

silan (0.22 mL, 1.76 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 2 h bei 0 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Eine 5proz. wäßrige Lösung von NH<sub>4</sub>Cl (5 mL) wurde in die Mischung gegossen und diese mit Et<sub>2</sub>O (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (10 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (10 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Einengen der Lösung erhielt man das Rohprodukt **6**. Die Ausbeute an **6** wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch abgeschätzt (56%). Mesitylen wurde als interner Standard verwendet. Reines **6** wurde als farbloses Öl durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 10/1, *R*<sub>f</sub> = 0.46) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 7.20): δ = 0.24 (s, 9 H), 1.28 (s, 9 H), 7.14–7.20 (m, 12 H), 7.76–7.83 (m, 8 H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –0.51, 32.24, 75.39, 128.00, 128.12, 128.77, 129.78, 135.90, 136.97, 138.54; MS (70 eV): *m/z*(%): 510 (1) [M<sup>+</sup>], 453 (37) [M<sup>+</sup> – tBu], 437 (1) [M<sup>+</sup> – SiMe<sub>3</sub>], 255 (8), 240 (9), 199 (100); Elementaranalyse: ber. (für C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>Si<sub>3</sub>): C 72.88, H 7.50; gef. C 72.63, H 7.48.

Eingegangen am 24. September,  
veränderte Fassung am 5. Dezember 1994 [Z 7352]

## Stichworte:

Siliciumverbindungen · Silylenoide

- [1] Wichtige Übersichtsartikel: a) G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 557–569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 473–485; b) H. Nozaki, *Synlett* **1990**, 441–444; c) A. Maercker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1072–1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1023–1025. Einige wesentliche Arbeiten: <sup>13</sup>C-NMR: d) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 845–847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 784–786; e) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046–2053. Theoretische Studie: f) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467–6475. Alkoxycarbenoide: g) G. Wittig, E. Stahnhecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *605*, 69–93; h) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1873–1885. Stereochemie: i) M. Topolski, M. Duraisamy, J. Rachon, J. Gawronski, K. Gawronska, V. Goedken, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 546–555. Präparative Anwendungen: j) T. Harada, Y. Kotani, T. Katsuhira, A. Oku, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1573–1576.
- [2] In Analogie zu den Konventionen bei Carbenoiden werden wir die Bezeichnung „Silylenoid“ für eine Verbindung verwenden, in der ein Metallatom und eine Abgangsgruppe an das gleiche Siliciumatom gebunden sind. Der Ausdruck „Silylenoid-Charakter“ dagegen wird mehr im mechanistischen Sinne bei einer Spezies verwendet, die elektrophil reagiert.
- [3] T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 347–353.
- [4] a) R. West, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327–346; b) C. L. Smith, R. Gooden, *ibid.* **1974**, *81*, 33–40; c) P. Boudjouk, U. Samaraweer, R. Sooriyakumaran, J. Chruscil, K. R. Anderson, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1355–1356; d) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *ibid.* **1991**, *103*, 916–944 bzw. **1991**, *30*, 902–930; e) R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, F. Soulairol, N. Auner, R. Probst, R. Conlin, C. J. Tan, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 55–68.
- [5] Einige Silylen-Übergangsmetall-Komplexe wurden erfolgreich von Tilley et al. aus Metall-SiR<sub>2</sub>(OTf)-Systemen hergestellt. Siehe beispielsweise a) D. A. Straus, C. Zhang, G. E. Quimbita, S. D. Grumbine, R. H. Heyn, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2673–2681; b) S. D. Grumbine, T. D. Tilley, *ibid.* **1993**, *115*, 7884–7885; c) Übersichtsartikel: P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 272–279.
- [6] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3989–3990.
- [7] G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledig, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1887–1894.
- [8] Frühere Arbeiten über instabile Alkoxyalkyl-Anionen: a) H. Watanabe, K. Higuchi, M. Kobayashi, M. Hara, Y. Koike, T. Kitahara, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 534–535; b) H. Watanabe, K. Higuchi, T. Goto, T. Muraoka, J. Inose, M. Kageyama, Y. Iizuka, M. Nozaki, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 27–39.
- [9] B. H. Lipshutz, D. C. Reuter, E. L. Ellsworth, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4975–4977.
- [10] Reaktionen vom Wurtz-Typ zwischen (*tert*-Butoxy)diphenylsilylchlorid und Lithium in THF bei 0 °C lieferten keine detektierbaren Mengen an **2**.
- [11] **1** wurde durch Reaktion von (*t*BuO)<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>SiCl mit Me<sub>3</sub>SnLi hergestellt und nach Vakuumdestillation in 79 % Ausbeute isoliert.
- [12] G. A. Olah, R. J. Hunadi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6989.
- [13] Für das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum einer Disilanylolithiumverbindung siehe K. E. Ruehl, M. E. Davis, K. Matyjaszewski, *Organometallics* **1992**, *11*, 788.
- [14] Die leichtere Substituierbarkeit einer negativen Abgangsgruppe in Gegenwart einer Alkyllithiumverbindung ist als typischstes Indiz für einen Carbenoid-Charakter bekannt [1].
- [15] Das Verhältnis **8/6** betrug ohne den Zusatz von tmeda 13/87 (54% Gesamtausbeute). Der Effekt von tmeda ist jedoch noch nicht klar.
- [16] Zum Einschluß eines Lithium-Ions durch [12]Krone-4 siehe A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 121–123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 113–115.

