

## 266. Charge-Transfer-Verbindungen mit Metallkomplexen. I. Bis(*o*-phenylenediamido)-Nickel-Komplexe als Donatoren

von Fridolin Bähler<sup>1)</sup> und Alexander von Zelewsky

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Freiburg, Péroles, CH-1700 Freiburg

Herrn Dr. G. Schetty zum 65. Geburtstag gewidmet

(5.X.77)

### Charge Transfer Compounds of Metal Complexes. I. Bis(*o*-phenylenediamido)-Nickel Complexes as Donors

#### Summary

The synthesis of monosubstituted bis(*o*-phenylenediamido)-nickel complexes  $\text{NiL}_2 = \text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH})_2\text{R})_2$  where  $\text{R} = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{sec-butyl}$ , and of the disubstituted complex  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH})_2(\text{CH}_3)_2)_2$  is described. Substitution has a strong influence on the polarographically investigated reduction/oxidation behaviour of the complexes. Reaction of the nickel complexes with strong electron acceptors A ( $\text{A} = \text{chloranil}, \text{tetracyanoethylene}, 2,3\text{-dichloro-5,6-dicyano-}p\text{-benzoquinone}, 7,7,8,8\text{-tetracyanoquinodimethane}$ ) yields solid compounds with a stoichiometric composition  $\text{NiL}_2 : \text{A} = 1:1$ . IR. and UV./VIS. spectroscopic data indicate an ionic ground state of the solids. Electrical conductivities of the solids are in the range  $4,3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  to  $5 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  at 298 K with activation energies of 0.33 eV to 1.68 eV.

In some cases solution equilibria in acetone or dichloromethane have also been investigated. The general scheme is:



The tight ion pair  $\text{NiL}_2^+ \text{A}^-$  gives no ESR.-signal. Low temperatures or addition of  $\text{R}_4\text{NClO}_4$  salts favour the formation of the ionic species.

**Einleitung.** - Seit einiger Zeit wird in zahlreichen Laboratorien intensiv nach neuen Substanzen gesucht, die sogenannte eindimensionale Festkörperstrukturen aufweisen (1-D-Substanzen). Unter 1-D-Substanzen werden im allgemeinen Verbindungen verstanden, in denen im kristallinen Zustand plättchenförmige Molekeln oder Ionen in Stapeln («stacks») angeordnet sind, wobei in den Stapeln stärkere zwischenmolekulare Wechselwirkungen auftreten als zwischen den Stapeln [1]. Die Haupttriebfeder für dieses Interesse ist die vom theoretischen

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation, Diss. Nr. 708, Universität Freiburg, Schweiz, 1973.

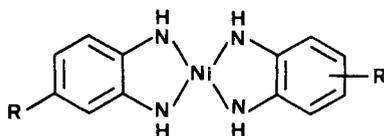
<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel.

Standpunkt aus weder bewiesene noch widerlegte Vermutung, dass in dieser Substanzklasse Hochtemperatur-Supraleiter auftreten können [2]. Die zahlreichsten 1-D-Substanzen sind bis heute in der Reihe der rein organischen Charge-Transfer-Komplexe hergestellt worden, während rein anorganische Komplexverbindungen in einzelnen Fällen, wie z. B.  $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot 3H_2O$  eingehend untersucht worden sind [3]. In einigen Fällen konnte auch gezeigt werden, dass Metallkomplexe in Charge-Transfer-Verbindungen als Donatoren oder als Akzeptoren fungieren und 1-D-Strukturen aufweisen können [4]. In der vorliegenden Mitteilung wird die Herstellung von Charge-Transfer-Verbindungen von organischen Akzeptoren mit dem Metallkomplex Bis(*o*-phenylendiamido)-Nickel (Nipda I) und einigen seiner Derivate beschrieben. Die isolierten mikrokristallinen Festkörper wurden mit Hilfe verschiedener Methoden charakterisiert. Soweit es die Löslichkeiten erlaubten, wurde das Verhalten gegenüber organischen Akzeptoren auch in Lösung untersucht.

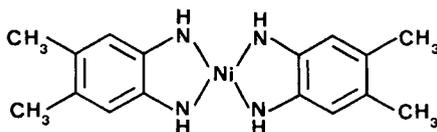
Der Komplex Nipda ist erstmals von *Feigl* hergestellt worden [5]. Über die genaue Stöchiometrie, sowie über den Oxydationszustand des Nickels herrschte lange Zeit Unklarheit bis *Balch & Holm* [6] die Struktur I sicherstellten.

Gleichzeitig wurde auch gezeigt, dass der Komplex in gewissen Lösungsmitteln in zwei Einelektronenschritten oxydiert, bzw. reduziert werden kann. Elektrochemisch sind somit total fünf Oxydationsstufen des Komplexes nachgewiesen worden. Die Zuordnung einer bestimmten Oxydationszahl für das Zentralmetall ist kaum sinnvoll, da die Redox-Prozesse die Elektronenverteilung im ganzen Komplex und nicht nur in der d-Schale des Metalls beeinflussen. Dieser Eigenschaft ist es zu verdanken, dass Nipda in einer ähnlichen Art und Weise Charge-Transfer-Komplexe zu bilden vermag, wie planare organische Molekeln mit ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystemen.

**Nickelkomplexe.** - Die Einführung von geeigneten Substituenten in die Phenylkerne sollte infolge der starken Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen einen Einfluss auf die Donatoreigenschaften der Bis(*o*-phenylendiamido)-Nickel-Molekel ausüben. An den folgenden Verbindungen wurde dieses Verhalten polarographisch und anhand der Bildung von CT-Komplexen untersucht:



- I R = H, Nipda.                      II R = Cl, Nichlorpda.  
 III R = OCH<sub>3</sub>, Nimepda.            IV R = *sec*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Nibupda



V Nidimpda

Der Nickelkomplex mit einem symmetrischen 4,5-Derivat des 1,2-Phenylendiamins besitzt eine eindeutige Konfiguration. Ein in 3-Stellung einfach substituiertes 1,6-Phenylendiamin kann hingegen einen *trans*- oder *cis*-Komplex bilden. Eine Trennung der möglicherweise auftretenden *cis/trans*-Gemische wurde aber wegen der Schwerlöslichkeit der Nickelkomplexe nicht versucht.

Nipda ergibt nach *Balch & Holm* [6] beim Polarographieren in Methylchlorid und Aceton zwei Einelektronenreduktions- und zwei Einelektronenoxydationswellen. In DMSO tritt hingegen nur eine Oxydationswelle auf, die vermutlich einem Zweielektronen-Oxydationsschritt entspricht. Aus Löslichkeitsgründen konnte in der vorliegenden Reihe von Niphenderivaten das polarographische Verhalten nur in DMSO untersucht werden. In Übereinstimmung mit [6] wird nebst den zwei Reduktionswellen nur eine Oxydationswelle festgestellt.

Aus der Lage der Halbwellenpotentiale der einzelnen Verbindungen ist ersichtlich, dass die in die Phenylkerne eingeführten Substituenten tatsächlich einen Einfluss auf die Elektronendonator und -akzeptoreigenschaften ausüben. In *Tabelle 1* sind die Halbwellenpotentiale für die Oxydation und für den ersten bzw. zweiten Reduktionsschritt angegeben.

In *Tabelle 2* sind die Lagen der Absorptionsmaxima und die molaren Extinktionen der einzelnen Nickelkomplexe, in Tetrahydrofuran- (THF) Lösung gemessen, aufgeführt. Der Substituenteneinfluss auf die Absorptionsspektren ist sehr gering. Alle Komplexe zeigen zwischen 12,0–13,5 kK eine auffallend starke Absorption, welche die charakteristische, tiefblaue Farbe der Lösungen bewirkt. Nimepda absorbiert zusätzlich bei 11,2 kK, was bei den andern Komplexen nicht der Fall ist.

