

## Picoröhren-Tetraanion: ein neuartiges lithiiertes röhrenförmiges System\*\*

Noach Treitel, Markus Deichmann, Tamar Sternfeld, Tuvia Sheradsky, Rainer Herges\* und Mordecai Rabinovitz\*

Kohlenstoff-Nanoröhren haben seit ihrer Entdeckung<sup>[1]</sup> viel Beachtung gefunden und werden zurzeit intensiv untersucht. Theoretische und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass Nanoröhren außergewöhnliche elektronische Eigenschaften haben.<sup>[2,3]</sup> Nanoröhren entzünden sich, wenn sie kurzen Lichtpulsen ausgesetzt werden,<sup>[2]</sup> und kürzlich wurde demonstriert, dass ultraschnelle Transistoren aus Kohlenstoffnanoröhren solche aus Silicium in ihrer Leistung übertreffen.<sup>[3]</sup>

Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieser Röhren können, ähnlich wie bei den Fullerenen,<sup>[4]</sup> prinzipiell auch mit Gastatomen im Innern untersucht werden. Erschwert wird dies durch die Tatsache, dass Standard-Nanoröhren wie Fullerene in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Darüber hinaus liegen Nanoröhren in geschlossener Form vor, was das Einführen von Atomen oder Kationen sehr schwierig macht. Der konjugierte röhrenförmige polycyclische Kohlenwasserstoff (PAH) 5,24:6,11:12,17:18,23-Tetra[1,2]benzenotetrabenzo[*a,e,i,m*]-cyclohexadecen (**1**), den wir „Picoröhre“ genannt haben,<sup>[5]</sup> wurde durch dimerisierende Metathese von Tetrahydrodianthracen erfolgreich im Grammmaßstab synthetisiert.<sup>[6a]</sup>

Die Picoröhre **1** hat offene Enden und ist besser löslich als Standard-Nanoröhren. Darüber hinaus macht sie ihre Nanoröhren-ähnliche Struktur und die Fähigkeit, wie Fullerene endohedrale Atome einzuschließen, zu einem idealen Kandidaten für weitere Untersuchungen. Die Picoröhre könnte eine Rolle als Wirtmolekül spielen, indem sie ein oder mehrere Gegenionen beim Oxidieren oder Reduzieren auf-

[\*] Prof. Dr. R. Herges, M. Deichmann  
Institut für Organische Chemie  
Universität Kiel  
Otto-Hahn Platz 4, 24098 Kiel (Deutschland)  
Fax: (+49) 431-8801-558  
E-mail: rherges@oc.uni-kiel.de

Prof. M. Rabinovitz, N. Treitel, T. Sternfeld, Prof. T. Sheradsky  
Department of Organic Chemistry and  
The Lise Meitner Minerva Center for Computational Chemistry  
Safra Campus, The Hebrew University of Jerusalem  
Givat Ram, Jerusalem 91904 (Israel)  
Fax: (+972) 2-652-7547  
E-mail: mordecai@vms.huji.ac.il

[\*\*] Wir danken der US-Israel Binational Science Foundation (BSF) und dem Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry für die großzügige Unterstützung. Zu Dank verpflichtet sind wir Prof. Silvio Biali für tiefere Einsichten und fruchtbare Diskussionen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.org> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

nimmt oder möglicherweise andere Ionen an der Oberfläche koordiniert. Die spezifische Orientierung solcher Kationen könnte auch Informationen bezüglich der Ladungsverteilung innerhalb des Moleküles liefern.

**1** wurde vollständig durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Dichtefunktionalrechnungen (DFT), Matrix-IR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse charakterisiert.<sup>[6a-c]</sup> Letztere zeigt, dass die Picrohöhre, die aus vier Anthracen-Einheiten besteht, einen Durchmesser von 5.4 Å und eine Länge von 8.2 Å und als Neutralmolekül **1**  $D_{4h}$ -Symmetrie hat.<sup>[6c]</sup> Nach DFT-Rechnungen und Tieftemperatur-IR-Untersuchungen ist die  $D_{4h}$ -symmetrische Form nur eine zeitgemittelte Struktur zweier entarteter, sich schnell ineinander umwandelnder  $D_{2d}$ -Isomere (Abbildung 1), die durch Torsion der chinoiden Doppelbindungen ineinander übergehen.<sup>[7]</sup> Diese Verringerung der Symmetrie ist laut Rechnung mit einem Energiegewinn von ungefähr 4.5 kcal mol<sup>-1</sup> relativ zur  $D_{4h}$ -Struktur verbunden.

