

Charge-Transfer-Komplexe von Metalldithiolenen, IV¹⁾

Viologene als redoxaktive Akzeptoren – Synthese und elektrische Leitfähigkeit

Franz Nüßlein, Raimund Peter und Horst Kisch*

Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 9. November 1988

Key Words: Metal dithiolenes / Viologens / Charge-transfer complexes / Electrical conductivity

Die Titelverbindungen vom Typ $[G]_m^{n+} [ML_2]_n^{m-}$ werden aus Viologen oder verwandten Bipyridyliumhalogeniden GX_n und mono- oder dianionischen Metalldithiolenen $[ML_2]_n^{m-}$ ($M = Ni, Pd, Pt; L =$ ein substituiertes oder unsubstituiertes 1,2-Ethendithiolat; $m = 1, 2$) synthetisiert. IR- und UV-VIS-Spektren spiegeln im wesentlichen das Absorptionsverhalten der Komponenten wider, darüber hinaus zeigen alle dianionischen Komplexe Ionenpaar-Charge-Transfer-Banden im langwelligen Spektralbereich (800–1250 nm). Alle Verbindungen besitzen Halbleitereigenschaften. Die bei 293 K an Pulverpreßlingen gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten variieren in Abhängigkeit von Ligand, Zentralmetall, Anionenladung und Kationengröße von $7.5 \cdot 10^{-3}$ bis $< 1 \cdot 10^{-10}$ S/cm. Während die Leitfähigkeitseigenschaften der monoanionischen Dithiolenkomplexe weitgehend durch den sterischen Einfluß der Viologen-Kationen bestimmt werden, scheint im Falle der dianionischen Dithiolenkomplexe die Charge-Transfer-Wechselwirkung ausschlaggebend zu sein.

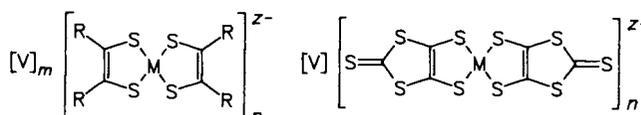
Charge-Transfer Complexes of Metal Dithiolenes, IV¹⁾. – Viologens as Redoxactive Acceptors – Synthesis and Electrical Conductivity

Title compounds of the type $[G]_m^{n+} [ML_2]_n^{m-}$ are prepared from viologens or related bipyridylium halides GX_n and mono- or dianionic metal dithiolenes $[ML_2]_n^{m-}$ ($M = Ni, Pd, Pt; L =$ a substituted or unsubstituted 1,2-ethenedithiolate; $m = 1, 2$). IR and UV-VIS spectra essentially exhibit absorption bands of the components whereas all dianionic complexes additionally show ion pair charge-transfer bands in the long wavelength region (850–1250 nm). All complexes show semiconducting behaviour with electrical conductivities ranging from $7.5 \cdot 10^{-3}$ to $< 1 \cdot 10^{-10}$ S/cm (measured as compacted pellets at 293 K) depending on the nature of the ligand, metal, anion charge, and the cation size. The conductivity of monoanionic dithiolen complexes is influenced by the steric properties of the viologen cations while charge-transfer interaction seems to be more important in the case of dianionic dithiolenes.

Übergangsmetalldithiolenen werden auf Grund ihres reversiblen redoxchemischen Verhaltens, ihrer strukturellen Besonderheiten und ihrer magnetischen und elektrischen Eigenschaften intensiv untersucht. Die Fähigkeit planarer anionischer Dithiolenen zur Ausbildung von Metall-Metall-, Metall-Schwefel- oder Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen im Festkörper führt zur Bildung von Stapelpackungen^{1a-5)} und somit zum Auftreten elektrischer Leitfähigkeit, die im Bereich von Halbleitern^{1a, 6-8)}, zum Teil aber auch von metallisch-leitenden Materialien⁹⁻¹²⁾ liegt. Darüber hinaus wurde für eine (TTF)[Ni(dmit)₂]₂-Hochdruckmodifikation (TTF = Tetra-thiafulvalen, dmit = 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolat) bei 1.6 K und 7 kbar supraleitendes Verhalten beobachtet¹³⁾.

Eine wesentliche Rolle spielen nicht-stöchiometrische Metall-dithiolenen mit Tetraalkylammonium- oder vergleichbaren Kationen¹⁴⁻¹⁹⁾, beispielsweise Komplexe wie $[NBu_4]_{0.29}[Ni(dmit)_2]$, $[PPh_4]_x[Ni(dmit)_2]$, $[NBu_4]_x[Rh(dmit)_2]$ ($x = 0.4, 1, 1.5$) und $[NBu_4]_x[M(dmit)_2]$ ($x = 0.1 \dots 0.35, M = Ni, Pd, Pt, Co, Cu, Zn$), solche mit Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen^{11, 16, 20-25)}, wie $Li_{0.75}[Pt(mnt)_2] \cdot 2H_2O$ ($mnt = cis-1,2$ -Dicyan-1,2-ethendithiolat) und $Mg_{0.4}[Pt(mnt)_2] \cdot xH_2O$ ²¹⁾, aber auch $Cu[M(mnt)_2] \cdot H_2O$ ($M = Ni, Pd, Pt, Cu$)²³⁾ und Charge-Transfer-Komplexe (CT-Komplexe) anionischer Übergangsmetall-dithiolenen mit organischen, planaren Donoren oder Akzeptoren^{1, 26-31)}. Während sich die guten Leitfähigkeitseigenschaften der zuerst genannten Verbindungen weitgehend auf Wechselwirkungen der Anionenstapel zurückführen lassen und gegebenenfalls außerdem vom Hydratationsgrad abhängen, sind in CT-Komplexen wie $(TTF)_{1,2}[Ni(edt)_2]$ ($edt = cis-1,2$ -

Schema 1. Zusammenstellung der Viologen-Dithiolenkomplexe

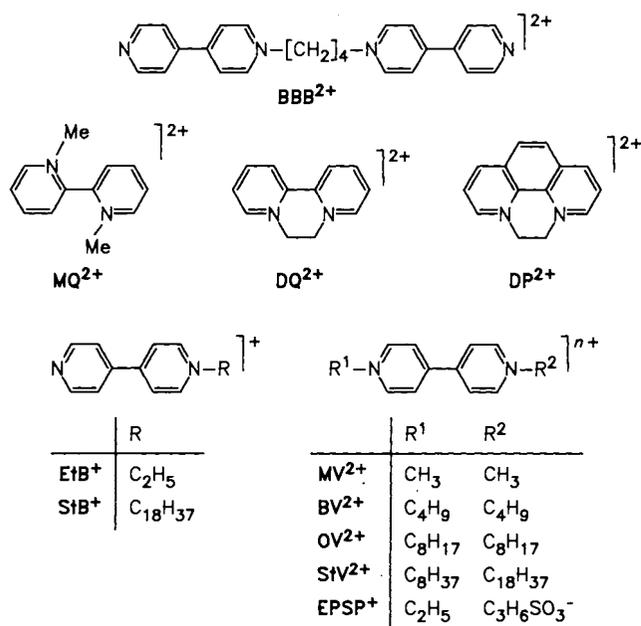


Nr.	M	R	z	n	V	m	Nr.	M	z	n	V
1a	Ni	H	1	2	MV	1	5a	Ni	1	2	MV
1f	Ni	H	1	2	DQ	1	5b	Ni	1	2	BV
2a	Ni	CH ₃	1	2	MV	1	5c	Ni	1	2	OV
3a	Ni	C ₆ H ₅	1	2	MV	1	5*c	Ni	2	1	OV
3b	Ni	C ₆ H ₅	1	2	BV	1	5d	Ni	1	2	StV
3c	Ni	C ₆ H ₅	1	2	OV	1	5*d	Ni	2	1	StV
3*c	Pd	C ₆ H ₅	1	2	OV	1	5e	Ni	1	1	StB
3*c	Pt	C ₆ H ₅	1	2	OV	1	5f	Ni	1	2	DQ
3d	Ni	C ₆ H ₅	1	2	StV	1	5*f	Ni	2	1	DQ
3e	Ni	C ₆ H ₅	1	1	StB	1	5'f	Pd	1	2	DQ
3f	Ni	C ₆ H ₅	1	2	DQ	1	5''f	Pt	1	2	DQ
4a	Ni	CN	1	2	MV	1	5g	Ni	1	2	MQ
4*a	Ni	CN	2	1	MV	1	5h	Ni	1	2	DP
4*c	Ni	CN	2	1	OV	1	5l	Ni	1	1	EPSP
4*f	Ni	CN	2	1	DQ	1	5k	Ni	1	2	BBB