Im Unterschied zu den Lösungsspektren, wo eine schmale Absorptionsbande zwischen 12,0–13,5 kK auftritt, absorbieren diese Substanzen in festem Zustand

Tabelle 1. Polarographische Halbwellenpotentiale (mV) der Nickelkomplexe

Komplex	Oxydation <sup>a)</sup>	1. Reduktionsschritt <sup>b)</sup>	2. Reduktionsschritt <sup>b)</sup>
Nipda	89	- 476	- 1155
Nichlorpda	197	- 360	- 1040
Nimepda	- 70	- 600	- 1165
Nibupda	19	- 550	- 1200
Nidimpda	5	- 630	- 1220

a) 2e-Oxydation. Rotierende Pt-Elektrode, ges. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Referenz.

b) Tropfende Hg-Elektrode, Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Referenz.

Tabelle 2. Elektronenspektren der Nickelkomplexe gemessen in THF als 1 · 10<sup>-4</sup>M Lösung, bei 25°

Nipda		Nidimpda		Nibupda		Nimepda		Nichlorpda	
kK	ε max	kK	ε max	kK	ε max	kK	ε max	kK	ε max
						11,2	11000		
12,78	57000	12,50	55100	12,61	65500	12,62	44800	12,56	63500
15,4	6750	15,0	6000	15,3	6500	15,5	4250	15,3	6500
19,4	1550	19,1	1750	19,2	1825	19,0	1825	19,2	1675
23,9	1250	24,0	1240	23,9	1300	24,0	1075	23,7	1250
25,0	1200	25,2	1250	25,0	1300			25,0	1250
29,6	4150	29,0	3400	29,7	4350	27,8	3375	30,0	4250

zwischen 9-19 kK, wobei in allen Verbindungen mindestens drei sich überlagernde Banden beobachtet werden. Diese starke Veränderung der Absorptionsspektren in festem Zustand gegenüber den Lösungen deutet auf verhältnismässig starke intermolekulare Wechselwirkungen im Gitter hin.

**Reaktionen der Nickelkomplexe mit organischen Akzeptoren.** - Mischt man die Lösung eines geeigneten Akzeptors mit der Lösung eines der vorgenannten Nickelkomplexe in demselben Lösungsmittel, so findet sofort ein Farbumschlag statt. Die charakteristische blaue Farbe des Nickelkomplexes verschwindet. In manchen Fällen tritt auch in verdünnten Lösungen ein Niederschlag auf.

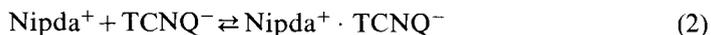
Im folgenden wird das Verhalten einiger Donator/Akzeptor-Paare beschrieben, wobei für die Auswahl das Löslichkeitsverhalten sowie die Stabilität der Akzeptoren in den verschiedenen Lösungsmitteln ausschlaggebend war. Folgende Akzeptoren wurden verwendet: *p*-Chloranil; Tetracyanoäthylen (TCNE); 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinon (DDQ); 7,7,8,8,-Tetracyanochinodimethan (TCNQ).

*Nipda · Chloranil in Aceton.* Beim Mischen äquimolarer Nipda- und Chloranillösungen fällt sofort quantitativ Nipda · Chloranil aus. Der gebildete Komplex ist ausserordentlich schwerlöslich, und es kann kein Absorptionsspektrum in Lösung erhalten werden. Verwendet man einen Überschuss von Nipda, so kann die Konzentration des in Lösung verbleibenden Nickelkomplexes mit Hilfe der Absorption bei 12,8 kK gemessen werden. Innerhalb der Fehlergrenze der Messung ergibt sich immer eine quantitative Fällung in Form eines (1:1)-Komplexes.

*Nipda · TCNQ in Aceton.* Mischungen von Nipda- und TCNQ-Lösungen bleiben im untersuchten Konzentrationsbereich ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$  M) homogen und können deshalb spektrophotometrisch untersucht werden. Die Absorptionsspektren der Mischungen können unter der Annahme der Reaktion (1) interpretiert werden.



Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 25° *ca.*  $10^5$ . Die Absorptionsspektren dieser Lösungen sind stark temperaturabhängig (*Fig. 1*). Das Gleichgewicht verschiebt sich bei abnehmender Temperatur zugunsten der Ionen. Ebenso wird das Gleichgewicht durch Zugabe eines Inertsalzes (z.B. Tetraäthylammoniumperchlorat = TEAP) nach rechts verschoben. In einer  $10^{-2}$  M-Lösung von TEAP können praktisch nur noch die ionischen Spezies beobachtet werden. Aufgrund der vorliegenden Daten kann kein Aufschluss über eine eventuelle Ionenpaarbildung entsprechend (2) erhalten werden, insbesondere kann im ganzen untersuchten Spektralbereich keine Absorptionsbande einem CT-Übergang im Ionenpaar zugeordnet werden.



*Nibupda · TCNE in Dichlormethan.* Mischungen von Lösungen von Nibupda und TCNE können in einem vergleichsweise grossen Konzentrationsbereich untersucht werden, da kein sehr schwerlöslicher Komplex auftritt. In *Figur 2* sind drei Spektren ausgewählter Lösungen abgebildet. Die im (1:1)-Gemisch neu auftretende Absorptionsbande bei 10,4 kK kann dem Kation Nibupda<sup>+</sup> zugeschrieben

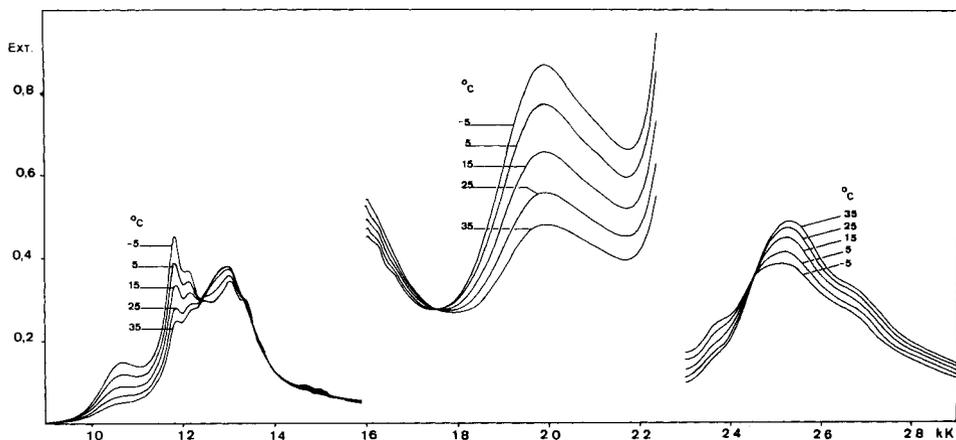


Fig. 1. VIS.-Spektren einer Lösung von Nipda/TCNQ in Aceton.  $[Nipda]=[TCNQ]=5 \cdot 10^{-5}M$ . Schichtdicke: 0,2 cm (9-16 kK und 23-29 kK); 2,0 cm (16-23 kK), 25°.