- [17] Der Versuch, **9** im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zu beobachten, war nicht erfolgreich, da sich ein weißer Niederschlag bildete, der sogar bei 0 °C unlöslich war.
- [18] In der Carbenoidchemie wird eine Ionisierung dieses Typs, die – laut Walborsky et al. [11] – eine deutliche Heteroatom-Metall-Wechselwirkung beinhaltet, manchmal „Metall-unterstützte Ionisierung“ genannt.
- [19] Die Methylgruppe in dieser Modellverbindung ist nicht notwendigerweise größer als das Lithiumatom in **2**, da das Lithiumatom solvatisiert vorliegt.
- [20] G. Raabe, J. Michl in *the Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1015–1142.
- [21] Für eine analoge Umsetzung von Carbenoiden in der organischen Synthese siehe P. Knochel, N. Jeong, M. J. Rozema, M. C. P. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6474–6476.
- [22] a) D. J. Worsfold in *Inorganic and Organometallic Polymers* (ACS Symp. Ser. **1988**, 360), Kap. 8; b) R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359–1410; c) R. D. Miller, D. Thompson, R. Sooriyakumaran, G. N. Fickes, *J. Polym. Sci. Part A* **1991**, *29*, 813–824; d) R. D. Miller, E. J. Ginsburg, D. Thompson, *Polym. J.* **1993**, *25*, 807–823; e) R. G. Jones, R. E. Benfield, R. H. Cragg, A. C. Swain, S. J. Webb, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4878–4887, zit. Lit.
- [23] Unser Vorschlag basiert auf der plausiblen Annahme, daß der Silylenoid-Charakter von Lithium(alkoxy)silylenoiden dem von Metall(halogen)silylenoiden ähnelt.
- [24] Die Sila-Wittig-Umlagerung von (Alkoxyalkyl)lithiumverbindungen, d. h. die Wanderung einer organischen Gruppe vom Sauerstoff zum Silicium, die analog zur Wittig-Umlagerung ist, wurde ebenfalls beobachtet. Darüber wird getrennt berichtet werden.