ethendithiolat)²⁶⁾ oder $(\text{Per})_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$ (Per = Perylen)²⁷⁾ oftmals intrakolumnare Wechselwirkungen der Kationenstapel ausschlaggebend.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität von Dithiolenen³²⁾ hatten wir verschiedene Viologen-Metaldithiolen-Komplexe isoliert^{1,33)} und die Kristallstrukturen der Verbindungen $[\text{MV}][\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ (MV^{2+} = Methylviologen-Dikation) und $[\text{MV}][\text{Ni}(\text{phdt})_2]$ (phdt = *cis*-1,2-Diphenyl-1,2-ethendithiolat) aufgeklärt³⁴⁾. In Fortführung dieser Arbeiten wurden weitere Komplexe aus Viologen- oder verwandten Bipyridinderivat-Kationen und Nickel-, Palladium- sowie Platindithiolen-Anionen mit *edt*-, *medt*- (*medt* = *cis*-1,2-Dimethyl-1,2-ethendithiolat), *phdt*-, *mnt*- und *dmit*-Liganden synthetisiert, spektroskopisch charakterisiert und ihre Pulverleitfähigkeit gemessen. In Schema 1 und 2 sind die untersuchten Verbindungen bzw. die Bipyridinkomponenten zusammengestellt.

Schema 2. Übersicht über die Bipyridinkationen



Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexe **1a**–**5k** lassen sich aus Lösungen der zugrundeliegenden Tetraalkylammonium-dithiolenmetallate durch Zugabe entsprechender Viologen- bzw. Bipyridin(dium)halogenide ausfällen. Daneben eröffnet sich eine weitere Synthesemöglichkeit von Komplexen mit *medt*- und *phdt*-Liganden ausgehend von den hier bequemer zugänglichen neutralen Metaldithiolenen. Nach Reduktion mit NaBH_4 erhält man die gewünschten Verbindungen nun bereits durch Ausfällung des *in situ* erzeugten Monoanions. Während die Viologenkomplexe mit monoanionischer Dithiolenkomponente kaum Farbunterschiede gegenüber den entsprechenden Tetraalkylammoniumkomplexen erkennen lassen, eine Ausnahme bilden hierbei die intensiv dunkelgrünen bis schwarzen Verbindungen der *dmit*-Reihe, zeigen dianionische Komplexe mit *mnt*- und *dmit*-Liganden ein Farb-

verhalten, wie es bei analogen CT-Komplexen von Zn, Cd und Hg gefunden wurde¹⁾. So sind **4*a** und **4*f** rotbraun, **4*c** olivgrün, $[\text{NBu}_4]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ ist dagegen dunkelrot; **5*c**, **5*d** und **5*f** sind violett, $[\text{NBu}_4]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ dagegen blaugrün. Alle Komplexe lösen sich nur in wenigen, stark polaren Lösungsmitteln wie DMSO, DMF, Dimethylacetamid (DMA) oder Propylencarbonat. Der monoanionische Komplex **4a** löst sich in DMSO unter Reduktion zum Dithiolenanion. Alle Komplexe zersetzen sich bei Temperaturen zwischen 150 und 350 °C ohne erkennbaren Schmelzpunkt.

Cyclovoltammetrische Messungen ergeben, daß die Redoxpotentiale dieser Verbindungen im Vergleich mit denen der Komponenten (Viologenhalogenid, Tetrabutylammoniumkomplex) nur unbedeutende Unterschiede aufweisen, in verdünnter Lösung sich wechselseitig in ihrem Redoxverhalten also nicht beeinflussen (Tab. 1).

Tab. 1. Vergleich der Redoxpotentiale $E_{1/2}$ (V, vs. NHE) einiger ausgewählter Viologen-Dithiolenkomplexe mit Literaturwerten der Komponenten

Verbindung	$[\text{D}^0 \rightarrow \text{D}^-]$	$[\text{D}^- \rightarrow \text{D}^{2-}]$	$E_{1/2} [\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^+]$	$[\text{V}^+ \rightarrow \text{V}^0]$
2a ^{a)}	+0.12	-0.76	-0.19	-0.58
$[\text{Ni}(\text{medt})_2]^{n-}$ ^{b,e)}	+0.11	-0.89		
3a ^{a)}	+0.36	-0.57	-0.19	-0.58
$[\text{Ni}(\text{phdt})_2]^{n-}$ ^{b,e)}	+0.36	-0.66		
3'c ^{a)}	+0.31	-0.50*	-0.19	-0.58*
$[\text{Pt}(\text{phdt})_2]^{n-}$ ^{b,e)}	+0.31	-0.41		
4a ^{a)}	+1.31	+0.51*	-0.18	-0.58*
$[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^{n-}$ ^{b,e)}	+1.27	+0.49		
MV^{n+} ^{b,f)}			-0.16	-0.58
OV^{n+} ^{c)}			-0.18	-0.65
OV^{n+} ^{d,g)}			-0.47	-0.90

^{a)} In DMSO. — ^{b)} In DMF. — ^{c)} In Acetonitril. — ^{d)} In H_2O . — ^{e)} Lit.³⁷⁾. — ^{f)} Lit.³⁸⁾. — ^{g)} Lit.³⁹⁾. — *Peaküberlappung.

Die IR-Spektren der neuen Komplexe zeigen im wesentlichen nur die jeweils charakteristischen Dithiolen- bzw. Viologenabsorptionen, wenn man von Bandenverbreiterungen und der geringen Durchlässigkeit der KBr-Preßlinge von Proben mit *mnt*- und *dmit*-Liganden im Bereich von 4000–2000 cm^{-1} absieht, ein Effekt, der auch bei organischen CT-Komplexen³⁵⁾ beobachtet wird.

Auch die Elektronenspektren weisen die jeweiligen Absorptionen der Komponenten auf. Darüber hinaus findet man bei dianionischen Komplexen mit *mnt*- bzw. *dmit*-Liganden in konzentrierten Lösungen ($> 10^{-3}$ M) d,d-Banden überlagernde, langwellige Absorptionen um 800 bzw. 1250 nm, die von Ionenpaar-CT-Übergängen (IPCT) hervorgehoben werden und Extinktionskoeffizienten im Bereich um etwa 100 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ besitzen. Diese treten aber selbst in gesättigten Lösungen nur relativ schwach in Erscheinung, während entsprechende Festkörperspektren (Abb. 1) intensive Banden zeigen, was für **4*a** bereits publiziert wurde³⁴⁾.

Weitere Unterschiede gegenüber den Lösungsspektren findet man speziell bei mono- und dianionischen Komplexen mit *dmit*-Liganden. Im festen Zustand treten zusätzliche Ab-

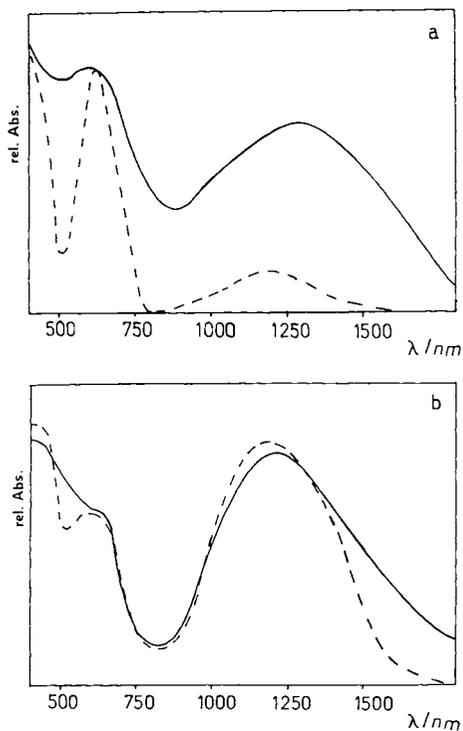


Abb. 1. Diffuse Reflexionsspektren von a) (—) **5*f** und (---) [NBu₄]₂[Ni(dmit)₂], b) (—) **5f** und (---) [NBu₄][Ni(dmit)₂]

