



gabe von 0.50 mL (5.0 mmol) **1** färbt sich die Lösung sofort tiefrot; nach 1 h engt man auf 25 mL ein und fällt das orangefarbene Produkt **5** durch Zutropfen von 5 mL Wasser aus. Ausbeute 1.65 g (65%), Zers. 85°C.

**6**, **7**: Analog erhält man **6** in 80% Ausbeute, Fp = 90°C (Zers.), und **7** in 70% Ausbeute, Fp = 103–105°C (Zers.).

**8**: 0.46 g (1.30 mmol) W(CO)<sub>6</sub> werden in 100 mL THF bis zur Abspaltung von einem Äquivalent CO bestrahlt. Danach setzt man 0.64 g (1.20 mmol) **7** zu und engt im Vakuum langsam auf 5 mL ein. Nach Zugabe von 15 mL Hexan fällt **8** als orangefarbenes Pulver aus. Ausbeute 0.68 g (66%), Fp = 107–110°C (Zers.).

**9**: Zu einer Lösung von 1.44 g (2.70 mmol) **7** in 20 mL Aceton gibt man bei 20°C 1.0 mL (16.0 mmol) Methyljodid. Nach 24 h filtriert man, engt die Lösung auf 2 mL ein und fällt **9** mit 10 mL Diethylether aus. Ausbeute 0.52 g (29%), gelbes Kristallpulver, Fp = 115–120°C (Zers.).

Eingegangen am 14. Juni,  
veränderte Fassung am 18. Juli 1985 [Z 1352]

- [1] W. A. Schenk, T. Schwietzke, H. Müller, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) C41.  
 [2] W. A. Schenk, T. Schwietzke, *Organometallics* 2 (1983) 1905.  
 [3] R. G. W. Gingerich, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* 132 (1977) 377; W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1056; M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeier, *Angew. Chem.* 95 (1983) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 315; H. Werner, W. Paul, *ibid.* 96 (1984) 68 bzw. 23 (1984) 58; H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) C55.  
 [4] T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 901; L. Hofmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) C41; W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 396.  
 [5] M. Pasquali, P. Leoni, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 841.  
 [6] Siehe als Beispiele F. A. Cotton, F. Zingales, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 145; S. C. Tripathi, S. C. Srivastava, R. D. Pandey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 457; D. De Filippo, A. Lai, E. F. Trogu, G. Verani, G. Preti, *ibid.* 36 (1974) 73; E. Lindner, W. Nagel, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1116; H. tom Dieck, M. Form, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 515 (1984) 19.  
 [7] Zweikernige Komplexe mit RC(S)SR'-Brücke: A. Benoit, J. Y. LeMarouille, C. Mahe, H. Patin, *J. Organomet. Chem.* 218 (1981) C67; D. Seyferth, G. B. Womack, L. C. Song, M. Cowie, B. W. Hames, *Organometallics* 2 (1983) 928; G. J. Kruger, L. Linford, H. G. Raubenheimer, A. A. Chalmers, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) 69.  
 [8] G. Dauphin, A. Cuer, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 557.  
 [9] D. Touchard, P. H. Dixneuf, R. D. Adams, B. E. Segmüller, *Organometallics* 3 (1984) 640; J. Amaudrut, A. Kadmiri, J. Sala-Pala, J. E. Guerchais, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 53.

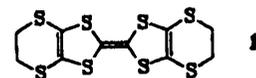
## $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub>, ein organischer Volumensupraleiter mit T<sub>c</sub> = 3.2 K bei Normaldruck\*\*

Von Eberhard Amberger\*, Helmut Fuchs und Kurt Polborn

Seit 1971 werden anorganische Supraleiter technisch hergestellt<sup>[1]</sup>. Die höchste Sprungtemperatur T<sub>c</sub> (Übergang vom metallischen in den supraleitenden Zustand) fand man beim metastabilen Nb<sub>3</sub>Ge (23.2 K); sie ließ sich auch mit Al<sub>5</sub>-Nb<sub>3</sub>Si nicht übertreffen<sup>[2]</sup>. Aus theoretischen Gründen erscheinen heute organische Supraleiter für die Erzielung höherer Sprungtemperaturen aussichtsreicher<sup>[3]</sup>. 1981 entdeckte man den ersten organischen Normaldrucksupraleiter, das Perchlorat des Radikalkation-Dimers von Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (T<sub>c</sub> = 1 K)<sup>[4]</sup>.

Von dem Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen **1** („BEDT-TTF“ oder „ET“)<sup>[5]</sup> fand man 1983 das erste, allerdings erst unter Druck supraleitende Radikalkationensalz (ET)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> (T<sub>c</sub> ≈ 2 K, p > 4.5 kbar)<sup>[6]</sup>. In der Zwischen-

zeit<sup>[7]</sup> gelang die Synthese von vier Normaldrucksupraleitern:  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (T<sub>c</sub> = 1.2–1.6 K)<sup>[7,8]</sup>,  $\gamma$ -(ET)<sub>3</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2.5</sub> (T<sub>c</sub> ≈ 2.5 K)<sup>[7]</sup>,  $\epsilon$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>(I<sub>8</sub>)<sub>0.5</sub> (T<sub>c</sub> ≈ 2.5 K)<sup>[7]</sup> und  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (T<sub>c</sub> = 1.7–2.8 K)<sup>[9,10]</sup>.