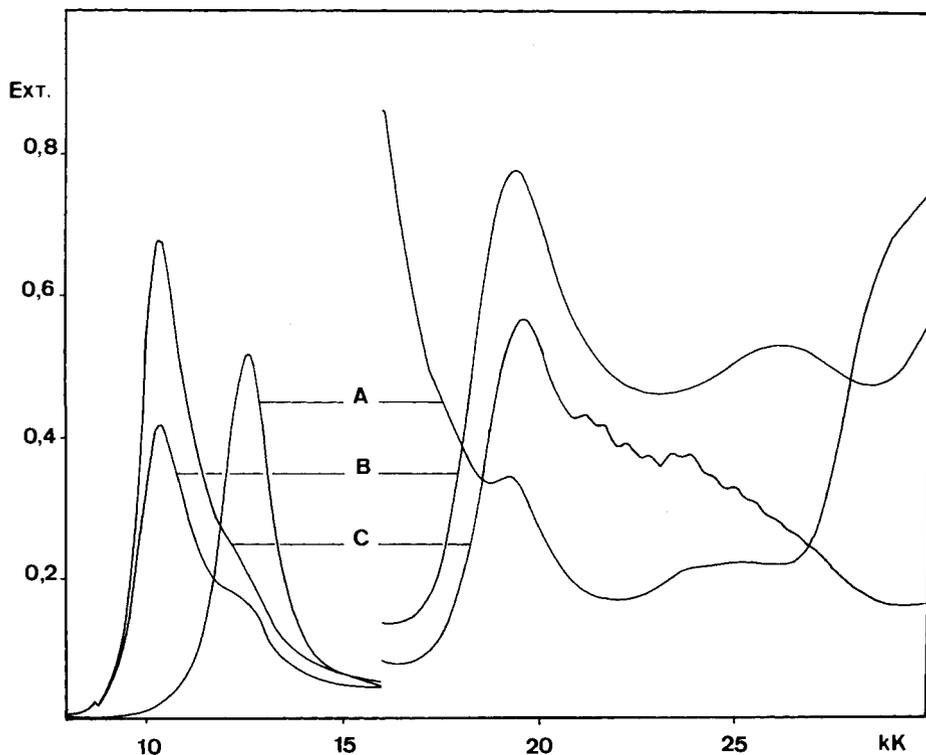


Fig. 2. VIS.-Spektren bei 25° in  $CH_2Cl_2$ . A: Nibupda ( $1.0 \cdot 10^{-4}M$ ),  $\epsilon(12,7 \text{ kK})=52000$ ,  $\epsilon(19,5 \text{ kK})=1700$ . B: Nibupda/TCNE (beide  $5 \cdot 10^{-5}M$ ),  $\epsilon(10,3 \text{ kK})=16800$ ,  $\epsilon(19,5 \text{ kK})=7700$ ,  $\epsilon(26 \text{ kK})=5300$ . C: Gleiche Lösung wie B, aber zusätzlich  $5 \cdot 10^{-3}$  Tetraäthylammoniumperchlorat.  $\epsilon(10,3 \text{ kK})=27200$ ,  $\epsilon(19,5 \text{ kK})=1400$ .

werden. Hingegen ist das charakteristische, eine Schwingungsfeinstruktur aufweisende Spektrum von TCNE<sup>-</sup> zwischen 21 und 28 kK (siehe Kurve B) nicht aufgelöst. Ebenso ergeben diese Lösungen kein ESR.-Spektrum. Die Lösungen enthalten also kein freies TCNE<sup>-</sup>. Eine breite strukturlose Bande bei 26 kK weist auf das Assoziat Nibupda<sup>+</sup> · TCNE<sup>-</sup> hin. Diese Beobachtungen sind alle in Übereinstimmung mit der Annahme von Ionenpaaren bzw. CT-Komplexen mit ionischem Grundzustand.

Gibt man zu einer (1:1)-Mischung von Nibupda und TCNE ( $5 \cdot 10^{-5} M$ ) einen 100fachen Überschuss von TEAP, so beobachtet man eine Intensitätszunahme der dem Nibupda<sup>+</sup> zugeordneten Bande und gleichzeitig das Auftreten des TCNE<sup>-</sup>-Spektrums (Kurve C). Im ESR.-Spektrum dieser Lösung wird ein vollständig aufgelöstes Signal vom TCNE<sup>-</sup> beobachtet [7]. TEAP bewirkt also die Dissoziation des Ionenpaares, wahrscheinlich durch Ionenpaarbildung mit den Ionen des Inertsalzes.

Sehr ähnlich wie Nibupda · TCNE verhält sich auch Nibupda · Chloranil in Methylenchlorid.

**Eigenschaften der isolierten Festkörper.** - Mehrere Donator/Akzeptor-Paare ergaben isolierbare Festkörper, die alle innerhalb der Fehlergrenzen der analytischen Methoden eine (1:1)-Zusammensetzung aufweisen (siehe exper. Teil).

Tabelle 3. IR.-Spektren, Absorptionsmaxima in  $cm^{-1} \pm 10 cm^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_1$ - $\tilde{\nu}_8$  gemessen in KBr,  $\tilde{\nu}_9$ - $\tilde{\nu}_{13}$  gemessen in Nujol

	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_4$	$\tilde{\nu}_5$	$\tilde{\nu}_6$	$\tilde{\nu}_7$	$\tilde{\nu}_8$	$\tilde{\nu}_9$	$\tilde{\nu}_{10}$	$\tilde{\nu}_{11}$	$\tilde{\nu}_{12}$	$\tilde{\nu}_{13}$
	3 Banden												
Nipda	3307										475		455
Nidimpda	3312										472		454
Nibupda	3312										468		454
Nimepda	3310										472		448
Nichlorpda	3310										471		450
Nipdajodid	3200								536				464
Nidimpdajodid	3200								536				470
Nipda · Chloranil	3200				1620		1145	1020	536	494			468
Nidimpda · Chloranil	3200				1620		1145	980	540	496			470
Nibupda · Chloranil	3200				1600		1145	1000		494			472
Nimepda · Chloranil	3200				1600		1145	985	518	486			470
Nichlorpda · Chloranil	3170				1580		1140/50	980	552	494			468
Natriumchloranil					1630		1160	1005		498			470
Chloranil				1680/90									
Nipda · TCNQ	3270		2198-2153			1500			534				464
Nidimpda · TCNQ	3250		2180-2150			1500							
Nibupda · TCNQ	3250		2180-2150			1500							
Nimepda · TCNQ	3250		2180-2150			1500							
KTCNQ			2198-2164			1500							
TCNQ		2220				1540							

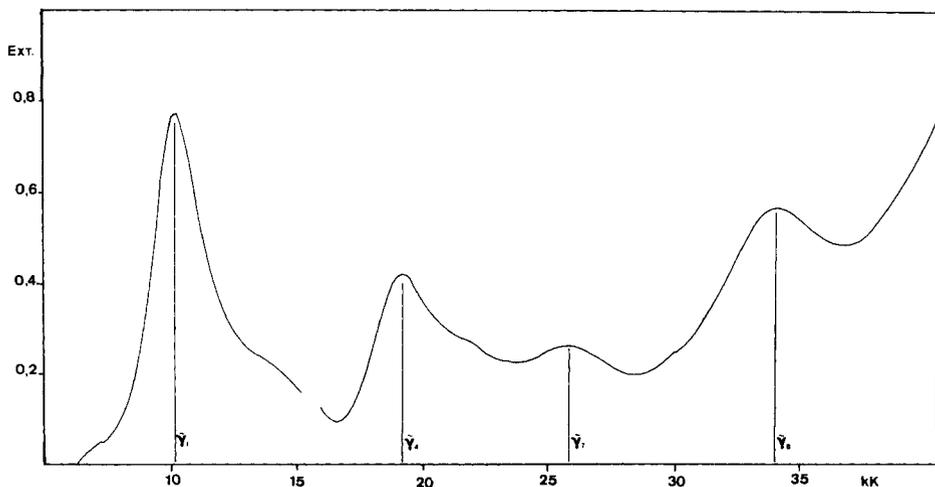
Die TCNQ-Komplexe ergaben zwischen 250-600  $cm^{-1}$  in Nujol keine gut aufgelösten Spektren.

Auch mit den besser löslichen Derivaten des Nibupda blieben Versuche zur Herstellung grösserer Kristalle erfolglos.

*Tabelle 3* gibt einen Überblick über die IR.-Spektren der festen Verbindungen sowie einiger Vergleichssubstanzen. Man sieht, dass bei den Chloranil- und TCNQ-Verbindungen eindeutig Absorptionen von Chloranil<sup>-</sup> und TCNQ<sup>-</sup> auftreten. Die starke Absorption der (C=O)-Streckschwingung  $\nu_4$  des Chloranils fehlt. Die im TCNQ auftretende (C≡N)-Streckschwingung  $\nu_2$  erscheint in den CT-Komplexen und im KTCNQ als eine in drei bis vier Banden aufgespaltene Absorption bei 2150–2200 cm<sup>-1</sup>. Bemerkenswert ist, dass die Linienform und die Aufspaltung in allen TCNQ-Komplexen im wesentlichen identisch mit dem Spektrum des KTCNQ ist. Von den (1:1)-Alkalisalzen des TCNQ ist bekannt, dass im Festkörper «stacks» von TCNQ<sup>-</sup>-Ionen vorliegen [8]. In diesen «stacks» ist die Symmetrie eines TCNQ<sup>-</sup>-Ions soweit erniedrigt, dass eine Aufspaltung der CN-Frequenz zu erwarten ist.