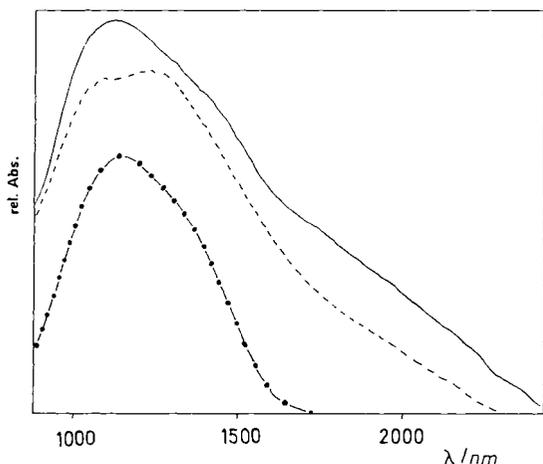


Abb. 2. Ausschnitt der diffusen Reflexionsspektren (naher IR-Bereich) von **5a** (—), **5d** (---) und [NBu₄][Ni(dmit)₂] (-●-●)

führt (Abb. 2). Dies zeigt sich beispielsweise beim Austausch der voluminösen Tetrabutylammonium- durch die kompakten Methylviologen-Kationen. Auch die Substitution von Methylviologen durch höhere Homologe wirkt sich auf das Reflexionsvermögen dieser Verbindungen aus und führt zu einem entsprechenden, aber weniger stark ausgeprägten Effekt. Gleichmaßen zieht auch der Ersatz des Tetrabutylammonium-Ions durch andere Ammoniumkationen entsprechende spektroskopische Veränderungen nach sich; so induziert z. B. das relativ kleine Tetraethylammonium-Gegenion Absorptionen bis etwa 2400 nm. Im übrigen enthalten die Spektren der Komplexe **1a**–**3f** lediglich die charakteristischen Reflexionen der zugrundeliegenden Tetraalkylammonium-Verbindungen und weisen auch gegenüber den Lösungsspektren keine signifikanten Unterschiede auf.

Tab. 2. Elektrische Leitfähigkeiten (σ) der Viologen-Dithiolenkomplexe

	$\sigma_{20^\circ C} / S cm^{-1}$	$\sigma_{20^\circ C} / S cm^{-1}$
1a	$1.3 \cdot 10^{-8}$	5a $3.9 \cdot 10^{-6}$
1f	$< 10^{-10}$	5b $4.1 \cdot 10^{-7}$
2a	$9.7 \cdot 10^{-8}$	5c $3.5 \cdot 10^{-7}$
3a	$3.5 \cdot 10^{-8}$	5*c $1.1 \cdot 10^{-7}$
3b	$1.3 \cdot 10^{-8}$	5d $1.8 \cdot 10^{-7}$
3c	$4.2 \cdot 10^{-10}$	5*d $2.0 \cdot 10^{-7}$
3*c	$4.0 \cdot 10^{-9}$	5e $5.6 \cdot 10^{-7}$
3**c	$7.7 \cdot 10^{-9}$	5f $2.0 \cdot 10^{-5}$
3d	$< 10^{-10}$	5*f $7.5 \cdot 10^{-7}$
3e	$< 10^{-10}$	5'f $7.5 \cdot 10^{-3}$
3f	$< 10^{-10}$	5''f $2.2 \cdot 10^{-5}$
4a	$4.1 \cdot 10^{-8}$	5g $4.2 \cdot 10^{-6}$
4*a	$< 10^{-10}$	5h $3.0 \cdot 10^{-5}$
4*c	$< 10^{-10}$	5i $1.9 \cdot 10^{-4}$
4*f	$< 10^{-10}$	5k $1.7 \cdot 10^{-6}$

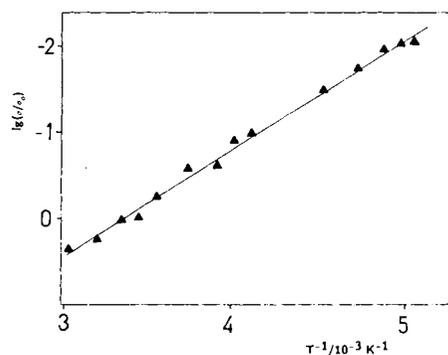


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von **5f** ($E_a = 0.28$ eV)

sorptionen im sichtbaren Bereich zwischen 450 und 600 nm sowie im Nahen IR oberhalb von 1500 nm auf (Abb. 1a und 1b). Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei einigen nicht-stöchiometrischen Platin-¹⁷⁾, Kupfer-¹⁹⁾ und Rhodiumkomplexen²⁰⁾ mit dmit-Liganden publiziert. Wenngleich diese zusätzlichen Absorptionen auf intra- und interkolumnare Wechselwirkungen im Dithiolengefüge zurückführbar sind, macht sich ein sterischer Einfluß der Kationen bemerkbar. So bewirken sterisch anspruchsvolle Kationen – infolge der Aufweitung des Dithiolengitters – verminderte Anion-Anion-Wechselwirkungen, was zu einer Verschiebung der langwelligeren Reflexionsgrenze nach kleineren Wellenlängen

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Komplexe sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Messungen erfolgten im allgemeinen nach der Zweipunktmethode; Kontrollexperimente mit Hilfe der Vierpunktmethode erbrachten jeweils entsprechende Resultate. Die untersuchten Proben zeigen ein für Halbleiter typisches Temperaturverhalten, wie in Abb. 3 am Beispiel von **5f** illustriert wird. Unstetigkeiten,

etwa durch Phasenübergänge, konnten im untersuchten Temperaturintervall (213–333 K) nicht beobachtet werden. Aus der Aktivierungsenergie ergibt sich für **5f** ein Bandabstand von 0.56 eV.

Die spezifischen Leitfähigkeiten der Verbindungen mit edt-, medt- und phdt-Liganden (**1a**, **1f**, **2a**, **3a–f**) stimmen weitgehend mit denen der Tetraalkylammonium-Komplexe⁴⁰ überein und liegen im Bereich von 10^{-12} bis etwa 10^{-7} S/cm. Während bei anderen Verbindungen dieser Reihe, z. B. $[\text{TTF}]_n[\text{Ni}(\text{edt})_2]$ ($n = 1.2$ oder 2) die guten Halbleitereigenschaften auf Stapel packungen der Kationen zurückführbar sind^{26,41}), leisten die Viologene hier keinen entsprechenden Beitrag. Dieses Verhalten wird auch aufgrund der Festkörperstruktur von **3a**³⁴) für phdt-Komplexe erwartet, die keine Kation-Kation-Wechselwirkungen erkennen läßt. Wie am Beispiel der homologen Reihe der phdt-Komplexe mit Octylviologendikationen (**3c**, **3'c**, **3''c**) gezeigt wird, steigt die ohnehin geringe Leitfähigkeit dieser Systeme mit zunehmender Größe des Zentralmetalls nur minimal an ($\text{Ni} < \text{Pd} \approx \text{Pt}$). Ein Vergleich dieser Meßwerte mit der jeweiligen Redoxpotentialdifferenz von Viologen- und Dithiolenkomponente ($[\text{Ni}(\text{phdt})_2]^\circ \rightarrow [\text{Ni}(\text{phdt})_2]^- E_{1/2} = 0.36 \text{ V}$, $[\text{Pd}(\text{phdt})_2]^\circ \rightarrow [\text{Pd}(\text{phdt})_2]^- E_{1/2} = 0.39 \text{ V}$, $[\text{Pt}(\text{phdt})_2]^\circ \rightarrow [\text{Pt}(\text{phdt})_2]^- E_{1/2} = 0.31 \text{ V}$)³⁷) läßt keinen Schluß auf einen direkten Zusammenhang zu. Dieser Befund gilt auch für die entsprechenden homologen dmit-Komplexe **5f**, **5'f** und **5''f**. Diese Reihe zeigt in etwa dieselbe Abstufung der spezifischen Leitfähigkeit ($\text{Ni} \approx \text{Pt} < \text{Pd}$) wie die der zugrundeliegenden Tetrabutylammonium-Komplexe ($[\text{NBu}_4][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ $\sigma = 1 \cdot 10^{-8}$ S/cm, $[\text{NBu}_4][\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ $\sigma = 1 \cdot 10^{-7}$ S/cm, $[\text{NBu}_4][\text{Pt}(\text{dmit})_2]$ $\sigma = 5 \cdot 10^{-9}$ S/cm).

