen wurde gezeigt, daß alle von 2,5-disubstituierten DCNQIs abgeleiteten Kupfer-Radikalionensalze **1** mit den Substituentenkombinationen  $R^1 = R^3$  und  $R^1 \neq R^3 = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  in der gleichen Raumgruppe *I*<sub>4</sub><sub>1</sub>/*a* kristallisieren und zumindest bei Raumtemperatur metallische Leitfähigkeit aufweisen<sup>[2]</sup>. Beginnend mit ca. 200–1000 Scm<sup>-1</sup> (bei Raumtemperatur), steigt diese beim Abkühlen stetig an. Wird das Substitutionsmuster in **1** vorwiegend von den kleinen Substituenten Cl und Br bestimmt, so erfolgt zwischen  $T_{M-1} = 160$ –230 K eine Phasenumwandlung zum metallähnlichen Halbleiter (zur Begriffsdefinition siehe<sup>[3]</sup>), während die großen Substituenten  $\text{OCH}_3$  und I metallische Leitfähigkeit bis zu tiefsten Temperaturen garantieren.

	$R^1$	$R^3$	H/D	$T_{M-1}$ [K]
	<b>1a</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H –
	<b>1b</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CD}_3$	H 58
	<b>1c</b>	$\text{CD}_3$	$\text{CD}_3$	H 73
	<b>1d</b>	$\text{CD}_3$	$\text{CD}_3$	D 82
	<b>1e</b>	$\text{CH}_3$	Br	H 160
	<b>1f</b>	Br	Br	H 160

Es ist in dieser Stoffklasse bereits bekannt, daß beim kontinuierlichen Abkühlen die *c*-Achse (Stapelachse) des Kristallgitters zunehmend (bei **1a** insgesamt um 2%) gestaucht wird, während sich die *a*-Achse sehr geringfügig (bei **1a** um 0.09%) verlängert<sup>[4, 5]</sup>. Die damit verbundene Abflachung der nahezu tetraedrischen Ligandenanordnung am Kupfer (Vergrößerung des Koordinationswinkels  $\alpha$ ; vgl. Abb. 1) hat zur Folge, daß der bei idealer tetraedrischer Koordination entartete  $t_{2g}$ -Satz der Kupfer-3d-Orbitale infolge Symmetrieverniedrigung von  $T_d$  nach  $D_{2d}$  zunehmend aufgespalten wird<sup>[6]</sup>. Überschreitet der Koordinationswinkel  $\alpha$  eine kritische Schwelle (127–128°<sup>[6]</sup>), so erfährt der Kristall eine Pha-

[\*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. K. Sinzger, M. Jopp  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, W-8700 Würzburg

D. Bauer, Dipl.-Phys. W. Bietsch, Dr. J. U. von Schütz,  
Prof. Dr. H. C. Wolf  
3. Physikalisches Institut der Universität  
Pfaffenwaldring 57, W-7000 Stuttgart

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Volkswagen-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 329) gefördert.

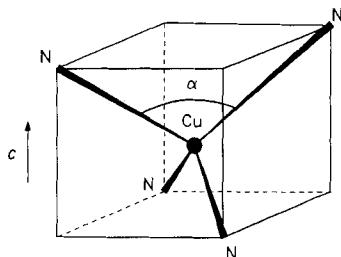


Abb. 1. Koordinationsgeometrie am Cu-Zentralatom der Salze ( $2,5\text{-R}^1,\text{R}^3\text{-DCNQI})_2\text{Cu}$ . N bezeichnet die Cyan-N-Atome der Liganden.

seumwandlung, die sich in einer zusätzlichen Stauchung der  $c$ -Achse bemerkbar macht<sup>[4, 5]</sup>.