Supraleitung scheint bei ET-Verbindungen nur dann aufzutreten, wenn bestimmte Schichtenanordnungen der nahezu ebenen ET-Moleküle vorliegen. Die ET-Radikalkationen bilden die für alle quasi-eindimensionalen „organischen Metalle“ typischen Stapel. Die locker gepackten ET-Stapel sind jedoch nicht entlang der kürzesten Kristallperiode angeordnet<sup>[7b]</sup>. Das (ET)<sub>2</sub>X-System gehört damit zu einer strukturell neuen Klasse organischer Leiter, bei denen die intermolekularen Schwefelabstände der „Seite an Seite“ liegenden ET-Moleküle kleiner als die intramolekularen Schwefelabstände im Stapel sind. Die Anionen liegen in Kanälen und Höhlungen zwischen den ET-Stapeln. Wir berichten hier über die Synthese von (ET)<sub>2</sub>X-Verbindungen mit den Anionen IBr<sub>2</sub><sup>-</sup>, I<sub>2</sub>Br<sup>-</sup> und AuI<sub>2</sub><sup>-</sup>, die wie das isostrukturelle (ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> zweidimensionale organische Leiter sind (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Kristalldaten und T<sub>c</sub> von supraleitenden und nicht supraleitenden  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub>-Kristallen und von Polyhalogenid-ET-Verbindungen.

	$\beta$ -(ET) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub> [10] [a]	$\beta$ -(ET) <sub>2</sub> AuI <sub>2</sub> [10] [b]	$\beta$ -(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> [7]	$\beta$ -(ET) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> [9, 10]	$\alpha$ -(ET) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> [7]
a [Å]	6.600(3)	6.603(1)	6.609	6.593(1)	10.785
b [Å]	8.986(3)	9.062(2)	9.083	8.975(2)	9.172
c [Å]	15.364(3)	15.285(2)	15.267	15.093(4)	17.39
$\alpha$ [°]	95.07(2)	94.48(2)	85.63	93.79(2)	82.08
$\beta$ [°]	96.18(3)	95.65(2)	95.62	94.97(2)	96.92
$\gamma$ [°]	110.66(3)	109.93(2)	70.22	110.54(2)	89.13
V [Å <sup>3</sup> ]	839.79	849.53	852.2	828.7(3)	1690.3
Raumgruppe	Pī	Pī	Pī	Pī	Pī
Z	1	1	1	1	2
$\rho_{\text{theor}}$	—	2.38	2.24	—	2.26
T <sub>c</sub> [K]	3.2	< 1.2	1.2–1.6	1.7–2.8	(M–I) [c]

[a] Mit chemisch hergestelltem nBu<sub>4</sub>NAuI<sub>2</sub>. [b] Mit elektrochemisch hergestelltem nBu<sub>4</sub>NAuI<sub>2</sub>. [c] Metall-Isolator-Übergang.

Der Ersatz des linearen I<sub>3</sub><sup>-</sup> durch das kleinere lineare IBr<sub>2</sub><sup>-</sup> in  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> bewirkt eine T<sub>c</sub>-Steigerung von 1.2–1.6 K auf 1.7–2.8 K. Der hier beschriebene Weg zu noch höheren Sprungtemperaturen besteht im Ersatz der Interhalogenid-Ionen durch lineare Metallhalogenid- oder -cyanid-Ionen (X–M–X)<sup>-</sup>, z. B. AuI<sub>2</sub><sup>-</sup>, AuBr<sub>2</sub><sup>-</sup> und Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>. Wir haben durch Elektrokristallisation, die wichtigste Methode zur Züchtung von Einkristallen organischer Supraleiter,  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub> erhalten, das bei 3.2 K unter Normaldruck supraleitend wird. Dies ist bisher die höchste T<sub>c</sub>, die ohne Druck, nachträgliches Dotieren (z. B. mit I<sub>2</sub>-Dampf) oder Tempern bei organischen Supraleitern gefunden wurde (siehe<sup>[16]</sup>).  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub>, das in 1,1,2-Trichlorethan (TCE) als schwarze, kantige Nadeln erhalten wurde, erwies sich als Volumensupraleiter. Neben der genauen Einhaltung der experimentellen Bedingungen bei der Elektrokristallisation ist besonders wichtig, daß AuI<sub>2</sub><sup>-</sup> chemisch und nicht elektrochemisch synthetisiert wird. Aus Tetrahydrofuran

[\*] Prof. Dr. E. Amberger, Dipl.-Chem. H. Fuchs, Dr. K. Polborn  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] Für die T<sub>c</sub>-Messungen danken wir Dipl.-Phys. C. P. Heidmann, H. Veith und Prof. Dr. K. Andres, Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung, D-8046 Garching.

[\*] Anmerkung bei der Korrektur (11. Oktober 1985): Etwa zeitgleich mit der Einreichung dieser Zuschrift wurde auch von Williams et al. über  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub> als Normaldrucksupraleiter berichtet, wobei für verschiedene Kristalle der Beginn der Supraleitung („onset temperature“) mit 3.98 bis 4.98 K angegeben wurde [16].