Im Gegensatz zu dem geringen Einfluß der Zentralmetalle spielt die Raumerfüllung der Bipyridinkationen eine größere Rolle. Ein Austausch des Methylviologens durch sterisch anspruchsvollere Kationen, wie beispielsweise durch Butyl-, Octyl- und Stearylviologen (**3a**, **3b**, **3c** und **3d**), bewirkt eine Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit um mehr als drei Größenordnungen. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man auch beim Austausch redoxinaktiver Gegenionen unterschiedlicher Raumerfüllung, wie beispielsweise in der Reihe von $[\text{NR}_4][\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ -Komplexen. ($[\text{NEt}_4][\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ $\sigma = 5 \cdot 10^{-9}$ S/cm, $[\text{NBu}_4][\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ $\sigma = 7 \cdot 10^{-13}$ S/cm)⁴²).

Während die Leitfähigkeit der zuvor beschriebenen Verbindungen (**1a–3d**) durch Einführung redoxaktiver Gegenionen nur schwach ansteigt, erhöht sie sich bei den dmit-Verbindungen um bis zu fünf Größenordnungen. Führt der Ersatz der Methyl- durch Butylgruppen im Viologen noch zur Abnahme der Leitfähigkeit um eine Zehnerpotenz, so bewirken Octyl- oder Stearylgruppen hier, im Gegensatz zu der phdt-Reihe, nur eine minimale zusätzliche Absenkung ($\text{Me} > \text{Bu} \approx \text{Oc} \approx \text{St}$), was auf getrennte Anionen- und Kationenstapel deutet. Auch die sterisch anspruchsvollen Bipyridyle StB^+ und BBB^{2+} induzieren Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-7} S/cm. Das dialkylierte, monokationische Bipyridyl EPSP^+ läßt sich hinsichtlich seiner räumlichen Ausdehnung etwa mit BV^{2+} vergleichen, bewirkt demgegenüber im Komplex **5i** aber eine um drei Grö-

ßenordnungen bessere Leitfähigkeit. Infolge des stöchiometrischen Unterschieds und den damit verbundenen Auswirkungen auf die Festkörperstruktur läßt diese Gegenüberstellung aber keine weiteren Rückschlüsse zu.

Zur Überprüfung, inwiefern sich elektronische Effekte der Kationen auf die Leitfähigkeit der dmit-Komplexe auswirken, wurden zusätzlich Verbindungen mit MQ^{2+} - (**5g**) und DP^{2+} -Kationen (**5h**) synthetisiert, die sich gegenüber den dialkylierten 4,4'-Bipyridylen bzw. DQ^{2+} im Redoxpotential unterscheiden ($[E^{2+/+}(\text{MQ})] = -0.66$, $[E^{2+/+}(\text{MV})] = -0.44 \text{ V}$, $[E^{2+/+}(\text{DQ})] = -0.35$, $[E^{2+/+}(\text{DP})] = -0.24 \text{ V}$ vs. NHE)^{38,43,44}). Die entsprechenden Meßwerte lassen aber nur tendenziell einen Zusammenhang zwischen den Redoxeigenschaften und der Leitfähigkeit erkennen, der insbesondere bei einem Vergleich der Extrembeispiele $[\sigma(\text{5g}) < \sigma(\text{5h})]$ zutage tritt, während die Komplexe mit den pseudoplanaren Kationen DQ^{2+} (**5f**) und DP^{2+} (**5h**) trotz des Potentialunterschieds annähernd die gleiche Leitfähigkeit besitzen. Das verdrillte MQ^{2+} (**5g**) oder auch Bipyridylium-Gegenionen mit längeren Alkylresten (**5b–e**) induzieren einen um ein bis zwei Zehnerpotenzen höheren Widerstand.

In der Reihe von Nickelkomplexen mit mnt-Liganden zeigt die monoanionische Spezies nach Einführung eines Viologendikations (**4a**) einen Leitfähigkeitszuwachs gegenüber dem NBu_4 -Komplex, ein Effekt, der auch beim Austausch durch andere redoxaktive, organische Kationen, wie z. B. Methylenblau²⁷) gefunden wird.

Die Widerstände aller untersuchten Proben dianionischer mnt-Komplexe (**4*a**, **4*c** und **4*f**) liegen außerhalb des uns zugänglichen Meßbereichs, wie auch der Wert der Bis(tetrabutylammonium)-Verbindung ($[\text{NBu}_4]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ $\sigma = 5 \cdot 10^{-13}$ S/cm)⁴²). Ähnlich lassen sich auch in der dmit-Reihe den monoanionischen Komplexen höhere Leitfähigkeitswerte zuordnen als den vergleichbaren Dianionen (z. B. **5f**, **5*f**). Im Gegensatz zu den mnt-Komplexen führt hier der Austausch von Tetraalkylammonium- durch Viologenkationen aber zu einem deutlichen Leitfähigkeitszuwachs ($[\text{NBu}_4]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ $\sigma < 1 \cdot 10^{-10}$ S/cm, $[\text{OV}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ $\sigma = 1 \cdot 10^{-7}$ S/cm). Die annähernd gleichen Leitfähigkeiten der Verbindungen **5*c**, **5*d** und **5*f** trotz unterschiedlicher Kationengröße deuten darauf hin, daß hier sterische Einflüsse im Vergleich zu elektronischen Effekten (CT-Wechselwirkungen) nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dafür sprechen auch die relativ kleinen Leitfähigkeiten der dianionischen mnt-Komplexe **4*a**, **4*c**, **4*f** ($\sigma < 1 \cdot 10^{-10}$ S/cm) und die Meßwerte einiger analoger dmt-Verbindungen⁴⁶) ($\sigma \approx 10^{-8}$ S/cm⁴⁸), $E_{1/2}^{1-/2-} = 0.20 \text{ V}$; dmt = 3-Thioxo-1,2-dithiol-4,5-dithiolat). Im Vergleich zu den dianionischen dmit-Komplexen bewirkt die erhöhte Redoxpotentialdifferenz gegenüber den Kationen bei den dmt- und, in stärkerem Maße, bei den mnt-Verbindungen eine Verminderung der elektronischen Wechselwirkung und damit eine Herabsetzung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Ergebnisse zeigen, daß beim Ersatz von Tetrabutylammonium-Gegenionen durch Viologene oder ähnliche organische Redoxsysteme Komplexe mit Charge-Transfer Charakter erhalten werden. Diese neuen Verbindungen besitzen erhöhte Pulverleitfähigkeiten, welche im wesentlichen

von der Natur der Substituenten im Dithiolen-Anion und den sterischen Eigenschaften der Viologene bestimmt werden. Lange Alkylketten im Viologenteil induzieren in dmit-Komplexen geringere Leitfähigkeitsabnahmen als in phdt-Komplexen. Ein einfach positiv geladenes dialkylierte Bipyridinkation führt gegenüber einem Dikation ähnlicher Raumerfüllung in der dmit-Reihe zu einer deutlich erhöhten Leitfähigkeit. Ein direkter Zusammenhang zwischen den Redoxpotentialdifferenzen der Komplexkomponenten und den elektrischen Leitfähigkeiten läßt sich nur bei den dianionischen CT-Komplexen ableiten, während die meist größere Leitfähigkeit der entsprechenden monoanionischen Verbindungen von sterischen Einflüssen der Kationen kontrolliert wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung, Herrn Prof. Dr. M. Schwörer, Herrn W. Rieß und Herrn T. Schimmel für die freundliche Hilfe bei Leitfähigkeitsmessungen nach der Vier-Punkt-Methode.

Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe: Bromethan (Merck), 1-Bromooctadecan (Fluka), 1,3-Propansulten (Aldrich) und 4,4'-Bipyridin (Merck) waren käufliche Produkte, die durch Destillation bzw. Umkristallisieren gereinigt wurden. $MVCl_2 \cdot 3H_2O$ (Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

$BVBr_2$ ⁴⁸, $OVBr_2$ ³⁹, $BBBBr_2$ ⁴⁹, $DQBr_2$ ⁵⁰, $MQ(BF_4)_2$ ³⁸, $DPBr_2$ ⁴⁴, $[Ni(medt)_2]$ ⁵¹, $[Ni(phdt)_2]$ ⁵¹, $[Pd(phdt)_2]$ ⁵¹, $[Pt(phdt)_2]$ ⁵¹, $[NBu_4][Ni(edt)_2]$ ⁵², $[NBu_4][Ni(phdt)_2]$ ⁵², $[NBu_4][Ni(mnt)_2]$ ⁵³, $[NBu_4][Ni(mnt)_2]$ ⁵⁴, $[NBu_4][Ni(dmit)_2]$ ⁵⁵, $[NEt_4][Ni(dmit)_2]$ ^{55,56}, $[NBu_4][Ni(dmit)_2]$ ⁵⁵, $[NBu_4][Pd(dmit)_2]$ ⁵⁵, $[NBu_4][Pt(dmit)_2]$ ⁵⁵, $[MV][Ni(phdt)_2]$ (**3a**)³⁴ und $[MV][Ni(mnt)_2]$ (**4a**)³⁴ wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

Physikalische Messungen: Die Leitfähigkeitsmessungen wurden an Pulverpreßlingen durchgeführt und sind gemittelte Werte mehrerer Messungen. Hierzu wurden die hochvakuumgetrockneten und fein verriebenen Proben 10 min bei 200 bar verpreßt und für Zweipunktmessungen mittels Leitsilber (Leitsilber 200, Demetron) bzw. für Vier-Punktmessungen mit Leitgoldpaste (M 8001, Demetron) und Golddrähten (50 µm, Heraeus) kontaktiert. Die Widerstände wurden mit einem PM-2618X-rms-Multimeter der Fa. Philips bzw. einem Keithley-480-Picoammeter und einem Kontron-DMM-4030-Autoranging-Multimeter bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit wurde in einem Thermostaten MGW Lauda M3 und einem Kryostaten der Fa. Oxford Instruments Ltd. an der kontaktierten Probe gemessen. — IR-Spektren (in KBr): Infrarot-Spektrophotometer 983 der Fa. Perkin-Elmer. — NMR-Spektren: Jeol JNM-PXM 60. — Diffuse Reflexionsspektren: Ratio-Recording-Spektrophotometer DK-2A der Fa. Beckman, ausgestattet mit einer Ulbrichtkugel. Die Festsubstanzen wurden auf Al_2O_3 -Plättchen verrieben, die daneben auch als Weißstandard dienten. — Absorptionsspektren: Gerät UV-260 der Fa. Shimadzu und Ratio-Recording-Spektrometer DK-2A der Fa. Beckmann ($\lambda > 900$ nm). — Die Lösungsmittel entsprachen der Qualität „Uvasol“ (Merck). — Cyclovoltammetrische Messungen: Voltage-Scan-Generator Wenking Model VSG 77 mit Potentio-Galvano-Scan Wenking PGS 77 der Fa. Bank (Kalomel-Referenz, Platin-Arbeits- und Gegenelektrode). Scangeschwindigkeit 13 mV/s, Konzentrationen der Lösungen etwa $5 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz Tetrabutylammoniumperchlorat. Zur Potentialumrechnung SCE \rightarrow NHE bzw. Ag/AgCl \rightarrow NHE wurde mit 0.268 bzw. 0.222 V gerechnet.

1-Ethyl-4-(4-pyridyl)pyridiniumbromid: Die Synthese erfolgte in Abwandlung der Methode von Bartrop und Jackson⁵⁷. 6.25 g (40 mmol) 4,4'-Bipyridin werden mit 1.68 ml (25 mmol) Bromethan in 100 ml Dioxan 3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen, die Lösung filtriert und je zweimal mit 20 ml Ether gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Aceton/Ether erhält man 3.05 g (46%) weißes Pulver, Schmp. 98 °C (Zers.). — ¹H-NMR (D_2O): $\delta = 1.90$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3CH_2), 5.21 (q, $J = 7$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 8.23 (dd, $J_1 = 1.5$, $J_2 = 6$ Hz, 2H), 8.78 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 9.03 (dd, $J_1 = 1.5$, $J_2 = 6$ Hz, 2H), 9.47 (d, $J = 7$ Hz, 2H). $C_{15}H_{13}BrN_2$ (265.2) Ber. C 54.36 H 4.94 N 10.57
Gef. C 54.44 H 4.98 N 10.53

1-Ethyl-1'-(propylsulfonato)-4,4'-bipyridindiumbromid (EPSP-Br): Zu einer Lösung von 1.58 g (13 mmol) 1,3-Propansulten in 25 ml Aceton werden 3.44 g (13 mmol) 1-Ethyl-4-(4-pyridyl)pyridiniumbromid in 125 ml Aceton gegeben. Nach 24 h Erhitzen bei 60 °C wird der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 15 ml Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisieren aus MeOH/Aceton erhält man 2.80 g (56%) gelbglänzende Blättchen, Schmp. 290 °C (Zers.). — ¹H-NMR (D_2O): $\delta = 1.80$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3CH_2), 2.62 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.98 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2SO_3), 4.84 (m, 4H, NCH_2), 8.45 (d, $J = 6$ Hz, 4H), 9.02 (d, $J = 6$ Hz, 4H).

$C_{15}H_{19}BrN_2O_3S_2$ (387.3) Ber. C 46.52 H 4.95 N 7.23 S 8.28
Gef. C 47.03 H 5.00 N 7.06 S 8.51

1-Octadecyl-4-(4-pyridyl)pyridiniumbromid (StBr): Die Synthese erfolgte in Analogie zu Literaturangaben²³ mit 53% Ausbeute. Das hellbeige Pulver wird aus Aceton/Ether umkristallisiert, Schmp. 128 °C (Zers.). — ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.83$ –1.75 (m, 35H, CH_3 – $[CH_2]_{16}$), 5.00 (t, $J = 7$ Hz, 2H, NCH_2), 8.15 (dd, $J_1 = 1.5$, $J_2 = 6$ Hz, 2H), 8.73 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 9.12 (dd, $J_1 = 1.5$, $J_2 = 6$ Hz, 2H), 9.83 (d, $J = 7$ Hz, 2H).

$C_{28}H_{45}BrN_2$ (489.6) Ber. C 68.69 H 9.26 N 5.72
Gef. C 68.52 H 9.05 N 5.05

1,1'-Dioctadecyl-4,4'-bipyridindiumdibromid (StVBr₂): Eine Lösung von 1.56 g (10 mmol) 4,4'-Bipyridin und 10.0 g (30 mmol) 1-Bromooctadecan in 30 ml DMF wird 3 d bei 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert, einmal mit 10 ml Ether und zweimal mit je 20 ml Aceton gewaschen, aus heißem MeOH umkristallisiert und 24 h i. Vak. getrocknet. Gelbes, wachswaches Pulver, 7.02 g (85%), Zers. bei 195 °C.

$C_{46}H_{82}Br_2N_2$ (823.0) Ber. C 67.13 H 10.04 N 3.40
Gef. C 67.13 H 10.05 N 3.40

1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium-bis[bis(1,2-ethendithiolato)niccolat] (1a): Zur Lösung von 1.38 g (2.0 mmol) $(NBu_4)[Ni(edt)_2]$ in 150 ml Aceton/MeOH (5:1) wird unter kräftigem Rühren langsam eine Lösung von 0.47 g (1.5 mmol) $MVCl_2 \cdot 3H_2O$ in 25 ml MeOH/Aceton (4:1) getropft. Nach 3 d wird der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 10 ml MeOH und Aceton gewaschen, aus DMSO/MeOH umkristallisiert und 2 d im Hochvak. getrocknet. Man erhält 0.35 g (53%) dunkelbraunes, mikrokristallines Pulver.

$C_{20}H_{22}N_2Ni_2S_8$ (664.3) Ber. C 36.16 H 3.34 N 4.22
Gef. C 36.16 H 3.40 N 4.22

6,7-Dihydrodipyrido[1,2-a:2',1'-c]pyrazindium-bis[bis(1,2-ethendithiolato)niccolat] (1f): Analog **1a** erhält man ein schwarzes, mikrokristallines Pulver, Ausb. 0.42 g (63%).