## Selbstdiffusion von geladenen polycyclischen Arenen und ihren Stammverbindungen: eine PGSE-NMR-Studie\*\*

Yoram Cohen\* und Ari Ayalon

Polycyclische Anionen mit konjugierten π-Elektronensystemen wurden in den letzten Jahrzehnten gründlich als Modellverbindungen für die Hückel-Theorie<sup>[1]</sup> untersucht, und sie wurden auch zur Erforschung von Ionenpaarbildungsphänomenen eingesetzt<sup>[2]</sup>. Die polycyclischen Dianionen mit konjugierten π-Elektronensystem, deren Ladung über ein relativ großes organisches Grundgerüst delokalisiert ist, wurden in den meisten Studien als isolierte Spezies behandelt, metallorganische Verbindungen dagegen sollten, wie Rechnungen ergaben, aggregieren. Dies wurde auch experimentell nachgewiesen<sup>[3]</sup>. Streitwieser zeigte, daß die Lithiumsalze konjugierter Kohlenwasserstoff-Dianionen als „Ionentriplets“ existieren können, in denen die Lithium-Kationen an gegenüberliegenden Seiten der Dianionen lokalisiert sind<sup>[4]</sup>. Es ist daher wichtig, genauer zu untersuchen, welche Systeme nach der Reduktion der Polycyclen durch Metalle in Lösung tatsächlich vorliegen.

Diffusionsmessungen mit der Pulsgradient-Spinecho(PGSE)-NMR-Methode<sup>[5]</sup> wurden häufig zur Untersuchung chemischer und biologischer Systeme eingesetzt<sup>[6–8]</sup>. Kürzlich wurde die PGSE-NMR-Technik zur Untersuchung der Aggregation von Nucleotiden<sup>[9a]</sup> und der Komplexierung von Makrocyclen<sup>[9b]</sup> und der Hydratation von Makromolekülen<sup>[10]</sup> angewendet.

[\*] Dr. Y. Cohen  
School of Chemistry, The Sackler Faculty of Exact Sciences,  
Tel Aviv University  
Ramat Aviv, Tel Aviv 69978 (Israel)  
Telefax: Int. + 972/640-9293

Dr. A. Ayalon  
Department of Organic Chemistry  
The Hebrew University of Jerusalem (Israel)

[\*\*] Diffusion in der Physikalischen Organischen Chemie, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde partiell durch den Wolfson Research Award, verwaltet von The Israel Academy of Science and Humanities, gefördert. Prof. M. Rabinovitz, Hebrew University Israel, und Prof. L. T. Scott, Boston College (USA), danken wir für Proben von Corannulen. – 1. Mitteilung: [9b].

Allerdings sind diese Experimente unseres Wissens noch nicht mit polycyclischen Ionen durchgeführt worden.

Wir berichten hier über die Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten mehrerer polycyclischer geladener Arene und ihren Stammverbindungen mit der PGSE-NMR-Technik. Wir stellten fest, daß die Selbstdiffusionskoeffizienten der Dianionen in allen Fällen kleiner waren als die ihrer neutralen Stammverbindungen. Überraschenderweise ist die durch die Ladung bewirkte Abnahme bei einigen Systemen stärker ausgeprägt als bei anderen, was darauf hinweist, daß einige dieser Spezies wahrscheinlich bevorzugt als Dimere mit Sandwichstruktur vorliegen.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten wurden mit der PGSE-NMR-Technik (Abb. 1)<sup>[5]</sup> bestimmt, wobei das Verhältnis zwischen der Echointensität (bei  $t = \tau$ ) in Abwesenheit und in An-

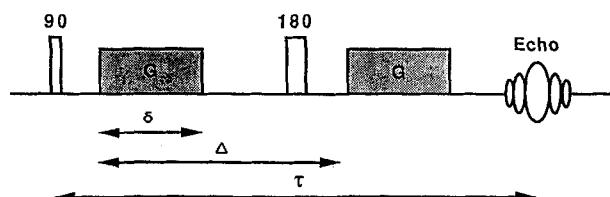


Abb. 1. Stejskal-Tanner-Pulssequenz [5].

wesenheit von rechtwinkligen gepulsten Gradienten G ( $A_{\tau,0}$  und  $A_{\tau,G}$ ) durch Gleichung (1)<sup>[5]</sup> gegeben ist. In dieser Gleichung ist