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie<sup>[6a]</sup> zeigen, dass **1** auf der NMR-Zeitskala in der Tat  $D_{4h}$ -Symmetrie hat, mit nur einem

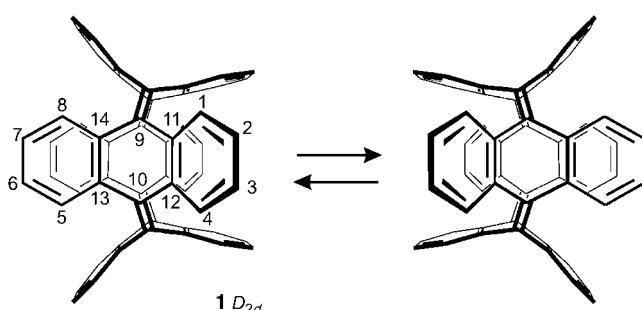


Abbildung 1. Schnelle Topoisomerisierung von **1** ( $D_{2d}$ ), die zu einer zeitgemittelten  $D_{4h}$ -Struktur führt.

AA'BB'-System im Protonenspektrum und vier Resonanzen im <sup>13</sup>C-Spektrum (Abbildung 2a). Bislang<sup>[6a]</sup> konnte der Konformationswechsel bis 203 K nicht nachgewiesen werden, und in der vorliegenden Untersuchung wurde bis 150 K keine Aufspaltung festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass die Barriere für die Topoisomerisierung des Neutralmoleküls niedriger als 7.8 kcal mol<sup>-1</sup> ist,<sup>[8]</sup> in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.<sup>[6b]</sup>

In Anbetracht des Interesses, Alkalimetalle in Nanoröhren einzuführen, berichten wir hier, dass die Picrohöhre beim Einwirken von metallischem Lithium allmählich reduziert wird und eine ungewöhnlich stabile, geladene Spezies bildet.<sup>[9]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der leicht gelben neutralen Verbindung verbreitert sich langsam und die Lösung wird olivgrün. Das Spektrum ändert seine Form, während sich die Farbe der Lösung weiter ändert: erst nach dunkelgrün und dann nach dunkelblau, wahrscheinlich als Folge der Bildung paramagnetischer Verbindungen. Schließlich wird eine dunkelbraune Lösung erhalten, die ein anderes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als die neutrale Verbindung liefert (Abbildung 2b). Da die olivgrüne Lösung eine Spezies enthalten muss, die mindestens zum Radikalanion reduziert wurde, enthält die dunkelblaue Lösung eine dianionische Verbindung. Folglich muss die diamagnetische, dunkelbraune Lösung eine Spezies enthalten, die mindestens zum Tetraanion reduziert ist. Ladungsdichterechnungen anhand von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen einen Wert für  $K_c$ <sup>[10]</sup> von ungefähr 131 ppm pro Elektron, was mit der Bildung einer vierfach geladenen Spezies übereinstimmt.<sup>[11]</sup> DFT-Rechnungen mit der Gauge-Including-Atomic-Orbitals(GIAO)-Methode<sup>[12]</sup> bestätigen, dass die reduzierte Spezies ein Tetraanion sein muss.

Bis zur Bildung des Tetraanions wurden keine diamagnetischen Verbindungen beobachtet, und weitere Reduktionsversuche lieferten keine neuen Produkte. Das Dianion ist