$C_{20}H_{20}N_2Ni_2S_8$ (662.3) Ber. C 36.27 H 3.04 N 4.23
Gef. C 37.04 H 3.04 N 4.35

1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium-bis[bis(cis-1,2-dimethyl-1,2-ethendithiolato)niccolat] (**2a**): Zur Suspension von 0.15 g (0.50 mmol) $[\text{Ni}(\text{medt})_2]$ in 30 ml DMSO/MeOH (1:2) werden unter Argon 0.10 g (2.6 mmol) NaBH_4 gegeben. Nach 15 min versetzt man mit 2 ml Aceton und filtriert in eine Lösung von 0.50 g (1.6 mmol) $\text{MVCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 25 ml Wasser/MeOH (1:4). Nach 24 h werden die dunkelbraunen Kristalle abfiltriert, zweimal mit je 15 ml MeOH und 10 ml Aceton gewaschen, aus DMSO/MeOH umkristallisiert, 2 d im Hochvak. getrocknet und unter Argon aufbewahrt, 0.13 g (68%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{S}_8$ (776.6) Ber. C 43.31 H 4.93 N 3.61
Gef. C 43.31 H 4.93 N 3.60

1,1'-Dibutyl-4,4'-bipyridindium-bis[bis(cis-1,2-diphenyl-1,2-ethendithiolato)niccolat] (**3b**): Zur Suspension von 0.50 g (0.92 mmol) $[\text{Ni}(\text{phdt})_2]$ in 40 ml THF/DMSO (2:1) werden 76 mg (2.0 mmol) NaBH_4 in 20 ml THF/MeOH (1:1) gegeben. Nach 30 min filtriert man in eine Lösung von 0.78 g (1.8 mmol) VBr_2 in 50 ml MeOH. Die rötlichen Kristalle werden nach 24 h abfiltriert, zweimal mit je 5 ml MeOH und Aceton gewaschen, aus DMSO/MeOH umkristallisiert und 2 d im Hochvak. getrocknet, 0.49 g (79%).

$\text{C}_{74}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{S}_8$ (1357.3) Ber. C 65.48 H 4.90 N 2.06
Gef. C 65.02 H 5.04 N 2.13

1,1'-Dioctyl-4,4'-bipyridindium-bis[bis(cis-1,2-diphenyl-1,2-ethendithiolato)niccolat] (**3c**): Analog **3b**, rötliches, mikrokristallines Pulver, 0.55 g (81%).

$\text{C}_{82}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{S}_8$ (1469.5) Ber. C 67.02 H 5.62 N 1.91
Gef. C 67.09 H 5.34 N 2.15

1,1'-Dioctyl-4,4'-bipyridindium-bis[bis(cis-1,2-diphenyl-1,2-ethendithiolato)palladat] (**3'c**): Analog **3c**, kleine, braune, nadelförmige Kristalle, 0.51 g (70%).

$\text{C}_{82}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{Pd}_2\text{S}_8$ (1565.9) Ber. C 62.94 H 5.28 N 1.79
Gef. C 63.24 H 5.31 N 1.56

1,1'-Dioctyl-4,4'-bipyridindium-bis[bis(cis-1,2-diphenyl-1,2-ethendithiolato)platinat] (**3''c**): Analog **3c**, schwarzbraune Nadeln, 0.64 g (79%).

$\text{C}_{82}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{Pt}_2\text{S}_8$ (1742.3) Ber. C 56.53 H 4.74 N 1.61
Gef. C 56.79 H 4.74 N 1.60

1,1'-Dioctadecyl-4,4'-bipyridindium-bis[bis(cis-1,2-diphenyl-1,2-ethendithiolato)niccolat] (**3d**): In Abwandlung der Synthese von **3b** wird die Reaktion bei 50°C durchgeführt und das Produkt zunächst mit heißem MeOH gewaschen. Karminrote Kristalle, 0.62 g (76%).

$\text{C}_{102}\text{H}_{122}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{S}_8$ (1750.1) Ber. C 70.01 H 7.03 N 1.60
Gef. C 69.59 H 7.26 N 1.77

1-Octadecyl-4-(4-pyridyl)pyridinium-bis(cis-1,2-diphenyl-1,2-ethendithiolato)niccolat] (**3e**): Analog **3b**, weinrote Kristalle, 0.59 g (70%).

$\text{C}_{56}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{NiS}_4$ (953.1) Ber. C 70.57 H 6.87 N 2.94
Gef. C 71.06 H 7.11 N 2.78

6,7-Dihydrodipyrido[1,2-a:2',1'-c]pyrazindium-bis[bis(cis-1,2-diphenyl-1,2-ethendithiolato)niccolat] (**3f**): Zur Lösung von 1.57 g (2.0 mmol) $(\text{NBu}_4)[\text{Ni}(\text{phdt})_2]$ in 50 ml Aceton läßt man langsam unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0.38 g (1.1 mmol) DQBr_2 in 40 ml Aceton/Wasser (1:1) tropfen. Nach 2 d wird der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 10 ml MeOH und Aceton gewaschen, aus DMSO/MeOH umkristallisiert und 24 h im Hochvak. getrocknet; schwarzes Pulver, 0.63 g (48%).

$\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{S}_8$ (1271.1) Ber. C 64.26 H 4.12 N 2.20
Gef. C 64.13 H 3.98 N 1.60

1,1'-Dioctyl-4,4'-bipyridindium-bis(cis-1,2-dicyan-1,2-ethendithiolato)niccolat (**4*c**): Zu einer Lösung von 0.91 g (1.1 mmol)

$(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ in 150 ml MeOH/Dichlormethan (1:2) tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 0.49 g (0.90 mmol) OVBr_2 in 150 ml MeOH/Dichlormethan (2:1). Nach 3 d wird das olivgrüne Produkt abgesaugt, zweimal mit je 5 ml Dichlormethan und MeOH gewaschen, aus DMA/MeOH umkristallisiert und 24 h im Hochvak. getrocknet, 0.49 g (74%).

$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{NiS}_4$ (721.7) Ber. C 56.58 H 5.87 N 11.64
Gef. C 56.62 H 6.04 N 11.42

6,7-Dihydrodipyrido[1,2-a:2',1'-c]pyrazindium-bis(cis-1,2-dicyan-1,2-ethendithiolato)niccolat (**4*f**): Analog **4*c**, braunes Pulver, 0.78 g (58%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{NiS}_4$ (523.3) Ber. C 45.90 H 2.31 N 16.06
Gef. C 45.19 H 2.20 N 15.84

1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium-bis[bis(cis-1,2-dicyan-1,2-ethendithiolato)niccolat] (**4a**): Zu einer Lösung von 0.58 g (1.0 mmol) $(\text{NBu}_4)[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ in 100 ml Aceton wird unter Rühren langsam eine Lösung von 0.345 g (1.0 mmol) $\text{MVCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Aceton/MeOH (1:1) getropft. Nach 2 d wird der schwarze Niederschlag abfiltriert, mit 5 ml MeOH und zweimal 5 ml Aceton gewaschen und 24 h Hochvak. getrocknet. Schwarzes Pulver, 0.75 g (86.8%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_{10}\text{Ni}_2\text{S}_8$ (864.4) Ber. C 38.91 H 1.63 N 16.20 S 29.67
Gef. C 39.22 H 1.50 N 16.35 S 29.63

1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium-bis[bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat] (**5a**): Zu einer Lösung von 1.04 g (1.5 mmol) $(\text{NBu}_4)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ in 400 ml Aceton wird langsam eine Lösung von 0.23 g (0.75 mmol) $\text{MVCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Aceton/ H_2O (2:1) getropft. Nach 2 d wird der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 15 ml Aceton und MeOH gewaschen und 24 h im Hochvak. getrocknet. Kleine, grün glänzende Nadeln, 0.46 g (56%). — UV (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 316 nm (4.681), 405 (4.539), 439 (4.143), 587 (3.975), 623 (4.037), 1180 (4.681).