Kürzlich wurde eine siebenfache Überdiamantstruktur in den DCNQI-Kupfersalzen aufgedeckt<sup>[7a]</sup>. Betrachtet man eine Super-Adamantaneinheit in Stapelrichtung genauer (Abb. 2), so bilden die von vier benachbarten Kupferstapeln ausgehenden DCNQI-Stapel eine Superhelix von sieben ineinander gedrehten Einzelhelices<sup>[7b]</sup>, deren Abstand in Stapelrichtung dem Wert der Zellkonstanten  $c$  entspricht.

Den von den Helices gebildeten Kanal füllen die von den DCNQIs ausgehenden Substituenten  $R^1$  und  $R^3$  aus, deren Größe damit den Abstand zwischen den Einzelhelices bestimmt. Aus dem eben beschriebenen Strukturtyp lässt sich ein direkter Zusammenhang zwischen den Zellkonstanten  $a$  und  $c$  und dem für den Phasenübergang entscheidenden Koordinationswinkel  $\alpha$  ableiten<sup>[8]</sup>. Kombinationen kleiner Substituenten ( $R^1 = \text{Cl}, \text{Br}; R^3 = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Br}$ ) erlauben einen Phasenübergang, Kombinationen großer Substituenten ( $R^1 = \text{I}, \text{MeO}; R^3 = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Br}, \text{I}, \text{MeO}$ ) unterbinden ihn. Es ergibt sich damit eine dreidimensionale kooperative Wechselwirkung der Partner, deren Effekt auf die Leitfähigkeit durch ein Kollektiv von „unendlich“ vielen „Schichten“ (DCNQIs) bewirkt wird<sup>[9]</sup>.

Eine eingehende Analyse dieser Verhältnisse<sup>[8, 10]</sup> offenbarte jedoch eine Sonderstellung von **1a**. Obwohl das van-der-Waals-Volumen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $21.7 \text{ \AA}^3$ ) deutlich unter dem von Br ( $25.1 \text{ \AA}^3$ )<sup>[11]</sup> liegt, findet bei **1a** ( $\text{CH}_3/\text{CH}_3$ ) im Gegensatz zu **1e** ( $\text{CH}_3/\text{Br}$ ) und **1f** ( $\text{Br}/\text{Br}$ ) bis zu tiefsten Temperaturen keine Phasenumwandlung statt. Im Gegen teil, seine Leitfähigkeit steigt bis  $0.45 \text{ K}^{[12]}$  besonders stark an und erreicht bei  $10 \text{ K}$  bereits  $500\,000 \text{ S cm}^{-1}$ <sup>[13]</sup> (vgl. Abb. 3). Diese unerwartete Stabilität von **1a** wird der niedrigeren LUMO-Energie ( $\epsilon_{\text{LUMO}} = -2.42 \text{ eV}$ ) und der besseren Donorstärke des n-Elektronenpaares der CN-Gruppe

( $\epsilon_{\text{on}} = -14.51 \text{ eV}$ ) im Vergleich zu **1e** ( $\epsilon_{\text{LUMO}} = -2.64 \text{ eV}$ ,  $\epsilon_{\text{on}} = -14.64 \text{ eV}$ ) und **1f** ( $\epsilon_{\text{LUMO}} = -2.85 \text{ eV}$ ,  $\epsilon_{\text{on}} = -14.77 \text{ eV}$ ) zugeschrieben<sup>[10]</sup>.

Wenn diese Argumente zutreffen, dann sollten Substituenten mit nahezu gleichen elektronischen Eigenschaften wie die Methylgruppen, aber mit geringeren Volumina, beim Abkühlen unter Umständen einen Phasenübergang auslösen. Diese Substituentenkombination erreicht man durch Einführung von  $\text{CD}_3$ -Gruppen, deren Volumina bei  $70 \text{ K}$  um ca. 1–1.5% unter denen von  $\text{CH}_3$ -Gruppen liegen.