Wie bei den IR.-Spektren sind die charakteristischen Absorptionen der Donator- und Akzeptorkomponente in den Elektronenspektren verschwunden, dafür treten die Absorptionen der gebildeten Kationen und Anionen neben neuen Absorptionen auf. Wie bei den reinen Nickelkomplexen konnten auch für die CT-Komplexe gut aufgelöste Spektren in transparenten KBr-Pillen erhalten werden. Als ein Beispiel ist das Absorptionsspektrum von festem Nibupda · Chloranil in *Figur 3* abgebildet. In *Tabelle 4* sind die wesentlichsten Absorptionsbanden der Festkörper aufgeführt. Die bei allen Nickelkomplexen im Festkörper vorhandene Gruppe von Absorptionsbanden bei 9–19 kK fehlt bei den CT-Komplexen. In diesen treten zwei relativ schmale Absorptionsbanden  $\nu_1$  und  $\nu_4$  auf.

Bei 16,4 kK ( $\nu_3$ ) absorbiert festes KTCNQ. In gewissen TCNQ-Komplexen tritt diese Absorption ebenfalls, teilweise lageverschoben, wieder auf, hingegen findet man  $\nu_5$  und  $\nu_6$  des neutralen TCNQ nicht mehr.



*Fig. 3.* UV./VIS.-Spektrum von Nibupda · Chloranil in KBr

Diese Befunde sind in völliger Übereinstimmung mit der bereits aufgrund der IR.-Spektren vorgeschlagenen ionischen Struktur der Festkörper.

Die Festkörper geben allerdings alle nur sehr schwache ESR.-Spektren, wobei jeweils eine einzelne Bande bei  $g \approx 2$  festgestellt werden konnte. Die Spin-Konzentrationen liegen durchwegs unter 1%. Es ist bekannt, dass derartige Ionenradikalsalze oft keine intensiven ESR.-Spektren ergeben [9], da Spin-Korrelationen zu einer

Tabelle 4. Elektronenspektren, fester Verbindungen in transparenten KBr-Pillen  
(Absorptionsmaxima in kK,  $\pm 0,5$  ( $\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_8$ ))

	$\bar{\nu}_1$	$\bar{\nu}_2$	$\bar{\nu}_3$	$\bar{\nu}_4$	$\bar{\nu}_5$	$\bar{\nu}_6$	$\bar{\nu}_7$	$\bar{\nu}_8$
Nipdajodid	9,5			19,7			26,0	
Nidimpdajodid	9,9			19,2			26,0	
Nipda · Chloranil	10,3			19,0			25,3	34,3
Nidimpda · Chloranil	9,9			19,0			25,5	34,8
Nibupda · Chloranil	10,2			19,2			25,8	34,0
Nimepda · Chloranil	9,8			19,2			25,5	35,5
Nichlorpda · Chloranil	10,3			18,9			25,9	34,6
Natriumchloranil		11,3					26,3	34,0
Chloranil								33-36
Nipda · TCNQ	10,2		16,2	19,6			27,3	
Nidimpda · TCNQ	10,0		14,6	19,5			26,8	
Nibupda · TCNQ	10,2			20,8				
Nimepda · TCNQ	9,8		16,3	20,2			27,5	
KTCNQ			16,4				26,0	
TCNQ					22,9	24,8		
Nibupda · DDQ	10,2			19,2			25,5	
Nibupda · TCNE	10,2			19,3			25,0	

Tabelle 5. Spezifische Widerstände und Aktivierungsenergien<sup>a)</sup>

	$\rho^b)$	$E_a^c)$		$\rho^b)$	$E_a^c)$
Nipda	$1,42 \cdot 10^9$	$1,04 \pm 0,06$	Nipda · TCNQ	$1,25 \cdot 10^6$	$0,65 \pm 0,03$
Nidimpda	$4,24 \cdot 10^8$	$1,08 \pm 0,05$	Nidimpda · TCNQ	$3,04 \cdot 10^7$	$0,79 \pm 0,04$
Nibupda	$1,71 \cdot 10^9$	$0,92 \pm 0,08$	Nibupda · TCNQ	$1,05 \cdot 10^9$	$0,86 \pm 0,03$
Nimepda	$5,72 \cdot 10^6$	$0,79 \pm 0,08$	Nimepda · TCNQ	$1,35 \cdot 10^5$	$0,66 \pm 0,03$
Nichlorpda	$9,38 \cdot 10^8$	$0,92 \pm 0,04$	Nibupda · DDQ	$1,84 \cdot 10^{11}$	$1,68 \pm 0,10$
Nipdajodid	$5,90 \cdot 10^6$	$0,87 \pm 0,04$	Nibupda · TCNE	$7,01 \cdot 10^9$	$1,56 \pm 0,08$
Nidimpdajodid	$9,37 \cdot 10^7$	$0,97 \pm 0,04$			
Nimepdajodid	$3,31 \cdot 10^5$	$0,62 \pm 0,03$			
Nipda · Chloranil	$1,47 \cdot 10^5$	$0,50 \pm 0,05$			
Nibupda · Chloranil	$7,35 \cdot 10^6$	$0,51 \pm 0,04$			
Nimepda · Chloranil	$1,05 \cdot 10^4$	$0,46 \pm 0,02$			
Nichlorpda · Chloranil	$2,30 \cdot 10^2$	$0,33 \pm 0,02$			

a) Durch lineare Regression ( $2,30 \cdot \log \sigma = 2,30 \cdot \log \sigma_\infty + E_a/2kT$ ) im Temperaturbereich von 123 bis 333 K berechnet.

b) Spezifischer Widerstand in  $\Omega \text{ cm} \pm 15\%$ , bei 25°.

c) Aktivierungsenergie in eV.

so starken Verbreiterung der Absorptionsbanden führen, dass diese nicht mehr sichtbar sind. Möglicherweise rührt das schwache Signal bei  $g \approx 2$  von einer Verunreinigung her.

**Elektrische Leitfähigkeiten.** - Feste CT-Komplexe sind häufig elektrische Halbleiter [10]. Unsere Messungen mussten an kompaktierten Pulvern durchgeführt werden, da keine genügend grosse Einkristalle erhalten worden waren. Die erhaltenen Werte des spezifischen Widerstandes bei 25° und die Aktivierungsenergien sind in *Tabelle 5* aufgeführt.

Bereits die reinen Nickelkomplexe sind Halbleiter mit Aktivierungsenergien in der Grössenordnung von 1 eV. Obwohl verschiedene Messproben gut reproduzierbare Resultate ergeben, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob es sich bei diesen Substanzen um Eigenhalbleiter handelt.