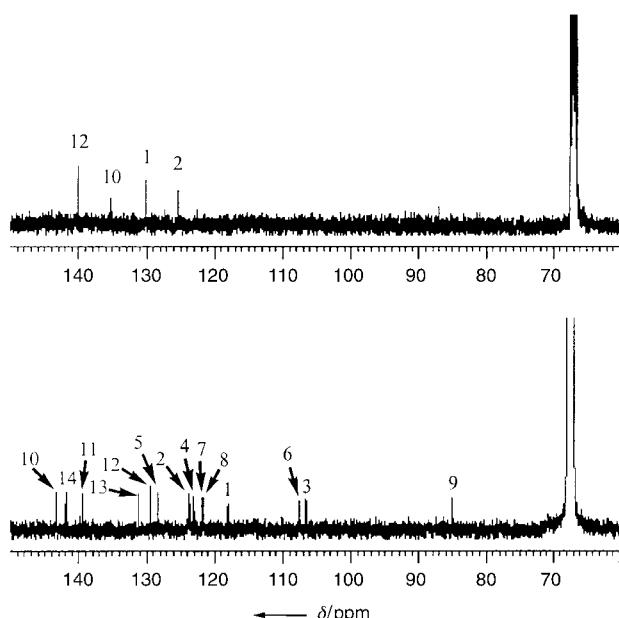
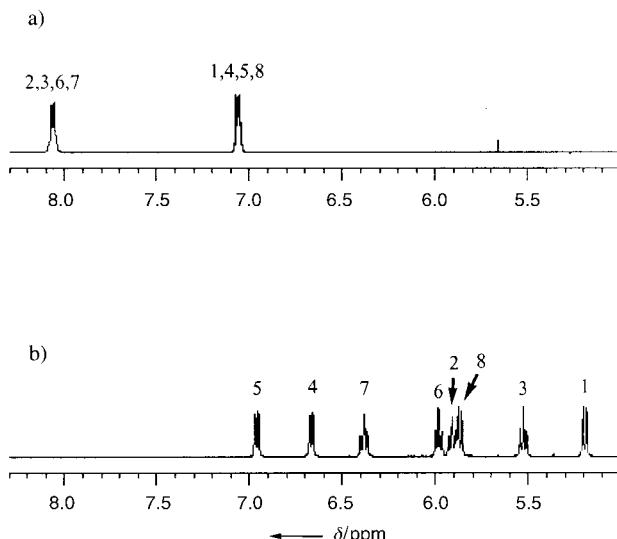


Abbildung 2. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren a) der neutralen Picrohöhre und b) des geladenen Moleküls (400 bzw. 100 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 298 und 220 K für die neutrale bzw. die geladene Verbindung).

daher wahrscheinlich ein leicht reduzierbares Triplet-Diradikal oder ein instabiles Singulett. Das Tetraanion wurde vollständig durch NMR-Spektroskopie charakterisiert, und Ladungsdichterechnungen bestätigen seine Struktur. Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man durch Abfangen des Tetraanions mit Sauerstoff sofort und nahezu quantitativ die neutrale Verbindung zurück, was darauf hindeutet, dass während des Reduktionsprozesses keine neuen Bindungen geknüpft oder gebrochen wurden.

Anders als die neutrale Verbindung liefert das Tetraanion kompliziertere Spektren mit acht Protonensignalen und vierzehn  $^{13}\text{C}$ -Signalen (Abbildung 2b). Die Picoröhre muss daher zu einer Spezies mit niedrigerer Symmetrie reduziert worden sein ( $C_{2v}$ ,  $C_4$ , oder  $D_2$ ). Die Protonensignale bilden zwei Gruppen, und man kann zeigen,<sup>[13a]</sup> dass sie zu einem System, der Anthracen-Einheit, gehören. Jedes Wasserstoff- und Kohlenstoffatom der Anthracen-Einheiten ist verschieden und erscheint als charakteristisches Signal; ein Bindungsbruch würde zu einer anderen Zahl von Protonen- und  $^{13}\text{C}$ -Signalen führen. Die schnelle dynamische Bewegung, die im Neutralmolekül nur durch Matrix-IR-Spektroskopie nachweisbar ist, verlangsamt sich in der geladenen Spezies drastisch. Das Tetraanion zeigt selbst bei 325 K keine Koaleszenz der Signale. Aus diesem Ergebnis kann man ableiten, dass die Barriere des dynamischen „ $D_{2d} \rightleftharpoons [D_{4h}]^+ \rightleftharpoons D_{2d}$ “-Prozesses (Abbildung 1) erheblich ansteigt,<sup>[14]</sup> mit einer Untergrenze für  $\Delta G_{325}^+$  von ungefähr 19.3 kcal mol<sup>-1</sup> für das Tetraanion.<sup>[15]</sup>