Infolge geringerer Nullpunktsenergie verkürzen sich sowohl der mittlere als auch der Maximalabstand einer C-H-Bindung gegenüber einer C-H-Bindung – in der Gasphase um 0.15% bzw. 0.37%<sup>[14]</sup>. Entsprechend verringert sich das Molvolumen von flüssigem  $\text{CD}_4$  gegenüber  $\text{CH}_4$  bei etwa  $100 \text{ K}$  um ca. 1%<sup>[15]</sup>, das Volumen der Elementarzelle im kristallinen Zustand bei etwa  $70 \text{ K}$  um ca. 1.5%<sup>[16]</sup>. Wie die folgenden Literaturbeispiele zeigen, waren durch Deuterierung der Methylgruppen in **1a** nur geringe quantitative Unterschiede zu erwarten. So bewirkt H/D-Austausch an kristallinen, organischen Charge-Transfer(CT)-Komplexen Verschiebungen der Übergangstemperatur bei strukturellen Phasenübergängen von  $+0.75 \text{ K}^{[17]}$  bis  $-15 \text{ K}^{[18]}$ . An deuterierten Supraleitern vom BEDT-TTF-Typ wird eine Zunahme der Sprungtemperatur um  $0.28 \text{ K}$  bis  $0.6 \text{ K}^{[19]}$ , an deuteriertem  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  eine Abnahme von  $0.13 \text{ K}^{[20]}$  beobachtet.

Im Gegensatz dazu beschreiben wir hier einen drastischen qualitativen Effekt, nämlich eine durch Deuterierung ausgelöste Phasenumwandlung vom metallischen zum halbleitenden Verhalten. Ein solches, auf einem sekundären Deuteriumeffekt beruhendes Phänomen ist bisher nicht beschrieben worden.

Wie Abbildung 3 erkennen lässt, genügt bereits die Deuterierung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe in **1a** ( $\text{CH}_3/\text{CH}_3/\text{H}_2$ ) zu **1b** ( $\text{CH}_3/\text{CD}_3/\text{H}_2$ ) um bei  $58 \text{ K}$  eine Phasenumwandlung zu induzieren, während die beiden  $\text{CD}_3$ -Gruppen in **1c** ( $\text{CD}_3/\text{CD}_3/\text{H}_2$ ) diese Umwandlung bereits bei  $73 \text{ K}$  hervorrufen. Selbst der Austausch der beiden Ringwasserstoffatome in **1c** gegen Deuterium zu **1d** ( $\text{CD}_3/\text{CD}_3/\text{D}_2$ ) verschiebt die Phasenübergangstemperatur nochmals um  $9 \text{ K}$  auf  $82 \text{ K}^{[21]}$ . Dabei erfolgen die Phasenübergänge ungewöhnlich scharf, wobei die Leitfähigkeit innerhalb  $1-2 \text{ K}$  um den Faktor  $10^6-10^8$  (!) abfällt<sup>[22]</sup>.

Der Phasenübergang der deuterierten Cu-Salze lässt sich auch durch Elektronenspinresonanz-Spektroskopie nachweisen: Unterhalb der Phasenübergangstemperatur tritt eine