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{S}_{20}$ (1089.1) Ber. C 26.47 H 1.30 N 2.57
Gef. C 26.47 H 1.26 N 2.56

1,1'-Dibutyl-4,4'-bipyridindium-bis[bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat] (**5b**): Zu einer Lösung von 1.04 g (1.5 mmol) $(\text{NBu}_4)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ in 400 ml Aceton/MeOH (7:1) wird langsam eine Lösung von 0.32 g (0.75 mmol) VBr_2 in 100 ml MeOH/Aceton (2:1) getropft. Nach 2 d wird der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 10 ml MeOH, anschließend mit Aceton gewaschen, aus DMA/MeOH oder DMSO/MeOH umkristallisiert und 24 h im Hochvak. getrocknet. Kleine grünbraune Kristalle, 0.54 g (61%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{S}_{20}$ (1173.3) Ber. C 30.71 H 2.23 N 2.39
Gef. C 31.30 N 2.53 N 2.12

1,1'-Dioctyl-4,4'-bipyridindium-bis[bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat] (**5c**): Analog **5b**, dunkelgrünes Pulver, 0.58 g (60%).

$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{S}_{20}$ (1285.5) Ber. C 35.51 H 3.29 N 2.18
Gef. C 35.07 H 3.26 N 2.11

1,1'-Dioctadecyl-4,4'-bipyridindium-bis[bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat] (**5d**): In Abwandlung der Synthese von **5b** führt man die Reaktion bei 50°C aus. Dunkelbraune, wachsweiche Kriställchen, 0.70 g (60%).

$\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{S}_{20}$ (1566.0) Ber. C 44.49 H 5.28 N 1.79
Gef. C 45.09 H 5.51 N 1.56

1-Octadecyl-4-(4-pyridyl)pyridinium-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat (**5e**): Eine Lösung von 0.69 g (1.0 mmol) $(\text{NBu}_4)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ in 400 ml $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (7:1) wird vorsichtig mit einer Lösung von 0.49 g (1.0 mmol) StBr in 80 ml $\text{CHCl}_3/$

MeOH (7:1) überschichtet. Nach 3 d werden die dunkelbraunen Kriställchen abgesaugt, dreimal mit je 5 ml MeOH, anschließend zweimal mit je 10 ml Aceton gewaschen und 24 h im Hochvak. getrocknet, 0,61 g (70%).

$C_{34}H_{45}N_2NiS_{10}$ (861.1) Ber. C 47.43 H 5.27 N 3.25
Gef. C 47.93 H 5.61 N 3.03

6,7-Dihydrodipyrido[1,2-a:2',1'-c]pyrazindium-bis[bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat] (5f): Analog 5a; das Produkt wird aus DMSO/Acetonitril umkristallisiert, kleine graugrüne Nadeln, 0,43 g (53%). — UV (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 318 nm (4.769), 402 (4.573), 460 (4.437), 590 (3.898), 624 (3.929), 1180 (4.348).

$C_{24}H_{12}N_2Ni_2S_{20}$ (1087.1) Ber. C 26.52 H 1.11 N 2.58
Gef. C 26.59 H 1.13 N 2.58

6,7-Dihydrodipyrido[1,2-a:2',1'-c]pyrazindium-bis[bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)palladat] (5f): Analog 5f, schwarzes Pulver, 0,54 g (61%).

$C_{24}H_{12}N_2Pd_2S_{20}$ (1182.5) Ber. C 24.38 H 1.02 N 2.37
Gef. C 24.55 H 1.11 N 2.30

6,7-Dihydrodipyrido[1,2-a:2',1'-c]pyrazindium-bis[bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)platinat] (5f): Analog 5f, kleine schwarze Nadeln, 0,61 g (60%).

$C_{24}H_{12}N_2Pt_2S_{20}$ (1359.8) Ber. C 21.20 H 0.89 N 2.06
Gef. C 21.62 H 0.84 N 1.82

1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyridindium-bis[bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat] (5g): Analog 5a ausgehend von MQ(BF₄)₂. Schwarzbraunes Pulver, 0,47 g (57%).

$C_{24}H_{14}N_2Ni_2S_{20}$ (1089.1) Ber. C 26.47 H 1.30 N 2.57
Gef. C 26.48 H 1.55 N 2.62

4,5-Dihydro-3a,5a-diazoniapyrendium-bis[bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat] (5h): Analog 5a, schwarzes Pulver, 0,51 g (61%).

$C_{26}H_{12}N_2Ni_2S_{20}$ (1111.1) Ber. C 28.11 H 1.09 N 2.52
Gef. C 28.64 H 1.05 N 2.79

1-Ethyl-1'-(propylsulfonato)-4,4'-bipyridindium-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat (5i): Analog 5a, braunes, wachsähnliches Pulver, 0,65 g (57%).

$C_{21}H_{19}N_2NiO_3S_{11}$ (758.8) Ber. C 33.24 H 2.52 N 3.69
Gef. C 33.34 H 2.74 N 3.36

1,1'-(1,4-Butandiyl)bis-4,4'-bipyridinium-bis[bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat] (5k): Analog 5a, graubraunes Pulver, 0,47 g (49%).

$C_{36}H_{24}N_4NiS_{20}$ (1271.3) Ber. C 34.01 H 1.90 N 4.40
Gef. C 33.70 H 1.95 N 3.96

1,1'-Dioctyl-4,4'-bipyridindium-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat (5*c): Zu einer Lösung von 0,47 g (0,50 mmol) (NBu₄)₂[Ni(dmit)₂] in 400 ml Aceton wird langsam eine Lösung von 0,27 g (0,50 mmol) OVB₂ in 200 ml Aceton/H₂O (3:1) getropft. Nach 2 d wird der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit 15 ml Aceton, anschließend mit 15 ml MeOH gewaschen und 24 h im Hochvak. getrocknet. Violette Kristalle, 0,40 g (96%).

$C_{32}H_{42}N_2NiS_{10}$ (635.7) Ber. C 46.08 H 5.08 N 3.36
Gef. C 47.06 H 5.43 N 3.12

1,1'-Dioctadecyl-4,4'-bipyridindium-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat (5*d): Analog 5*c, blauviolette Pulver, 0,43 g (77%).

$C_{52}H_{82}N_2NiS_{10}$ (635.7) Ber. C 56.04 H 7.42 N 2.51
Gef. C 56.31 H 7.65 N 2.28

6,7-Dihydrodipyrido[1,2-a:2',1'-c]pyrazindium-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)niccolat (5*f): Zur Lösung von 0,47 g (0,50 mmol) (NBu₄)₂[Ni(dmit)₂] in 400 ml Aceton wird langsam eine Lösung von 0,17 g (0,50 mmol) DQBr₂ in 100 ml Aceton/H₂O (2:1) getropft. Nach 2 d wird der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Aceton/H₂O anschließend zweimal mit je 10 ml Aceton gewaschen und 24 h im Hochvak. getrocknet. Violette Kristalle, 0,28 g (88%).

$C_{18}H_{12}N_2NiS_{10}$ (635.7) Ber. C 34.01 H 1.90 N 4.41
Gef. C 33.68 H 1.71 N 3.99