Selbst nach einer Woche bei Raumtemperatur ist keine Zersetzung des Tetraanions nachzuweisen. Darüber hinaus verbreitern sich die NMR-Signale beim Erhitzen des Tetraanions auf 325 K nur leicht und verschwinden erst, wenn die Temperatur weiter bis zur Siedetemperatur von THF erhöht wird. Kühlt man die Lösung wieder ab, kehren die Signale zu ihrer ursprünglichen Intensität zurück. Es gibt nur wenige PAH-Tetraanionen ohne stabilisierende Substituenten, die in siedendem THF stabil sind.

Das Tetraanion zeigt an den Positionen 9 und 10 der Anthracenyldien-Einheiten eine signifikante Ladungsalternanz.<sup>[16]</sup> Während das Kohlenstoffatom in Position 9 eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = 85.0$  ppm aufweist, liefert die Position 10 ein Signal bei  $\delta = 143.3$  ppm. Dieser Unterschied der beiden Kohlenstoffatome, die in der neutralen Verbindung die gleiche chemische Verschiebung aufweisen, ist bemerkenswert und zeigt eine stark unterschiedliche Ladungsverteilung innerhalb der Anthracenyldien-Einheiten (Abbildung 3a). Dies steht im Gegensatz zum Verhalten des Anthracens bei der Reduktion<sup>[17]</sup> (Abbildung 3b). Das Kohlenstoffatom in Position 9 trägt eine partiell negative Ladung (etwa  $-0.4$ ), während dasjenige in Position 10 eine positive Ladung von  $+0.06$  aufweist. Die Frage, ob die Anthracen-Einheiten mit Ladungsalternanz in einer Neutral-neutral-negativ-negativ- oder Neutral-negativ-neutral-negativ-Anordnung vorliegen, wurde durch 2D-NMR-Methoden geklärt:<sup>[13b]</sup> Das Tetraanion bevorzugt die Ladungsalternanz (Abbildung 4).

In Übereinstimmung mit ähnlichen Strukturen, die von Schleyer, Pople et al. untersucht wurden,<sup>[18a]</sup> lassen die NMR-Daten darauf schließen, dass zwei der Li-Atome mit zwei der

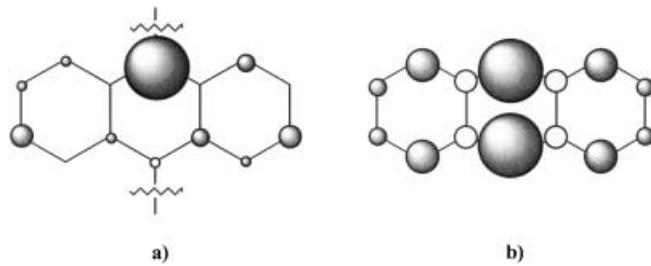


Abbildung 3. Ladungsverteilung in a) der Anthracenyldien-Einheiten von 1 und b) dem Anthracen-Dianion,<sup>[17]</sup> berechnet aus den chemischen Verschiebungen des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums. Gefüllte Kreise repräsentieren negative und leere Kreise positive Ladung.

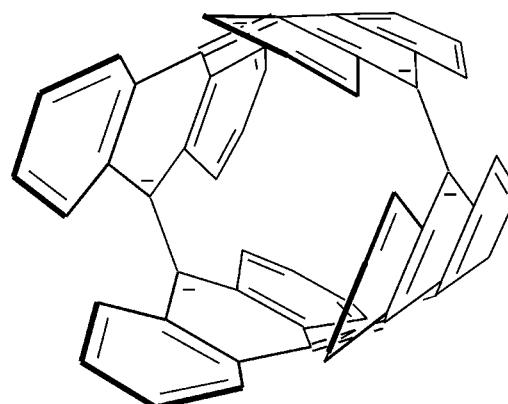
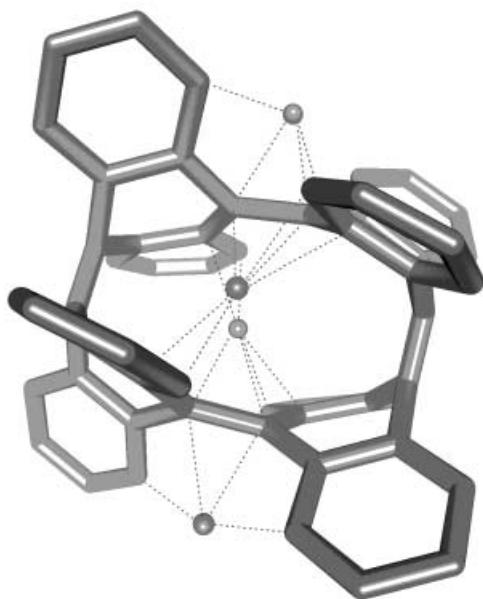