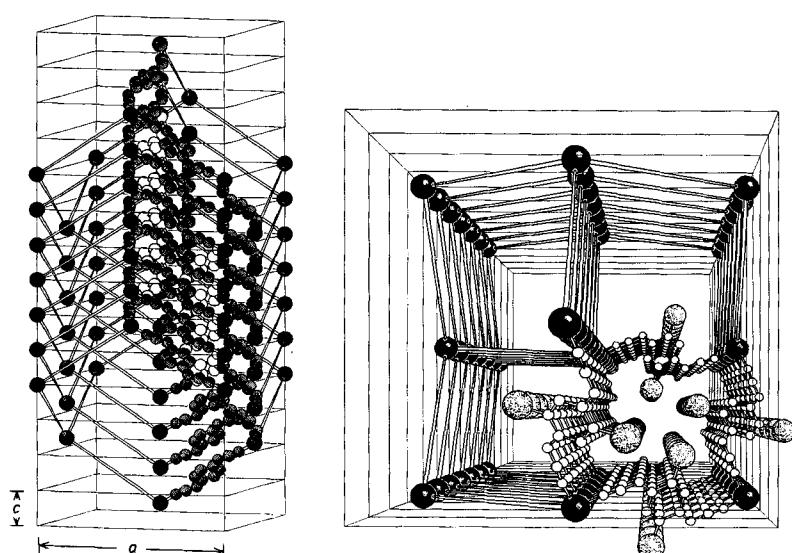


Abb. 2. Siebenfache Adamantan-Überstruktur im Kristallgitter von  $(2,5\text{-R}^1,\text{R}^3\text{-DCNQI})_2\text{Cu}$  (Raumgruppe  $I\bar{4}_1/a$ ). Anstelle der Adamantan-C-Atome stehen Cu-Ionen, die über die Liganden miteinander verbunden sind. In beiden Abbildungen sind drei Viertel der Liganden zwischen den Kupfer-Ionen durch Striche ersetzt (SCHAKAL 88B/V16). Links: Seitenansicht senkrecht zur Stapelrichtung. Die Substituenten  $R^1$  und  $R^3$  sind weggelassen. Rechts: Perspektivische Ansicht in Stapelrichtung mit den von den Substituenten  $R^1$  und  $R^3$  ausgefüllten Kanälen.

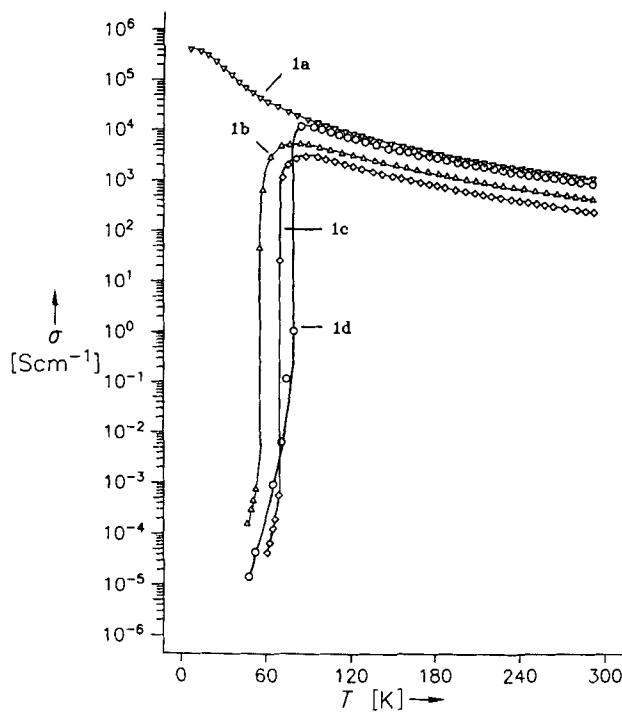


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit  $\sigma$  von **1a** ( $\text{CH}_3/\text{CH}_3/\text{H}_2$ ), **1b** ( $\text{CH}_3/\text{CD}_3/\text{H}_2$ ), **1c** ( $\text{CH}_3/\text{CD}_3/\text{H}_2$ ) und **1d** ( $\text{CD}_3/\text{CD}_3/\text{D}_2$ ) (Vierpunktmesung am Einkristall [23]).

ESR-Linie auf, deren Intensität mit abnehmender Temperatur drastisch zunimmt und relativ schmal ( $\Delta B_{pp} \approx 2 \cdot 10^{-3}$  T) ist. Hier sind deutliche Unterschiede zu anderen DCNQI-Kupfersalzen mit Phasenübergängen festzustellen. Während dort von tiefen Temperaturen her kommend die ESR-Linienbreite mit Annäherung an  $T_{M-I}$  stark zunimmt (Zunahme der dreidimensionalen Elektronenbewegung), ist in den deuterierten Kupfersalzen die Linienbreite unterhalb  $T_{M-I}$  nahezu konstant, was die Annahme eines Übergangs vom dreidimensionalen zum extrem eindimensionalen Verhalten unterstreicht<sup>[24]</sup>. Trotz hoher statischer Suszeptibilität<sup>[32]</sup> ist dieses Signal im metallischen Bereich nicht nachweisbar, da aufgrund der dreidimensionalen Elektronenbewegung die Spin-Bahn-Kopplung zu extremen Linienbreiten führt<sup>[25]</sup>.