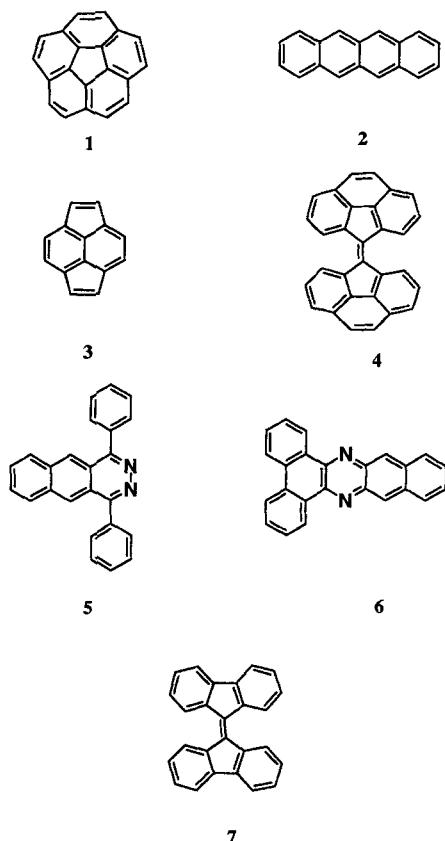
$$\ln(A_{\tau,G}/A_{\tau,0}) = \gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D \quad (1)$$

$G$  die Gradientenstärke der gepulsten Gradienten [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis [ $\text{rad s}^{-1}$ ],  $\delta$  die Länge des Diffusionsgradienten [s],  $\Delta$  die Zeitdifferenz zwischen den Kanten des ersten und des zweiten gepulsten Gradienten [s] und  $D$  ist der Selbstdiffusionskoeffizient der beobachteten Spins [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ].

Die Diffusionskoeffizienten des Tetraanions von Corannulen **1** und der Dianionen von Tetracen **2**, Pyracyclen **3**, Bi-(4H-cyclopenta[def]phenanthren-4-yliden) **4**, 1,4-Diphenylbenzo[g]phthalazin **5**, Tribenzo[aci]phenazin **6** (Schema 1) und ihrer Stammverbindungen wurden in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  in Anwesenheit von Benzol und Dichlormethan als internem bzw. externem Standard PGSE-NMR-spektroskopisch bestimmt<sup>[11]</sup>.

Die Daten (Abb. 2 und Tabelle 1) zeigen deutlich, daß die Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen kleiner sind als die ihrer neutralen Stammverbindungen. Aus den Daten der Tabelle 1 folgt, daß man die untersuchten Systeme in zwei Gruppen einteilen kann, je nach ihrer relativen Änderung der Selbstdiffusionskoeffizienten durch Reduktion. In der ersten Gruppe (**1** bis **3**) ist der Selbstdiffusionskoeffizient nahezu halb so groß wie bei der entsprechenden Stammverbindung. In der zweiten Gruppe (**4** bis **6**) beträgt die Abnahme des Selbstdiffusionskoeffizienten durch Bildung geladener Systeme nur 20–30 %.  $2^{2-}/2\text{Li}^+$ ,  $2^{2-}/2\text{Na}^+$  und  $2^{2-}/2\text{K}^+$  weisen ähnliche Diffusionskoeffizienten auf. Eine Konzentrationsänderung von  $2^{2-}/2\text{Li}^+$  um den Faktor Zehn hatte nach Korrektur der Viskosität der Lösungen nur einen geringen Einfluß auf den Selbstdiffusionskoeffizienten des Dianions. Die Tatsache, daß keine signifikanten Änderungen des Diffusionskoeffizienten von Benzol, das als interner Standard diente, beobachtet wurde, beweist auch, daß die Änderungen der Diffusionskoeffizienten nicht das Resultat einer Viskositätsänderung der Proben durch die Reduktion sein können.

Die Abnahme der Selbstdiffusionskoeffizienten durch Reduktion kann von mehreren Faktoren abhängen, von der Ionen-



Schema 1.