Abbildung 4. Ladungsverteilung im Tetraanion.

chinoiden „Doppelbindungen“<sup>[19]</sup> koordiniert sind und die  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatome überbrücken. Die verbleibenden beiden olefinischen Einheiten sind nach den experimentellen Daten unkoordiniert (Ladungsalternanz). Wegen der kleinen Ausmaße des Hohlraumes ist diese Koordination nur von außerhalb der Röhre möglich. Die beiden übrigen Lithiumatome können so angeordnet sein, dass sie mit dem aromatischen System entweder von außen oder innen wechselwirken. Um die Position dieser beiden Lithiumatome zu bestimmen, wurde eine systematische DFT-Untersuchung<sup>[12]</sup> ausgehend von zahlreichen denkbaren Anordnungen durchgeführt, die zu einem globalen Minimum mit  $C_2$ -Symmetrie führte. Beide Lithiumatome haben in der Röhre einen Abstand von 2.61 Å. Die endohedralem Lithiumatome koordinieren an die gleichen Doppelbindungen, die bereits durch die Lithiumatome von außerhalb der Röhre koordiniert sind und bilden so doppelt überbrückte Ethylen-Einheiten analog zu den 1,2-Dilithioethan-Strukturen, die von Schleyer, Pople et al. untersucht wurden.<sup>[18a]</sup> Eine ähnliche Struktur wurde auch in einem Stilben-Dilithium-Komplex nachgewiesen.<sup>[18c]</sup> Eine noch stärkere Wechselwirkung (C–Li 2.14 Å) haben wir mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom eines benachbarten Benzolrings gefunden. Unsere theoretischen Ergebnisse, dass zwei der Lithiumatome in der Röhre gebunden sind, werden durch eine Röntgenstrukturanalyse des Picoröhren- $\text{Ag}^+$ -Komplexes (1:2-Stöchiometrie) gestützt, nach der zwei der  $\text{Ag}^+$ -Ionen ähnliche Positionen in der Röhre einnehmen<sup>[6c]</sup> wie sie für die Lithiumatome in unseren Rechnungen gefunden wurden.



**Abbildung 5.** Computer-generierte, optimierte Strukturen des [Picoröhre<sup>4</sup>-/4 Li<sup>+</sup>]-Komplexes auf dem B3LYP/6-31G\*-Niveau (Lithiumatome als schwarze Kugeln). Alle Li-C-Abstände kleiner 2.4 Å sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Alle untersuchten Strukturen mit vier Lithiumatomen in der Röhre und allen vier Lithiumatomen außerhalb der Röhre sind deutlich weniger stabil als die obige  $C_2$ -Struktur. Laut Rechnungen racemisiert die  $C_2$ -Struktur schnell und man erhält eine zeitgemittelte  $D_2$ -Struktur.