Die CT-Komplexe und die Jodide weisen im allgemeinen einen um mehrere Zehnerpotenzen kleineren spezifischen Widerstand als die Metallkomplexe auf. Im Falle der gut leitenden Verbindung wie z. B. Nichlorpda · Chloranil ist eine Fremdleitung äusserst unwahrscheinlich, da die Leitfähigkeit sehr gut reproduzierbar und unabhängig von der Herstellungsart des Komplexes ist. Leider ist ohne Kenntnis der Strukturen dieser Festkörper eine weitere Deutung der Leitfähigkeitsdaten kaum möglich. Es ist aber bemerkenswert, dass z. B. in der Reihe der Chloranil-Komplexe die Leitfähigkeit stark vom Donator abhängig ist. Im allgemeinen scheinen die Nibupda-Komplexe die geringsten Leitfähigkeiten aufzuweisen, was wahrscheinlich auf die grosse Platzbeanspruchung dieser Molekel im Gitter zurückzuführen ist.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* IR.-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer IR.-Spektrometer Modell 257 in KBr, zwischen 250–600  $\text{cm}^{-1}$  in Nujol gemessen. - UV./VIS.-Spektren wurden auf einem Zeiss DMR 21 Zweistrahlgerät aufgenommen; Festkörper in KBr-Presslingen. - ESR.-Spektren wurden auf einem Varian E9-Gerät im X-Band gemessen. - *Polarographische Messungen* wurden auf einem Tacussell-Polarographen an  $2.5 \cdot 10^{-4}$  M Lösungen in DMSO mit  $\text{NaClO}_4$  als Leitelektrolyt ( $2.0 \cdot 10^{-2}$  M) ausgeführt, *Reduktion* mittels tropfender Hg-Elektrode (Referenzelektrode:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ), *Oxydation* mittels rotierender Pt-Elektrode (Referenz: ges.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). - *Elementaranalysen.* K. Auer, Ciba-Geigy AG, Basel. - *Leitfähigkeitsmessungen.* Ungefähr 40 mg der zu messenden Substanz wurden in einem Achatmörser pulverisiert und - zur Entfernung von noch eventuell anhaftender Feuchtigkeit - einige Std. bei 70° im Vakuumexsikkator getrocknet. Anschliessend wurde eine Pille mit einem Durchmesser von 5 mm gepresst und  $\frac{1}{2}$  Std. einem Druck von ca. 10 kBar ausgesetzt. Die so erhaltenen Pillen hatten metallisch glänzende Oberflächen. Die Dicke wurde mit einer Mikrometerschraube bestimmt und anschliessend beide Kreisflächen vollständig mit Leitsilber kontaktiert. Die Pille wurde in einem Teflonhalter in einen Thermostaten (Varian, Q-Band variable temperatur accessory) gebracht. Während der Messung befand sich der Teflonhalter mit der Pille in einem thermostatisierten (ca.  $\pm 2^\circ$ ), trockenen  $\text{N}_2$ -Strom. Die Widerstandsmessung erfolgte mit einem Keithley Elektrometer, Modell 610 C. Abkürzungen: RV. = Rotationsverdampfer, RT. = Raumtemperatur.

**1. Nickelkomplexe.** - 1.1. *Bis(o-phenyldiamido)-Nickel* (Nipda I). 10,8 g (0,1 mol) o-Phenyldiamin in 60 ml Aceton wurden zu einer Lösung von 15,45 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (0,065 mol) und 70 ml konz. Ammoniak in 600 ml Wasser bei RT. getropft und das Gemisch in einem offenen Becher während

24 Std. bei RT. gerührt. Das tiefblaue Produkt wurde abfiltriert, nacheinander mit 200 ml Wasser und mit 100 ml Aceton gewaschen. Nach 12stdg. Trocknen bei 90°/14 Torr wurden 5,4 g Rohprodukt erhalten, die in einer Soxhletapparatur während 12 Std. mit Äther gewaschen und anschliessend während ca. 2 Wochen mit Aceton extrahiert wurden. Nach Trocknung bei 90°/14 Torr 2,37 g (17,5%) grün-schimmernde Blättchen, kein Smp., Zers. ab 250°. Löslichkeiten: ca. 10<sup>-3</sup>M (25°) in DMF, DMSO, THF; 1,3 · 10<sup>-4</sup>M (25°) in Aceton.

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> Ni	Ber. C 53,19	H 4,46	N 20,68	Ni 21,67
(270,97)	Gef. „ 52,99	„ 4,27	„ 20,60	„ 21,43

1.2. *Bis(4,5-dimethyl-1,2-phenylendiamido)-Nickel* (Nidimpda V). 6,8 g (0,05 mol) 4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin in 350 ml Äthanol/Aceton 6:1 wurden innerhalb 10 Min. zu einer Lösung von 7,7 g NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (0,032 mol) und 60 ml konz. Ammoniak in 500 ml Wasser bei RT. getropft und das Gemisch 24 Std. in offenem Becher bei RT. gerührt. Das blaue Produkt wurde abfiltriert, nacheinander mit 200 ml Wasser und mit 200 ml Aceton gewaschen; bei 14 Torr und 90° getrocknet (6,0 g Rohprodukt), während ca. 2 Wochen im Soxhlet mit *peroxidfreiem* THF extrahiert und bei 90°/14 Torr getrocknet: 2,5 g (30,6%) blauschwarze Blättchen, kein Smp., Zers. ab 250°. Löslichkeiten: ca. 10<sup>-3</sup>M (25°) in DMF, DMSO und THF (65°), ca. 10<sup>-4</sup>M (25°) in Aceton.

C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Ni	Ber. C 58,76	H 6,16	N 17,13	Ni 17,95
(327,07)	Gef. „ 58,90	„ 6,20	„ 17,30	„ 17,60

1.3. *Bis[p-(sec-butyl)-o-phenylendiamido]-Nickel* (Nibupda IV).

1.3.1. *Nitrierung von sec-Butyl-benzol* [11]. Zu 150 ml (0,97 mol) *sec*-Butyl-benzol wurden innerhalb 2½ Std., bei 10–15°, eine Mischung von 83 ml konz. Salpetersäure und 104 ml konz. Schwefelsäure getropft, das Gemisch 2 weitere Std. bei 0–5° gerührt, auf Eis gegossen und nach Zugabe von 350 ml Äther 5 Min. gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 2proz. NaOH-Lösung neutral gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im RV. eingedampft. Der gelbe, flüssige Rückstand wurde i.V. fraktioniert destilliert; Hauptfraktion bei 130–140°/15 Torr ist *p*-Nitro-(*sec*-butyl)-benzol (126 g (72,6%).

1.3.2. *Reduktion von p-Nitro-(sec-butyl)-benzol nach Béchamp*. Die Suspension von 112 g (2 mol) Eisenpulver in 70 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure wurde 10 Min. bei 90–100° stark gerührt. Nach Abkühlung auf 80° wurden 107,5 g (0,6 mol) *p*-Nitro-*sec*-butylbenzol bei 80–90° innerhalb 2 Std. zugegetropft, dann 3 ml konz. Salzsäure hinzugefügt, hierauf langsam Äthanol hinzugetropft bis die Rückflusstemperatur auf 88° abgesunken war und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf 80° wurde vorsichtig verd. Natronlauge bis pH ~ 10 hinzugefügt und hierauf wasserdampfdestilliert. Das Destillat wurde mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft; der gelbbraune, flüssige Rückstand wurde i.V. destilliert: Hauptfraktion ist *p*-(*sec*-Butyl)-anilin, Sdp. 113°/15 Torr (83 g (92,8%).

1.3.3. *Acetylieren von p-(sec-Butyl)-anilin*. 80 g (0,537 mol) *p*-(*sec*-Butyl)-anilin wurden vorsichtig zu 240 ml Essigsäureanhydrid gegossen, 20 Min. unter Rückfluss gerührt, hernach auf 20° abkühlen gelassen, mit 2 l Wasser verdünnt und solange unter Rückfluss gerührt, bis sich alles überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt hatte. Nach Abkühlung auf 0–5° wurde das weissrosa, kristalline Produkt abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen, aus Äthanol/Wasser umkristallisiert und bei 80°/14 Torr getrocknet: 91 g (89%) weisse Blättchen, Smp. 121–123°.

C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO (191,27)	Ber. C 75,36	H 8,96	N 7,32	Gef. C 75,47	H 9,09	N 7,30
---	--------------	--------	--------	--------------	--------	--------

1.3.4. *Nitrierung von p-(sec-Butyl)-acetanilid*. 13,4 g (0,07 mol) *p*-(*sec*-Butyl)-acetanilid wurden bei 10–20° in eine Mischung von 90 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Schwefelsäure eintragen, über Nacht bei RT. gerührt, auf Eis gegossen und ausgeäthert. Die Ätherphase wurde mit verd. NaOH-Lösung, welche mit NaCl gesättigt wurde, neutral gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in 250 ml *m*-Xylol heiss gelöst und das beim Abkühlen ausgefallene, nicht identifizierte Nebenprodukt (Smp. 209–211°) abfiltriert. Das Filtrat wurde i.RV. eingedampft. *o*-Nitro-*p*-(*sec*-butyl)-acetanilid blieb als gelborange, viskose Flüssigkeit (12 g, 72,6%) zurück, die ohne weitere Reinigung weiterverwendet wurde.