Offenbar ist **1a** durch die genannten elektronischen Eigenschaften vor einer Phasenumwandlung nur minimal geschützt. Geringfügige Veränderungen lösen daher den Phasenübergang in der Dimensionalität der Elektronenbewegung aus. Dazu zählt neben der hier beschriebenen Deuterierung auch die Anwendung von Druck auf **1a**<sup>[12, 26]</sup>.

Bereits 110 bar induzieren bei 47 K (400 bar bei 76 K) einen scharfen Phasenübergang, bei dem – in volliger Analogie zum Deuteriumeffekt – die Leitfähigkeit sehr steil um mindestens den Faktor  $10^4$  abfällt (Abb. 4)<sup>[12]</sup>.

Außer dem etwas geringeren Volumen der  $\text{CD}_3$ -Gruppe könnte deren unterschiedliche Rotationsbarriere von Bedeutung sein. Inelastische Neutronenstreuung an mehreren deuterierten Molekülkristallen ( $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{Li}$ <sup>[27]</sup>,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ <sup>[28]</sup> und  $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ <sup>[28, 29]</sup>) zeigt eine deutliche Abnahme der Tunnelauflösung und damit eine Erhöhung der Rotationsbarriere gegenüber den protonierten Systemen. Als Konsequenz davon frieren die Bewegungen der deuterierten Methylgruppen schon bei höheren Temperaturen ein. Gegen eine solche Interpretation unserer Ergebnisse spricht, daß bei den gegebenen Aktivierungsenergien von 500–800 K<sup>[30]</sup>, die aus intra- und intermolekularer Behinderung resultieren<sup>[31]</sup>, auch die Bewegung der Methylgruppen des nicht deuterierten Kupfersalzes **1a** schon bei endlicher Temperatur zu langsam

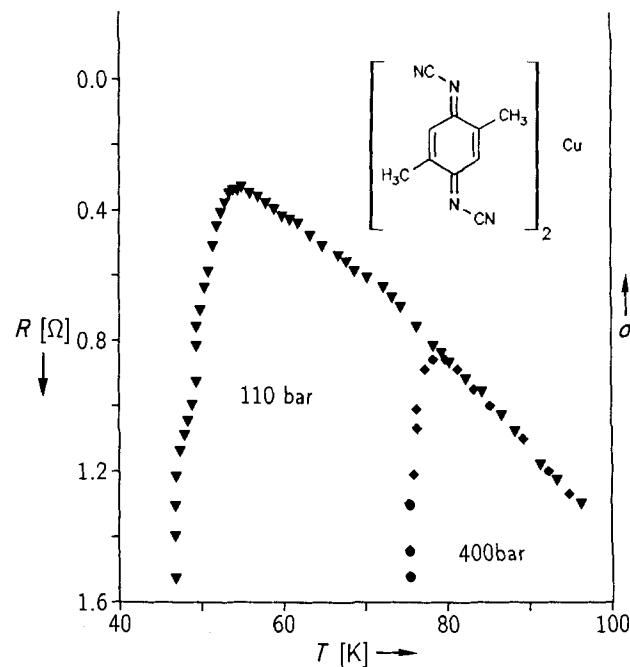


Abb. 4. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von **1a** [12].

wird, um einen Phasenübergang zu verhindern. Diese Zusammenhänge sollen weitere Experimente klären.

Eingegangen am 13. Februar 1992 [Z 5188]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 103420-86-6; **1b**, 141636-02-4; **1c**, 141636-05-7; **1d**, 141636-07-9; **1e**, 112019-20-2; **1f**, 111958-83-9.