Die vorgeschlagene Strukturzuordnung wird durch einen Vergleich des berechneten mit dem experimentellen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der zeitgemittelten  $D_2$ -Struktur gestützt (Abbildung 5). Die Rechnungen bestätigen die starken Unterschiede zwischen den Kohlenstoffatomen in den Positionen 9 und 10 und sagen sogar einen noch größeren Unterschied als den experimentell nachgewiesenen in  $\Delta\delta$  voraus. Alle anderen Verschiebungen stimmen innerhalb der Fehlergrenze der Methode überein (Tabelle 1). Die starke Abweichung von Theorie und Experiment von fast 25 ppm für die anionischen Zentren (Position 9) können durch die Solvatation der Lithiumatome erklärt werden. Während die Lithiumatome in der Röhre vom Lösungsmittel abgeschirmt sind, koordinieren die externen Lithiumatome stark mit THF. Um den Solvenseffekt auf die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen dieser Kohlenstoffatome zu schätzen, haben wir Rechnungen an

dem mit Wasser (als Modell für THF) solvatisierten System durchgeführt (vollständige Optimierung innerhalb der  $C_2$ -Symmetrie). Mit einem Solvensmolekül an jedem Lithiumatom wird die Abweichung auf 21 ppm reduziert. Weitere Solvatation oder sogar die Bildung eines Solvens-separierten Ionenpaars erklärt somit den Unterschied zwischen Theorie und Experiment.<sup>[20]</sup>

Daher ist es wahrscheinlich, dass in Lösung eine zeitgemittelte  $D_2$ -Struktur auftritt,<sup>[21]</sup> der ein schnelles  $C_2 \rightleftharpoons [D_2]^+ \rightleftharpoons C_2$ -Gleichgewicht zugrunde liegt. Allerdings konnte dieser Prozess NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden, da die Bewegung vermutlich zu schnell erfolgt. Selbst bei 170 K wurde keine Aufspaltung der Signale beobachtet. Die konformative Umwandlung wird im „ $D_{2d} \rightleftharpoons [D_{4h}]^+ \rightleftharpoons D_{2d}$ “-Gleichgewicht eher durch kleine Bewegungen der jeweils gegenüberliegenden Anthracen-Einheiten bewirkt als durch eine konzertierte Bewegung aller vier Einheiten.

Die Erniedrigung der Symmetrie im Ladungsprozess ist wahrscheinlich das Ergebnis einer Ladungskonzentrierung durch die Lithiumgegenionen. Carbanionen mit  $\text{Li}^+$ -Gegenionen sind alles andere als freie Anionen.<sup>[22]</sup> Die C-Li-Bindung hat in der Regel partiell kovalenter Charakter. Das  $^{7}\text{Li}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei verschiedene Lithiumionen an, eines mit einem scharfen Signal bei  $\delta = -3.6$  ppm und ein breiteres Signal bei  $\delta = 0.2$  ppm (bei 220 K). Letzteres kann einem Lithiumion zugeordnet werden, welches extern an die Picoröhre koordiniert ist, während das erste zu einem anderen Typ gehört, der in der Röhre lokalisiert ist.<sup>[23]</sup> Die Strukturzuordnung wird durch Rechnungen gestützt.<sup>[12]</sup>

Es ist uns gelungen, ein Wirtmolekül in einem stabilen tetraanionischen Zustand zu synthetisieren, welches zwei Lithiumionen in der inneren Domäne eines röhrenförmigen, der Öffnung einer Nanoröhre ähnlichen Systems aufnehmen kann. Dieses Anion zeigt eine niedrigere Symmetrie als das neutrale Molekül. Der Übergang von einem dynamischen  $D_{2d} \rightleftharpoons [D_{4h}]^+ \rightleftharpoons D_{2d}$ -Prozess im neutralen Molekül zu einem  $C_2 \rightleftharpoons [D_2]^+ \rightleftharpoons C_2$ -Gleichgewicht im Tetraanion ist im Wesentlichen durch die Koordination der Lithiumatome<sup>[24]</sup> an die innere „Wandung“ der Röhre zurückzuführen.

Ein eingegangen am 1. Oktober 2002 [Z50277]

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · Kohlenstoff · Lithium · Nanoröhren · Reduktionen

**Tabelle 1:** Berechnete (B3LYP/6-31G\*, GIAO) und experimentelle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des Tetraanions.