1.3.5. *Herstellung von p-(sec-Butyl)-o-phenylendiamin*. Das Gemisch von 12 g (~0,05 mol) *o*-Nitro-*p*-(*sec*-butyl)-acetanilid mit einer Lösung von 50 g SnCl<sub>2</sub> in 100 ml konz. Salzsäure wurde 45 Min. unter Rückfluss gerührt, nach Abkühlung auf 20° mit 10proz. NaOH-Lösung auf pH 4–5 gestellt, die

milchige Suspension filtriert und der Rückstand mit 700 ml Wasser gewaschen. Filtrat und Washwasser wurden mit verd. NaOH-Lösung schwach alkalisch gestellt, mit NaCl gesättigt, ausgeäthert und die Ätherphase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft. Der braune, flüssige Rückstand (8 g *p*-(sec-Butyl)-*o*-phenylendiamin) wurde direkt verwendet.

1.3.6. *Herstellung von Bis*[*p*-(sec-butyl)-*o*-phenylendiamido]-Nickel. 8 g (~0,049 mol) rohes *p*-(sec-Butyl)-*o*-phenylendiamin wurde in 50 ml Aceton gelöst, innerhalb 15 Min. bei RT. zu einer Lösung von 8,5 g (0,036 mol) NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 60 ml konz. Ammoniak getropft und 24 Std. im offenen Becher bei RT. gerührt. Das blaue Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bei 80°/14 Torr getrocknet (7 g Rohprodukt) und im Soxhlet während einigen Tagen mit Petroläther extrahiert. Es kristallisiert in dünnen, blauen Fäden, die bei 80°/14 Torr getrocknet wurden: 3,0 g (30,8% bezogen auf eingesetztes *o*-Nitro-*p*-(sec-butyl)-acetanilid), Smp. 219-220°; löslich u.a. in DMSO, DMF, THF, Acetonitril, Aceton, Diäthyläther, Benzol, Toluol, Xylol.

C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> Ni	Ber. C 62,69	H 7,37	N 14,62	Ni 15,32
(383,18)	Gef. „ 62,65	„ 7,34	„ 14,74	„ 15,18

#### 1.4. *Bis*(*p*-methoxy-*o*-phenylendiamido)-Nickel (Nimepda III).

1.4.1. *p*-Methoxy-*o*-phenylendiamin. 16,8 g (0,1 mol) 2-Nitro-4-methoxyanilin wurden innerhalb 10 Min. in eine Lösung von 88 g SnCl<sub>2</sub> in 170 ml konz. Salzsäure ohne Kühlung eingetragen und das Gemisch 1½ Std. bei 40-50° gerührt. Nach Einstellung des pH auf 4-5 bei 20° mit 15proz. NaOH-Lösung wurde der Rückstand abfiltriert und mit 300 ml Wasser gewaschen. Filtrat und Washwasser wurden mit verd. NaOH-Lösung neutralisiert, mit NaCl gesättigt, ausgeäthert, die Ätherphase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft; der braune, flüssige Rückstand (*p*-Methoxy-*o*-phenylendiamin) wird direkt weiterverarbeitet.

1.4.2. *Bis*[*p*-methoxy-*o*-phenylendiamido]-Nickel. Die Lösung des obigen Rückstandes in 100 ml Aceton wurde innerhalb 15 Min. bei RT. zu einer Lösung von 15,4 g NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (0,065 mol) in 900 ml konz. Ammoniak-Lösung/Wasser 1:8 getropft und 10 Std. bei RT. in offenem Becher gerührt. Der blaue Niederschlag wurde abfiltriert, nacheinander mit 300 ml Wasser und 100 ml Aceton gewaschen und bei 80°/14 Torr getrocknet: 7 g Rohprodukt, das im Soxhlet während einigen Tagen mit peroxidfreiem THF extrahiert wurde; getrocknet bei 80°/14 Torr. 3,0 g blaues Produkt (18,1% bezogen auf eingesetztes *o*-Nitro-*p*-methoxyanilin); kein Smp., Zers. ab 250°. Löslichkeit: ca. 10<sup>-3</sup>M (25°) in DMSO, DMF, THF (65°); ca. 10<sup>-5</sup>M (25°).

C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>2</sub>	Ber. C 50,80	H 4,87	N 16,93	Ni 17,73
(331,02)	Gef. „ 50,56	„ 4,78	„ 16,78	„ 17,48

#### 1.5. *Bis*(*p*-chlor-*o*-phenylendiamido)-Nickel (Nichlorpda II).

1.5.1. *p*-Chlor-*o*-phenylendiamin. 17,25 g (0,1 mol) *p*-Chlor-*o*-nitroanilin wurden innerhalb 10 Min. in eine Lösung von 88 g SnCl<sub>2</sub> in 170 ml konz. Salzsäure eingetragen und das Gemisch 1½ Std. bei 40-50° gerührt. Nach Abkühlung auf 0-5° wurde der Niederschlag abfiltriert, sofort - ohne zu waschen - in 200 ml Wasser aufgeschlämmt, das pH mit verd. NaOH-Lösung auf 4-5 gestellt, das Ungelöste abfiltriert und mit 400 ml Wasser gewaschen. Filtrat und Washwasser wurden neutralisiert und ausgeäthert, die Ätherphase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i.RV. eingedampft. Der feste Rückstand wurde aus *m*-Xylol umkristallisiert: 11,1 g (74,5%) *p*-Chlor-*o*-phenylendiamin, Smp. 72-73°.

1.5.2. *Bis*(*p*-chlor-*o*-phenylendiamido)-Nickel. Zu einer Lösung von 11,1 g (0,078 mol) *p*-Chlor-*o*-phenylendiamin in 80 ml Aceton wurde bei RT. innerhalb 15 Min. eine Lösung von 12,0 g (0,05 mol) NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 80 ml konz. Ammoniak in 600 ml Wasser getropft. Nach 24 Std. Rühren bei RT. in offenem Becher wurde das blaue Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 90°/14 Torr getrocknet (2,6 g Rohprodukt) und im Soxhlet während einigen Tagen mit Aceton extrahiert. Das blaue Produkt (1,3 g (9,8%)) zersetzt sich ohne zu schmelzen bei ca. 270°. Löslichkeit: 10<sup>-3</sup>M (25°) in DMSO, DMF, THF; 2 · 10<sup>-4</sup>M (25°) in Aceton.

C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni	Ber. C 42,41	H 2,97	Cl 20,86	N 16,49	Ni 17,27
(339,86)	Gef. „ 42,35	„ 2,94	„ 20,97	„ 16,65	„ 17,21

2. **CT-Komplexe mit Bis(*o*-phenylendiamido)-Nickel-Verbindungen.** - Allgemeine Methode der Herstellung: der Nickelkomplex wird in einem Lösungsmittel gelöst. Mit Ausnahme von Nibuphen sind die hier untersuchten Nickelkomplexe in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich. Es liessen sich nur 1-1,5 · 10<sup>-4</sup>M Lösungen herstellen. Um eine raschere Auflösung zu erzielen, wurde in den meisten

Fällen zum Sieden erhitzt und während einigen Stunden unter Rückfluss gekocht. Da die Metallkomplexe in gewissen Lösungsmitteln (z.B. Tetrahydrofuran) stark sauerstoffempfindlich sind, leitet man Stickstoff oder Argon durch die Lösung. Vor der Reaktion mit dem Akzeptor wird die Lösung bei RT., oder falls der Metallkomplex beim Abkühlen der Lösung ausfällt, heiss filtriert. Vom Akzeptor wird eine  $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ - $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ -Lösung in demselben Lösungsmittel hergestellt, filtriert und während einigen Minuten mit Stickstoff oder Argon durchspült.