- [1] J. U. von Schütz, H. Rieder, H. C. Wolf, H. Meixner, S. Hünig, *Synth. Met.* **1991**, *42*, 1761.
- [2] Übersichten: a) S. Hünig, P. Erk, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 225–236; b) S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 395–406.
- [3] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 332–339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 287.
- [4] R. Moret, *Synth. Met.* **1988**, *27*, B301–B307.
- [5] a) H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **1988**, *65*, 1351–1354; b) A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, R. Kato, H. Kobayashi, *Synth. Met.* **1988**, *27*, B275–B280; c) S. Kagoshima, N. Sugimoto, R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *ibid.* **1991**, *41*–43, 1835–1838.
- [6] a) A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **1987**, *64*, 45–51; b) H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, *Synth. Met.* **1988**, *27*, A289–A297; c) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5224–5232.
- [7] O. Ermer, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 608–611. b) Ähnliche Helixstrukturen wurden auch für andere Überdiamantgitter beschrieben: O. Ermer, L. Lindenberg, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1111.
- [8] Eine genaue Auswertung dieser strukturellen Neubetrachtung und deren Auswirkung auf die Diskussion des Phasenverhaltens wird später veröffentlicht.
- [9] Durch Molekülkollektive erzeugte Eigenschaften siehe: F. M. Menger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1086.
- [10] P. Erk, H. Meixner, T. Metzenthin, S. Hünig, U. Langohr, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, R. Burkert, H. W. Helberg, G. Schaumburg, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 311–315.
- [11] A. Bondi, *Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451. Durch Einsetzen dieser neueren van-der-Waals-Volumina wird die Sonderstellung von **1a** noch deutlicher (K. Sinzger, Dissertation, Universität Würzburg, **1992**).
- [12] S. Tomic, D. Jérôme, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, *21*, L 203–L 207.
- [13] A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 759–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 740.
- [14] L. S. Bartell, K. Kuchitsu, R. J. deNeui, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1211–1218.
- [15] S. Fuks, J.-C. Legros, A. Bellemans, *Physica* **1965**, *31*, 606–612.
- [16] S. C. Greer, L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 468–469.