CAS-Registry-Nummern

1a: 119108-88-2 / 1f: 119108-89-3 / 2a: 119237-72-8 / 3a: 95786-93-9 / 3b: 119108-90-6 / 3c: 119108-91-7 / 3c': 119108-92-8 / 3c'': 119108-93-9 / 3d: 119108-94-0 / 3e: 119108-96-2 / 3f: 119108-97-3 / 4a: 119108-98-4 / 4*a: 95786-92-8 / 4*c: 119108-99-5 / 4*f: 119109-00-1 / 5a: 119109-01-2 / 5b: 119109-02-3 / 5c: 119109-03-4 / 5*c: 119109-04-5 / 5d: 119109-05-6 / 5*d: 119109-06-7 / 5e: 119109-07-8 / 5f: 119109-08-9 / 5*f: 119109-09-0 / 5'f: 119109-10-3 / 5''f: 119109-11-4 / 5g: 119109-12-5 / 5h: 119109-14-7 / 5i: 119109-16-9 / 5k: 119109-18-1 / MV²⁺: 4685-14-7 / MV⁺: 25239-55-8 / MV⁰: 25128-26-1 / OV²⁺: 66620-94-8 / OV⁺: 87922-26-7 / OV⁰: 87922-27-8 / EPSPBr: 119071-95-3 / StVBr₂: 90179-58-1 / [Ni(medt)₂]: 38951-94-9 / [Ni(medt)₂]⁻: 20004-27-7 / [Ni(medt)₂]²⁻: 21283-60-3 / [Ni(phdt)₂]: 28984-20-5 / [Ni(phdt)₂]⁻: 14879-11-9 / [Ni(phdt)₂]²⁻: 15683-67-7 / [Pt(phdt)₂]: 15607-55-3 / [Pt(phdt)₂]⁻: 30662-73-8 / [Pt(phdt)₂]²⁻: 21246-01-5 / [Ni(mnt)₂]: 19280-13-8 / [Ni(mnt)₂]⁻: 46761-25-5 / [Ni(mnt)₂]²⁻: 14876-79-0 / (NBu₄)₂[Ni(edt)₂]: 77172-25-9 / [Pd(phdt)₂]: 21954-15-4 / (NBu₄)₂[Ni(phdt)₂]: 71115-95-2 / NaBH₄: 16940-66-2 / (NBu₄)₂[Ni(mnt)₂]: 55401-12-2 / (NBu₄)₂[Ni(mnt)₂]⁻: 15711-16-7 / (NBu₄)₂[Ni(dmit)₂]: 68401-88-7 / (NBu₄)₂[Pd(dmit)₂]: 73712-40-0 / (NBu₄)₂[Pt(dmit)₂]: 73712-42-2 / (NBu₄)₂[Ni(dmit)₂]: 72688-88-1 / 1-Ethyl-4-(4-pyridyl)pyridiniumbromid: 39127-05-4 / 4,4'-Bipyridin: 553-26-4 / Bromethan: 74-83-9 / 1,3-Propansulton: 1120-71-4 / 1-Bromoctadecan: 112-89-0

¹⁾ III. Mitteilung: S. Lahner, Y. Wakatsuki, H. Kisch, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1011.

^{1a)} L. Alcácer, H. Novais in *Extended Linear Chain Compounds*, Bd. 3, S. 319, Plenum Press, New York, London 1983.

²⁾ S. Alvarez, R. Vicente, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6253.

³⁾ R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1985**, 131.

⁴⁾ P. Kuppasamy, P. T. Manoharan, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3053.

⁵⁾ B. L. Ramakrishna, P. T. Manoharan, *J. Phys. (Paris)* **C3 1983**, 1405.

⁶⁾ L. Valade, P. Cassoux, A. Gleizes, L. Interrante, *J. Phys. (Paris)* **C3 1983**, 1183.

⁷⁾ I. Johannsen, K. Bechgaard, *Synth. Met.* **15** (1986) 333.

⁸⁾ H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1985**, 535.

⁹⁾ W. B. Heuer, P. J. Squattrito, B. M. Hoffmann, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1982) 792.

¹⁰⁾ B. L. Ramakrishna, P. T. Manoharan, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2113.

¹¹⁾ M. M. Ahmad, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1065.

¹²⁾ P. Cassoux, L. Valade, M. Bousseau, J.-P. Legros, M. Garbauskas, L. V. Interrante, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **120** (1985) 377.

¹³⁾ L. Brossard, M. Ribault, L. Valade, P. Cassoux, *Physica B* **143** (1986) 378.

¹⁴⁾ L. Valade, M. Bousseau, P. Cassoux, *Nouv. J. Chim.* **9** (1985) 351.

¹⁵⁾ F. Kubel, J. Strähle, P. Cassoux, *J. Phys. (Paris)* **C3 1983**, 1265.

¹⁶⁾ G. C. Papavassiliou, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 825.

¹⁷⁾ G. C. Papavassiliou, A. M. Cotsilios, C. S. Jakobsen, *J. Mol. Struct.* **115** (1984) 41.

¹⁸⁾ G. C. Papavassiliou, *J. Phys. (Paris)* **C3 1983**, 1257.

¹⁹⁾ Y. Sakamoto, G.-E. Matsubayashi, T. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* **113** (1986) 137.

- ²⁰⁾ K. Yokoyama, G. Matsubayashi, T. Tanaka, *Polyhedron* **7** (1988) 379.
- ²¹⁾ A. E. Underhill, M. M. Ahmad, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **81** (1982) 223.
- ²²⁾ J. R. Cooper, M. Miljak, M. M. Ahmad, A. E. Underhill, *J. Phys. (Paris) C3* **1983**, 1391.
- ²³⁾ G. E. Holdcroft, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1731.
- ²⁴⁾ A. E. Underhill et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **120** (1985) 369.
- ²⁵⁾ A. E. Underhill, M. M. Ahmad, D. J. Turner, P. J. Clemenson, K. Carneiro, S. Youlquitan, K. Mortensen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **120** (1985) 369.
- ²⁶⁾ I. S. Jacobs, H. Hart, Jr., L. V. Interrante, J. Bray, J. S. Kaspar, D. Prober, W. Wolf, J. C. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3523.
- ²⁷⁾ L. Alcácer, A. H. Maki, *J. Phys. Chem.* **78** (1974) 215.
- ²⁸⁾ B. L. Ramakrishna, P. Kupuswamy, P. T. Manoharan, M. Hunziker, *J. Phys. (Paris) C3* **1983**, 1409.
- ²⁹⁾ E. M. Engler, V. Y. Lee, R. R. Schumaker, S. S. P. Parkin, R. L. Greene, J. C. Scott, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **107** (1984) 19.
- ³⁰⁾ F. Wudl, C. H. Ho, A. Nagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 923.
- ³¹⁾ J. S. Tonge, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2333.
- ³²⁾ A. Fernández, H. Kirsch, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3102.
- ³³⁾ A. Fernández, H. Görner, H. Kisch, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1936.
- ³⁴⁾ H. Kisch, A. Fernández, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Z. Naturforsch. Teil B*, **40** (1985) 292.
- ³⁵⁾ S. Matsuzaki, T. Moriyama, M. Onomichi, K. Toyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 369.
- ³⁶⁾ G. C. Papavassiliou, A. M. Cotsilios, C. S. Jacobsen, *J. Mol. Struct.* **115** (1984) 41.
- ³⁷⁾ J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* **10** (1968) 49.
- ³⁸⁾ S. Hünig, J. Groß, W. Schenk, *Liebigs Ann.* **1973**, 324.
- ³⁹⁾ R. Maidan, Z. Goren, J. Y. Becker, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6217.
- ⁴⁰⁾ M. M. Ahmad, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 165.
- ⁴¹⁾ L. V. Interrante, K. W. Browall, H. R. Hart, Jr., I. S. Jacobs, G. D. Watkins, S. H. Wee, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 889; J. S. Kasper, L. V. Interrante, C. A. Secauer, *ibid.* **99** (1977) 1359.
- ⁴²⁾ D. R. Rosseinsky, R. E. Malpas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 749.
- ⁴³⁾ L. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.* **22** (1985) 281.
- ⁴⁴⁾ S. Hünig, J. Groß, E. F. Lier, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 339.
- ⁴⁵⁾ J. E. Derry, T. A. Hamor, *Nature (London)* **221** (1969) 464; P. D. Sullivan, M. L. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1711; T. Sundaresan, S. C. Wallwork, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28** (1972) 3065.
- ⁴⁶⁾ G. Steimecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse, W. Dietzsch, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur* **12** (1982) 237.
- ⁴⁷⁾ W. Dümler, F. Nüßlein, H. Kisch, Manuskript in Vorbereitung.
- ⁴⁸⁾ P. Tundo, D. F. Kippenberger, M. Politi, P. Klahn, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5352.
- ⁴⁹⁾ M. I. Attalla, N. S. McAlpine, L. A. Summers, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 74.
- ⁵⁰⁾ R. F. Homer, T. E. Tomlinson, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2498.
- ⁵¹⁾ G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1483.
- ⁵²⁾ E. Hoyer, E. Dietzsch, H. Hennig, W. Schroth, *Chem. Ber.* **102** (1969) 603.
- ⁵³⁾ A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm, A. H. Maki, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 1227.
- ⁵⁴⁾ E. Billig, R. Williams, I. Bernal, J. H. Waters, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 663.
- ⁵⁵⁾ G. Steimecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur* **7** (1979) 49.
- ⁵⁶⁾ L. Groeneveld, B. Schuller, G. J. Krämer, J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **105** (1986) 507.
- ⁵⁷⁾ J. A. Barltrop, A. C. Jackson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 367.

[309/88]