Die Akzeptorlösung wird langsam zur blauen Nickelkomplexlösung, durch welche man einen kräftigen Inertgas-Strom leitet, bei RT. oder, falls der Donator zu schlecht löslich ist und bei RT. ausfallen würde, bei Rückflusstemperatur gefügt. Nach wenigen Minuten, manchmal unmittelbar, verschwindet die blaue Farbe des Nickelkomplexes und der CT-Komplex beginnt auszufallen. Manchmal ist der ausgefallene Niederschlag feinkristallin und sedimentiert langsam ab, oder er ist flockig. Nach 1-3 Std. wird der CT-Komplex abfiltriert. Dazu wurde ein speziell feinporiges Filter verwendet, *Schleicher-Schüll* Nr. 576. Bei flockigen Niederschlägen wird die Suspension mit Vorteil i. RV. eingengt, da sonst das Filtrieren durch das oben erwähnte Filter zu lang ( $> 8$  Std.) dauern würde. Das Nutschgut wird mit einigen ml Lösungsmittel gewaschen und dann bei  $70^\circ/14$  Torr getrocknet. Die so erhaltenen CT-Komplexe sind mit wenigen Ausnahmen luftstabil und können unter normalen Bedingungen aufbewahrt werden.

Im folgenden werden nun die hergestellten CT-Komplexe beschrieben.

**3. CT-Komplexe mit Chloranil.** - 3.1. *Bis(o-phenylendiamido)-Nickel-Chloranil-Komplex*. 100 mg Niphen (0,37 mmol) in 2,5 l Aceton und 94 mg Chloranil (0,38 mmol) in 200 ml Aceton ergaben 178 mg (91,7%) Niphen-Chloranil: graphitfarbige, feinkristalline Verbindung; schwerlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, kein Smp., langsame Zersetzung ab  $200^\circ$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{NiO}_2$	Ber. C 41,83	H 2,34	Cl 27,44	N 10,84	Ni 11,36
(516,8)	Gef. ,, 42,30	,, 2,41	,, 26,83	,, 11,03	,, 11,30

3.2. *Bis(3,4-dimethyl-1,6-phenylendiamido)-Nickel-Chloranil-Komplex*. Als Lösungsmittel für die Herstellung dieses CT-Komplexes wurde Tetrahydrofuran (THF) verwendet. Nidimphen geht in peroxidhaltigen THF in ein braunes Produkt über, die keine CT-Komplexbildung mit dem organischen Akzeptor mehr eingeht. THF muss also absolut peroxidfrei sein.

66 mg Nidimphen (0,2 mmol) in 2 l *peroxidfreiem* THF und 50 mg Chloranil (0,2 mmol) in 100 ml *peroxidfreiem* THF ergaben 100 mg (86,2%) Nidimphen-Chloranil.

Da Nidimphen schlecht löslich ist, lässt man die Chloranillösung in die heisse Nidimphen-THF-Lösung einfließen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{NiO}_2$	Ber. C 46,12	H 3,52	Cl 24,75	N 9,78	Ni 10,25
(572,95)	Gef. ,, 46,27	,, 3,80	,, 22,46	,, 9,30	,, 9,80

3.3. *Bis[p-(sec-butyl)-o-phenylendiamido]-Nickel-Chloranilkomplex*. 114,9 mg Nibuphen (0,3 mmol) in 250 ml Aceton und 73,8 mg Chloranil (0,3 mmol) in 100 ml Aceton ergaben 177,3 mg Nibuphen-Chloranil (95%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{NiO}_2$	Ber. C 49,6	H 4,5	Cl 22,5	N 8,9	Ni 9,3
(629,06)	Gef. ,, 49,7	,, 4,5	,, 22,3	,, 9,0	,, 9,1

3.4. *Bis(p-methoxy-o-phenylendiamido)-Nickel-Chloranil-Komplex*. 66,2 mg Nimephen (0,2 mmol) in 2 l *peroxidfreiem* THF und 49,2 mg Chloranil (0,2 mmol) in 170 ml *peroxidfreiem* THF ergaben 102,8 mg (89%) Nimephen-Chloranil.

Wie Nidimphen, so wird auch Nimephen von peroxidhaltigem THF so verändert, dass keine CT-Reaktion mehr zustande kommt. Da ein Teil des Nimephens bei RT. ausfallen würde, wird auch hier die Chloranillösung zur heissen Nimephenlösung gefügt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{NiO}_4$	Ber. C 41,64	H 2,80	Cl 24,57	N 9,71	Ni 10,18
(576,89)	Gef. ,, 42,60	,, 3,40	,, 21,50	,, 9,20	,, 9,60

Nimephen-Chloranil ist hygroskopisch.

3.5. *Bis(p-chlor-o-phenylendiamido)-Nickel-Chloranil-Komplex*. 102 mg Nichlorphen (0,3 mmol) in 1,8 l Aceton und 78,6 mg Chloranil (0,32 mmol) in 200 ml Aceton ergaben 147 mg (83,6%) Nichlorphen-Chloranil.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{NiO}_2$	Ber. C 36,91	H 1,72	Cl 36,32	N 9,57	Ni 10,02
(585,73)	Gef. ,, 36,87	,, 1,77	,, 36,13	,, 9,60	,, 10,10

3.6. *Eigenschaften der Chloranilkomplexe.* Es sind grauschwarze, stabile Verbindungen, die keinen Schmelzpunkt aufweisen, sich aber oberhalb  $\sim 150^\circ$  langsam zersetzen. In den üblichen Lösungsmitteln sind sie schwerlöslich.

4. **CT-Komplexe mit TCNQ.** - 4.1. *Bis(o-phenylendiamido)-Nickel-TCNQ-Komplex.* 81,3 mg Niphen (0,3 mmol) in 2 l Aceton und 61,2 mg TCNQ (0,3 mmol) in 20 ml Aceton ergaben 75,5 mg (53%) Niphen · TCNQ.

Die TCNQ-Lösung wird zur Niphenlösung gegeben, die Mischung auf vier Becher verteilt und das Lösungsmittel in vier evakuierten Exsikkatoren über DMSO während der Nacht auf ca.  $\frac{1}{3}$  vermindert. Niphen · TCNQ fällt in kupferfarbigen Blättchen aus.

$C_{24}H_{16}N_8Ni$	Ber. C 60,67	H 3,39	N 23,58	Ni 12,36
(475,16)	Gef. ,, 60,10	,, 3,60	,, 23,40	,, 12,20

4.2. *Bis(4,5-dimethyl-1,2-phenylendiamido)-Nickel-TCNQ-Komplex.* Zu 98,0 mg Nidimphen (0,3 mmol) in 2,7 l peroxidfreiem THF wird eine Lösung von 61,2 mg TCNQ (0,3 mmol) in 250 ml peroxidfreiem THF zufließen lassen: es resultierten 111,7 mg (70,1%) Nidimphen · TCNQ.

$C_{28}H_{24}N_8Ni$	Ber. C 63,30	H 4,55	N 21,09	Ni 11,05
(531,27)	Gef. ,, 63,01	,, 4,70	,, 19,80	,, 10,40

4.3. *Bis[p-(sec-butyl)-o-phenylendiamido]-Nickel-TCNQ-Komplex.* 114,9 mg Nibuphen (0,3 mmol) in 800 ml Benzol und 61,2 mg TCNQ (0,3 mmol) in 100 ml Benzol ergaben 145,0 mg (82,3%) Nibuphen · TCNQ.

$C_{32}H_{32}N_8Ni$	Ber. C 65,43	H 5,49	N 19,08	Ni 10,00
(587,37)	Gef. ,, 66,09	,, 5,68	,, 18,13	,, 9,61

4.4. *Bis(p-methoxy-o-phenylendiamido)-Nickel-TCNQ-Komplex.* Zu einer heissen Lösung von 66,2 mg Nimephen (0,2 mmol) in 2 l peroxidfreiem THF wird eine Lösung von 40,8 mg TCNQ (0,2 mmol) in 200 ml peroxidfreiem THF gefügt: es resultierten 96,8 mg (90,5%) Nimephen · TCNQ.