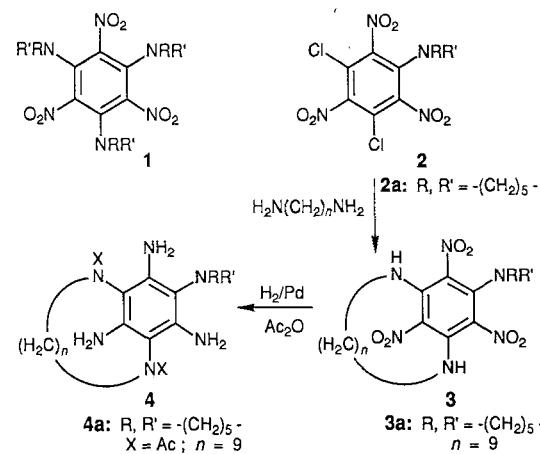
- [17] J. R. Cooper, J. Lukatela, M. Miljak, J. M. Fabre, L. Giral, E. Aharon-Shalom, *Solid State Commun.* **1978**, *25*, 949–954.
- [18] N. S. Dalai, L. V. Haley, D. J. Northcott, J. M. Park, A. H. Reddoch, J. A. Ripmeester, D. F. Williams, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2515–2517.
- [19] a) C.-P. Heidmann, K. Andres, D. Schweitzer, *Physica* **1986**, *143B*, 357–359; b) K. Oshima, H. Uruyama, H. Yamochi, G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1988**, *57*, 730–733.
- [20] H. Schwenk, E. Hess, K. Andres, F. Wudl, E. Aharon-Shalom, *Phys. Lett. A* **1984**, *102*, 57–60.
- [21] Die Synthesen werden an anderer Stelle beschrieben. Alle neuen Verbindungen zeigen die erwarteten spektroskopischen und analytischen Werte. Der Deuterierungsgrad wurde jeweils durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (250 MHz) bestimmt und durch Massenspektrometrie bestätigt: **1b** ( $D_3$ : > 99.5%); **1c** ( $D_6$ : > 99.5%); **1d** ( $D_6$ : > 99.5%;  $D_2$ : 97.3%).
- [22] Eine parallel zu den hier beschriebenen Messungen durchgeführte sorgfältige Analyse der IR-Daten von **1d** (C. Peclie, persönliche Mitteilung) hat den Phasenübergang ebenfalls aufgezeigt. Wir danken Prof. Peclie für die Ergebnisse und für 100 mg zu Vergleichszwecken überlassenes **1d** aus seiner Zucht.
- [23] Alle Vierpunktmessungen mit  $T_\downarrow$  und  $T_\uparrow$  wurden an verschiedenen Proben mehrfach wiederholt.
- [24] J. U. von Schütz, unveröffentlicht.
- [25] J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, A. Aumüller, P. Erk, S. Hüning, *Proc. 23th Congr. Ampere Magn. Rson.* **1986**, 158–159.
- [26] Erste Röntgenstrukturuntersuchungen am Einkristall (R. Bau, T. Metzenthin, unveröffentlicht) und am Pulver (E. Tillmanns, unveröffentlicht): **1a**:  $a = 21.607(1)$ ,  $c = 3.8823(6)$  Å,  $V_c = 1812.5$  Å<sup>3</sup>; **1c**:  $a = 21.628(2)$ ,  $c = 3.8730(6)$  Å,  $V_c = 1811.7$  Å<sup>3</sup>) weisen auf eine geringfügige Verkürzung der Zellkonstanten  $c$  der deuterierten Verbindungen bereits bei Raumtemperatur hin. Bereits die druckabhängigen Strukturuntersuchungen an **1a** deuteten eine erhöhte Kompressibilität in Stapelrichtung an [4].
- [27] A. Heidemann, H. Friedrich, E. Günther, W. Häusler, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1989**, *76*, 335–344.
- [28] a) D. Cavagnat, A. Magerl, C. Vettier, I. S. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 193–196; b) D. Cavagnat, A. Magerl, C. Vettier, S. Clough, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1986**, *19*, 6665–6672; c) D. Cavagnat, A. Magerl, C. Vettier, S. Clough, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, *1*, 10047–10051.
- [29] W. Müller-Warmuth, R. Schüler, M. Prager, A. Kollmar, *J. Magn. Reson.* **1979**, *34*, 83–95.
- [30] a) U. Langohr, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **1991**; b) M. Schlingmann, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, **1989**.
- [31] a) J. U. von Schütz, H. C. Wolf, *Z. Naturforsch. A* **1972**, *27*, 42–50; b) J. U. von Schütz, F. Noack, *ibid.* **1972**, *27*, 645–651; c) J. U. von Schütz, unveröffentlicht.
- [32] Anmerkung bei der Korrektur (12. Mai 1992): Bei  $T_{\text{m}}$ , steigt die statische Suszeptibilität stufenförmig um  $1.5 \times 10^{-6}$  emu g<sup>-1</sup> an. Mit abnehmender Temperatur nimmt  $\chi$  weiter zu, um bei 7 K eine Spitze zu durchlaufen, die durch magnetische Ordnung verursacht wird [24].

## Drastische Konformationsänderung in Stickstoff-funktionalisierten Metacyclophanen: Synthese und Struktur zweier 1,11-Diaza[11]metacyclophane\*\*

Von J. Jens Wolff,\* Stephen F. Nelsen, Douglas R. Powell und Bernhard Nuber

Viele Metacyclophane sind gespannte Moleküle, die breites Interesse gefunden haben<sup>[1]</sup>. Vor allem kleine Brücken zwingen den zentralen Kohlenstoff-Sechsring aus sterischen Gründen in eine Wannenkonformation. Viele Cyclophane wurden daher nicht durch direkte Angliederung der Brücke,