C-Atom Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Experimentell <sup>[a,b]</sup> (Rang) <sup>[c]</sup>	118.1(11)	123.7(7)	106.6(13)	123.0(8)	128.4(6)	107.7(12)	121.8(9)	121.6(10)	85.0 (14)	143.3(1)	139.4(3)	129.4(5)	131.1(4)	141.9(2)
Gerechnet <sup>[a,d,e]</sup> (Rang) <sup>[c]</sup>	111.3(12)	120.9(9)	110.6(13)	125.8(6)	121.3(7)	112.5(11)	121.1(8)	119.4(10)	60.3 (14)	140.2(1)	133.0(2)	126.8(5)	129.5(4)	131.0(3)
Abweichung [%] <sup>[f]</sup>	5.8	2.3	3.7	2.2	5.5	4.3	0.6	1.8	29.1	2.2	4.6	2.0	1.2	7.7
Rang-Abweichung <sup>[g]</sup>	1	2	0	2	1	1	1	0	0	0	1	0	0	1

[a] In ppm relativ zu TMS. [b] In  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei 220 K. [c] Rangfolge für experimentelle und berechnete Werte: 1–14 = niedrigstes bis höchstes Feld. [d] B3LYP/6-31G\*-optimierte GIAO-Einzelpunkt-Rechnung. [e] Gemittelte Werte für zwei unabhängige Anthracen-Einheiten (siehe Hintergrundinformation). [f] Abweichung zwischen experimentellen und gerechneten Werten. [g] Unterschied zwischen experimentellem und gerechnetem Rang.