$C_{26}H_{20}N_8NiO_2$	Ber. C 58,35	H 3,77	N 20,94	Ni 10,97
(535,21)	Gef. ,, 58,40	,, 3,80	,, 20,58	,, 10,73

4.5. *Eigenschaften der TCNQ-Komplexe.* Nidimphen · TCNQ und Nibuphen · TCNQ sind schwarz, Niphen · TCNQ und Nimephen · TCNQ violett gefärbt. Die Substanzen haben keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich oberhalb  $200^\circ$ . Nimephen · TCNQ wird z.B. bei  $230^\circ$  blau, was vom TCNQ-Anionenradikal herrührt. An der Luft sind die TCNQ-Komplexe bei RT. stabil. Die Löslichkeit ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln klein, jedoch grösser als diejenige der Chloranilkomplexe.

5. **CT-Komplexe mit DDQ und TCNE.** - 5.1. *Bis[p-(sec-butyl)-o-phenylendiamido]-Nickel-DDQ-Komplex.* 114,9 mg Nibuphen (0,3 mmol) in 500 ml Toluol und 68,1 mg DDQ (0,3 mmol) in 100 ml Toluol ergaben 159,0 mg (86,9%) Nibuphen · DDQ. Braunschwarzes, an der Luft stabiles Pulver. Schwerlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Elektrischer Halbleiter mit ähnlichen Eigenschaften wie die Chloranil- und TCNQ-Komplexe dieses Donators.

$C_{28}H_{28}Cl_2N_6NiO_2$	Ber. C 55,09	H 4,63	N 13,78	Ni 9,63
(609,91)	Gef. ,, 56,00	,, 4,80	,, 13,80	,, 9,40

5.2. *Bis[p-(sec-butyl)-o-phenylendiamido]-Nickel-TCNE-Komplex.* 114,9 mg Nibuphen (0,3 mmol) in 500 ml Toluol und 38,4 mg TCNE (0,3 mmol) in 100 ml Toluol ergaben 106,9 mg (69,7%) Nibuphen · TCNE. Schwarzes Pulver mit ähnlichen Eigenschaften wie die andern Chloranil- und TCNQ-Komplexe dieses Donators.

$C_{26}H_{28}N_8Ni$	Ber. C 61,06	H 5,52	N 21,93	Ni 11,49
(511,02)	Gef. ,, 60,60	,, 5,60	,, 21,50	,, 11,30

6. **Jodide von Bis(o-phenylendiamido-Nickel)-Verbindungen.** - *Allgemeine Herstellungsmethode:* Der Bis-o-phenylendiamido-Nickel-Komplex wurde in einem Lösungsmittel suspendiert, tropfenweise mit einem Äquivalent Jod in demselben Lösungsmittel versetzt und 5 Std. weitergerührt. Dabei verschwand zunächst die blaue Farbe der Lösung, und der zunächst grünblau gefärbte Niederschlag

färbte sich braunschwarz an. Färbte sich später das Lösungsmittel wieder blau, was eine Auflösung von noch vorhandenem Bis(*o*-phenyldiamido)-Nickel anzeigt. so wurde nochmals vorsichtig Jodlösung zugetropft, bis das Lösungsmittel über dem Niederschlag nicht mehr blau gefärbt war. Es darf aber kein allzugrosser Überschuss an Jod zugetropft werden, da Bis(*o*-phenyldiamido)-Nickel mehr als die zu einem (1:1)-Komplex benötigte Jodmenge aufnehmen kann. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Lösungsmittel gewaschen und bei 80°/14 Torr getrocknet.

6.1. *Bis(o-phenyldiamido)-Nickel-Jodid*. 81,3 mg Nipda (0,3 mmol) suspendiert in 50 ml Aceton und 46,0 mg Jod (0,18 mmol) in 50 ml Aceton ergaben 87,3 mg (73,1%) Nipda-Jodid.

$C_{12}H_{12}IN_4Ni$	Ber.	C 36,23	H 3,04	I 31,89	N 14,08	Ni 14,76
(397,86)	Gef.	„ 36,04	„ 3,06	„ 31,36	„ 14,01	„ 14,60

6.2. *Bis(4,5-dimethyl-1,2-phenyldiamido)-Nickel-Jodid*. 98,1 mg Nidimpda (0,3 mmol) in 50 ml *peroxidfreiem* THF und 43,2 mg Jod (0,17 mmol) in 150 ml *peroxidfreiem* THF ergaben 125 mg (91,7%) Nidimpda-Jodid.

$C_{16}H_{20}IN_4Ni$	Ber.	C 42,33	H 4,44	I 27,95	N 12,34
(453,97)	Gef.	„ 42,48	„ 4,52	„ 27,04	„ 11,98

6.3. *Bis(p-methoxy-o-phenyldiamido)-Nickel-Jodid*. 99,3 mg Nimepda (0,3 mmol) in 50 ml *peroxidfreiem* THF und 43,2 mg Jod (0,17 mmol) in 150 ml *peroxidfreiem* THF ergaben 116 mg (84,4%) Nimepda-Jodid.

$C_{14}H_{16}IN_4NiO_2$	Ber.	C 36,72	H 3,52	I 27,71	N 12,24	Ni 12,82
(457,92)	Gef.	„ 35,70	„ 3,60	„ 28,00	„ 11,80	„ 12,90

6.4. *Eigenschaften der Bis(o-phenyldiamido)-Nickel-Jodide*. Die hier untersuchten Jodide sind schwarzbraungefärbte Pulver, die sich in den üblichen Lösungsmitteln äusserst schwer lösen. Es sind Halbleiter, Nimephen-Jodid ist hygroskopisch.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *F. Gutmann & L. E. Lyons*, Organic Semiconductors, John Wiley & Sons 1967; *H. Meier*, Organic Semiconductors, Verlag Chemie 1974; *Z. G. Soos & D. J. Klein* in 'Molecular Association' *R. Foster* Ed. 1, 2 Academic Press 1975.
- [2] *W. A. Little* in 'Energy and Charge Transfer in Organic Semiconductors' *K. Masuda & M. Silver* Eds. Plenum Press 1974.
- [3] *R. C. Wheland & J. L. Gillson*, J. Amer. chem. Soc. 98, 3916 (1976); *P. Brüesch, S. Strässler & H. R. Zeller*, Phys. Rev. B, 12, 219 (1975); *K. Krogmann*, Z. anorg. allg. Chem. 358, 67, 97 (1968).
- [4] *W. E. Geiger & A. H. Maki*, J. phys. Chemistry 75, 2387 (1971); *J. J. Mayerle*, Inorg. Chemistry 16, 916 (1977); *J. S. Miller*, Inorg. Chemistry 16, 957 (1977); *R. D. Schmitt, R. M. Wing & A. H. Maki*, J. Amer. chem. Soc. 91, 4394 (1969).
- [5] *F. Feigl & M. Fürth*, Monatsh. 48, 445 (1927).
- [6] *A. L. Balch & R. H. Holm*, J. Amer. chem. Soc. 88, 5201 (1966).
- [7] *P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reinmuth & G. K. Fraenkel*, J. Amer. chem. Soc. 85, 683 (1963).
- [8] *A. Hoekstra, T. Spoelder & A. Vos*, Acta crystallogr. B28, 14 (1970).
- [9] *D. B. Chesnut & W. D. Phillips*, J. chem. Physics 35, 1002 (1961).
- [10] *R. Foster*, Organic Charge-Transfer Complexes, Academic Press 1969.
- [11] *J. W. E. Glattfeld & E. Wertheim*, J. Amer. chem. Soc. 43, 2682 (1921).
- [12] *B. W. Harrison, J. Kenjan & J. R. Sheperd*, J. chem. Soc. 1926, 658.