sondern durch Kontraktion oder Umlagerung von Brücken oder durch den Aufbau des aromatischen Ringes im letzten Schritt dargestellt<sup>[11]</sup>. Wir und andere haben gefunden, daß der Benzolring in dreifach Donor-substituierten 1,3,5-Tri-nitrobenzol-Derivaten wie **1** hauptsächlich aufgrund elektronischer Ursachen stark in eine Wannen-<sup>[2a,b,3]</sup> oder Twistkonformation<sup>[2]</sup> deformiert ist. Diese Neigung zur Verzerrung sollte für die Synthese sechsfach Stickstoff-funktionalisierter Metacyclophane **3** von Vorteil sein. Aus sterischen Gründen wären diese in einer Wannenform eingefroren, im Gegensatz zu Verbindungen des Typs **1**, die in Lösung als Gemisch sich ineinander umwandelnder Wannen- und Twistkonformere vorliegen<sup>[12c]</sup>. Die Reduktion der Nitrogruppen in **3** sollte die elektronische Ursache für eine verzerrte Konformation beseitigen und zu gespannten Metacyclophänen **4** mit einem fast planaren Benzolring führen<sup>[1]</sup>. Als Hexaaminobenzol-Derivate wären die Verbindungen **4** leicht oxidierbar und ergäben bei geeigneter Substitution stabile Kationen<sup>[4,5]</sup>. Wir berichten nun über die Synthese von **3a** und **4a** sowie über deren Kristallstrukturanalysen.



Durch nucleophile aromatische Substitution der Halogenatome in **2a** mit 1,9-Nonandiamin wurde **3a** in der überraschend hohen Ausbeute von 67% erhalten, ohne daß spezielle Verdünnsbedingungen hätten eingehalten werden müssen. Mit dieser Methode kann eine große Zahl von Verbindungen des Typs **3** hergestellt werden<sup>[6]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse ergab für **3a** (Abb. 1) einen Kohlenstoff-Sechsring in einer fast idealen<sup>[7]</sup> Wannenkonformation; die Summe der Diederwinkel beträgt innerhalb des Ringses 169.8(1.0)<sup>°</sup>. Unseres Wissens ist dies der höchste Wert, der bis jetzt in Cyclophänen und in Verbindungen des Typs **1** gefunden wurde. Die endocyclischen C-C-Bindungen sind mit einem Mittelwert von 1.446(13) Å gegenüber dem Erwartungswert für Benzolderivate (1.39–1.40 Å) deutlich verlängert, die exocyclischen C-N-Bindungen dagegen stark verkürzt. So wurden für die C-N-Bindungen in Hexakis(dimethylamino)benzol<sup>[5]</sup> 1.440 und für die in 1,3,5-Trinitrobenzol<sup>[9]</sup> 1.480 Å ermittelt; die entsprechenden gemittelten Bindungslängen für **3a** betragen 1.311(9) bzw. 1.381(9) Å. Zur Beschreibung der elektronischen Struktur des Sechsringes in **3a** hat also eine [6]Radialenform hohes Gewicht. Die starke Bindungsalternanz innerhalb des ungesättigten Ringes läßt sich am besten mit der zusätzlichen Beteiligung einer chinoiden Grenzstruktur beschreiben: Die Bindungen C2-C3 und C5-C6 sind ca. 0.03 Å kürzer als die übrigen C-C-Bindungen, ebenso ist C1-N1 um 0.01 Å gegenüber den anderen C-N(Amino)-Bindungen verkürzt. In Übereinstimmung damit ist nicht nur das Stickstoffatom des Piperidin-

[\*] Dr. J. J. Wolff

Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Prof. Dr. S. F. Nelsen, Dr. D. R. Powell  
Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, WI (USA)

Dr. B. Nuber  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] Strukturen Tris(Donor)-tris(Acceptor)-substituierter Benzole, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von Prof. Dr. R. Gleiter (Heidelberg), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 247) und den National Institutes of Health (GM 29549) gefördert. J. J. W. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen- und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium. Den Gutachtern danken wir für hilfreiche Kommentare. – 3. Mitteilung: [2a].