- [1] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [2] P. M. Ajayan, M. Terrones, A. de la Guardia, V. Huc, N. Grobert, B. Q. Wei, H. Lezec, G. Ramanath, T. W. Ebbesen, *Science* **2002**, *296*, 705.
- [3] S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3817.
- [4] a) M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet, *Nature* **1994**, *367*, 256; b) E. Shabtai, A. Weitz, R. C. Haddon, R. E. Hoffman, M. Rabinovitz, A. Khong, R. J. Cross, M. Saunders, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6389.
- [5] In Analogie zu den größeren und vollständig konjugierten Nanoröhren und zur Vereinfachung.
- [6] a) S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2669; b) R. Herges, M. Deichmann, J. Grunenberg, G. Bucher, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 149; c) S. Kammermeier, P. G. Jones, I. Dix, R. Herges, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 1078.
- [7] Trotz der Torsion der Doppelbindungen in der neutralen Verbindung ist der elektronische Zustand eher chinoid als benzoid und mit 16  $\pi$ -Elektronen in der Peripherie antiaromatisch. Dies wurde durch die ACID-Methode bestätigt (ACID = Anisotropie der induzierten Stromdichte): R. Herges, A. Papafilippopoulos, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4671; R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214.
- [8] Geschätzt aus  $\Delta G^* = 4.57 T[10.32 - \log(k/T)]$  mit  $k = (\pi \Delta v)/\sqrt{2}$  und unter Verwendung einer realistischen Protonenresonanz-Differenz von  $\Delta v_{\min} = 5$  Hz im neutralen Zustand.
- [9] Die Anionen wurden auf folgende Weise hergestellt: Lithium wurde als frisch hergestellter Draht direkt in den oberen Teil eines verlängerten NMR-Rohres eingeführt, der den PAH (2–4 mg) enthält. Das Rohr wurde zuerst mit Argon gefüllt, an eine Vakuumapparatur angeschlossen und im Vakuum ausgeheizt. Ungefähr 0.5 mL  $[D_8]THF$  (ergibt 6–11 mm Lösung) getrocknet über einer Natrium/Kalium-Legierung wurde im Vakuum aus einem Reservoir in das Rohr transferiert. Die Probe wurde im Vakuum mit dem Ausfrierverfahren entgast und das Rohr abgeschmolzen. Durch Umdrehen des Rohres wurde die Lösung in Kontakt mit dem Lithiumdraht gebracht; das Rohr wurde bei  $-78^\circ C$  mehrfach umgedreht. Die Bildung der Anionen wurde  $^1H$ -NMR-spektroskopisch verfolgt.
- [10] Es konnte empirisch gezeigt werden, dass dieser Parameter mit der Gesamtänderung der chemischen Verschiebungen im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum beim Laden des Systems,  $\Sigma \Delta \delta$ , und der Gesamtladung, die zu dem  $\pi$ -System des Moleküls hinzugefügt wurde,  $\Sigma \Delta q_{\pi}$ , korreliert, wie in folgender Gleichung ausgedrückt:  $\Sigma \Delta \delta = K_c \Sigma \Delta q_{\pi}$ . In unserem Fall addierten sich die Verschiebungsänderungen zu:  $\Sigma \Delta \delta = 524$  ppm. Übersicht: a) S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course*, VCH-Wiley, Weinheim, **1998**; b) R. Schaefer, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 966; c) H. Spiesecke, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468; d) P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1838; e) P. C. Lauterbur, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 274.
- [11] a) A. Ayalon, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1636; b) B. Eliasson, U. Edlund, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 937.
- [12] Alle Strukturen wurden innerhalb der jeweiligen Punktgruppe auf dem B3LYP/6-31G\*<sup>\*</sup>-Niveau optimiert und mithilfe von Harmonische-Frequenz-Rechnungen entweder als Minima oder Übergangszustände charakterisiert. NMR-Verschiebungen wurden mit der GIAO-Methode gerechnet. Eine intensive Untersuchung der Energiehyperfläche mit der semiempirischen PM3-Methode ging den DFT-Rechnungen voraus.
- [13] a) Mithilfe von 2D-NMR-Standard-Methoden, d.h. COSY, NOESY, HSQCSI und HMBC; b) klare NOE-Signale, die zu den Kohlenstoffpaaren 4 und 5 und 1 und 8 gehören, zeigten, dass die Ladungsalternanz in einem Neutral-negativ-neutral-negativ-Muster vorliegt. Eine Struktur mit zwei neutralen Anthracen-Einheiten, die sich mit zwei Anthracen-Dianionen abwechselt, ist auch möglich und würde zur gleichen Symmetrie führen. DFT-Rechnungen bestätigen allerdings die vorgeschlagene Struktur und nicht die letztere Möglichkeit.
- [14] Die Anführungszeichen zeigen, dass der dynamische Prozess im Tetraanion immer noch existiert, obwohl er zu langsam ist, um beobachtet zu werden.
- [15] Abgeleitet aus der Eyring-Gleichung  $\Delta G^* = 4.57 T[10.32 - \log(k/T)]$ ;  $k = 0.7$  s (aus  $T_1$ ), aus dem NOESY-Spektrum bei 325 K (maximale Arbeitstemperatur für THF). Beispiele hierfür: J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, **1982**, S. 96.
- [16] a) J. Klein, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2733; b) Y. Cohen, J. Klein, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4634.
- [17] R. E. Hoffman, N. Treitel, E. Shabtai, R. Benshafrut, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 1007.
- [18] a) A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4996; weitere Olefin- und Aryl-Lithium-Komplexe; b) D. Scheschke-witz, M. Menzel, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, G. Geiseler, W. Massa, K. Harms, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2936; c) R. Benken, W. Andres, H. Günther, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1182; d) M. Walczak, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5531; e) *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Hrsg.: W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople), Wiley-Interscience, New York, **1986**, S. 450.
- [19] Bezogen auf die ursprünglichen Doppelbindungen in der neutralen Verbindung.
- [20] Modellrechnungen der  $D_{2h}$ -symmetrischen Dilithioethylen-Einheit auf dem gleichen Theorieniveau, sowohl für die unsolvatisierte als auch für die solvatisierte Form (mit vier  $H_2O$ -Liganden,  $D_{2h}$ ), ergaben eine Hochfeldverschiebung des  $sp^2$ -Kohlenstoffatoms von 45.6 ppm.
- [21] Eine  $C_2$ -Symmetrie würde zu 16 Protonen- und 28 Kohlenstoff-signalen führen.
- [22] M. Szwarc, *Carbanions, living polymers, and electron transfer processes*, Wiley, New York, **1968**.
- [23] Ein extremer Fall, bei dem zwei Arten von Lithiumionen auftreten, ist in folgendem Artikel aufgeführt: A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science* **1994**, *265*, 1065.
- [24] Die Picoröhre wird auch von einem Kaliummetallspiegel reduziert. Allerdings zeigen vorläufige Ergebnisse, dass Kalium offensichtlich zum Bindungsbruch führt und eine Spezies mit einer anderen Symmetrie liefert als die von Picoröhre<sup>4-</sup>/ $4Li^+$ .