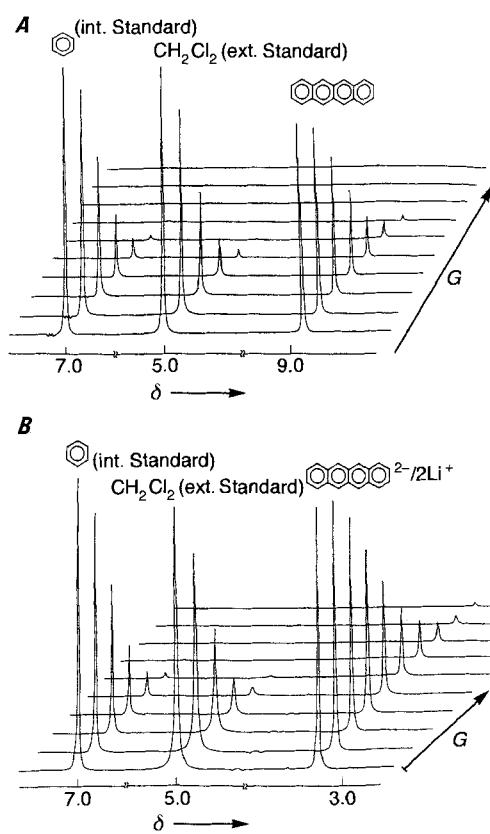


Abb. 2. 500-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 298 K) der Stejskal-Tanner-Experimente. A) Lösung von **2**, B) Lösung von  $2^{2-}/2\text{Li}^+$ . Aus Gründen der Überlichkeit ist nur das Singulett des Polycyclins gezeigt.

paarbildung, der Aggregation der geladenen Spezies oder von der vergrößerten Solvation der Ionen durch THF-Moleküle. Zumindest im Fall der Reduktion von **2** zu  $2^{2-}$  scheint die Art des Alkalimetall-Kations nur einen relativ kleinen Einfluß auf die Diffusionskoeffizienten der gebildeten Dianionen zu haben, da  $2^{2-}/2\text{Li}^+$ ,  $2^{2-}/2\text{Na}^+$  und  $2^{2-}/2\text{K}^+$  ähnliche Diffusionskoeffizienten aufweisen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Diffusionskoeffizienten  $D$  von Polycyclen und deren Anionen in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei 298 K.

System	$D(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (ext. Stand.) [ $10^{-5}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ]	$D(\text{Benzol})$ (int. Stand.) [ $10^{-5}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ]	$D(\text{Polycyclus})$ [ $10^{-5}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ]
<b>1</b>	$3.73 \pm 0.002$	$2.87 \pm 0.017$	$1.57 \pm 0.017$
$1^{4-}/4\text{Li}^+$	$3.73 \pm 0.002$	$2.90 \pm 0.041$	$0.84 \pm 0.017$
<b>2</b>	$3.83 \pm 0.031$	$2.96 \pm 0.027$	$1.83 \pm 0.032$
$2^{2-}/2\text{Li}^+$ (2 mg)	$3.79 \pm 0.006$	$2.86 \pm 0.039$	$0.96 \pm 0.038$
$2^{2-}/2\text{Li}^+$ (20 mg)	$3.78 \pm 0.000$	$2.39 \pm 0.043$	$0.71 \pm 0.020$
		$2.86 \pm 0.039$	$0.86 \pm 0.017$ [a]
$2^{2-}/2\text{Na}^+$	$3.80 \pm 0.003$	$2.74 \pm 0.014$	$0.94 \pm 0.015$
$2^{2-}/2\text{K}^+$	$3.79 \pm 0.004$	[b]	$0.94 \pm 0.014$
<b>3</b>	$3.82 \pm 0.017$	$2.86 \pm 0.025$	$1.90 \pm 0.011$
$3^{2-}/2\text{Li}^+$	$3.78 \pm 0.015$	$2.82 \pm 0.048$	$1.06 \pm 0.057$
<b>4</b>	$3.80 \pm 0.002$	$2.97 \pm 0.014$	$1.38 \pm 0.021$
$4^{2-}/2\text{Na}^+$	$3.82 \pm 0.002$	$2.99 \pm 0.003$	$1.05 \pm 0.014$
<b>5</b>	$3.79 \pm 0.000$	$2.85 \pm 0.041$	$1.17 \pm 0.008$
$5^{2-}/2\text{Na}^+$	$3.72 \pm 0.030$	$2.84 \pm 0.003$	$0.93 \pm 0.030$
<b>6</b>	$3.79 \pm 0.002$	$2.90 \pm 0.015$	$1.38 \pm 0.010$
$6^{2-}/2\text{Na}^+$	$3.80 \pm 0.002$	$2.97 \pm 0.032$	$1.10 \pm 0.026$

[a] Nach Korrektur der Viskositätsänderungen. [b] Sehr breites Signal von Benzol, nicht detektierbar im Spinecho.

Eine plausible Erklärung für diese Ergebnisse ist, daß die Reduktion von **1** bis **3** (erste Gruppe) zu geladenen Systemen führt, in denen zusätzlich zur Abnahme der Diffusionskoeffizienten durch vergrößerte Solvation der Anionen und Assoziation der Kationen eine weitere Verringerung der Diffusionskoeffizienten durch Selbstaggregation stattfindet. Das kürzlich hergestellte Corannulen-Tetraanion  $1^{4-}/4\text{Li}^+$ <sup>[12a]</sup> wurde detailliert untersucht, wobei sich zeigte, daß  $1^{4-}/4\text{Li}^+$  in THF-Lösung ein stabiles Dimer mit Sandwichstruktur bildet<sup>[12b]</sup>. Die Ähnlichkeit in den Änderungen der Diffusionskoeffizienten durch Reduktion von **1**, **2** und **3** legt nahe, daß **2** und **3** ebenfalls Dimere mit Sandwichstruktur bilden, in denen die Alkalimetall-Kationen die beiden Kohlenstoff-Dianionen verbinden<sup>[13]</sup>. Bei der Reduktion von **4–6** scheinen Solvatation und Ionenpaarbildung die wesentlichen Faktoren für die Abnahme der Diffusionskoeffizienten zu sein. Im Prinzip sollten die Dimere dann stabiler sein, wenn die geladenen Systeme ein starres Gerüst haben, das nur geringfügig von der Planarität abweichen kann. Interessanterweise trifft dies für **1–3** zu. **4** ist der einzige von uns untersuchte Carbocyclus, in dem die Abnahme des Selbstdiffusionskoeffizienten bei Bildung des Dianions nur 20–30% beträgt. Das dem Bisfluoren-9-yliden-Dianion  $7^{2-}$ <sup>[14]</sup> nahe verwandte Dianion  $4^{2-}$  nimmt wahrscheinlich eine nichtplanare Konformation ähnlich wie  $7^{2-}$  ein, dessen Struktur in Lösung und im Kristall deutlich von der Planarität abweicht<sup>[15]</sup>. Diese Abweichung von  $4^{2-}$  von der Planarität erzeugt starke abstoßende sterische Wechselwirkungen und verringert so die Stabilität der Dimere mit Sandwichstruktur. Das Dianion  $6^{2-}$  scheint sich anders zu verhalten, zumal es nicht geklärt ist, ob dieses Dianion eine planare oder nichtplanare Struktur annimmt. Dieses Dianion kann man auffassen als Superposition eines „ungeladenen Phenanthren-Moleküls“ und eines

„Benzof[*g*]chinoxalin-Dianions“, was darauf hindeuten könnte, daß diese beiden  $\pi$ -Untereinheiten nicht coplanar sind<sup>[1d, 16]</sup>.

Prinzipiell können eine Reihe von Methoden wie Messungen der kolligativen Eigenschaften, NMR-Relaxationszeitmessungen oder sogar chemische Verschiebungen aus NMR-Spektren Informationen über den Aggregationszustand einer chemischen Spezies liefern. Messungen der Relaxationszeiten können jedoch keinen Hinweis auf die Spezies geben, die in Lösung tatsächlich vorherrschen, da die hier untersuchten geladenen Polycyclen über Radikalanionen präpariert wurden. Argumente, die sich auf die chemische Verschiebung stützen, greifen bei geladenen Systemen nur schwer, weil die chemischen Verschiebungen auch durch das Gleichgewicht der Ionenpaarbildung beeinflußt werden. Doppelt und mehrfach geladene polycyclische Verbindungen sind extrem reaktive Zwischenstufen, und die kolligativen Eigenschaften können daher nur schwer mit konventionellen Methoden untersucht werden.

Unsere Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Wir untersuchten die Änderungen der Selbstdiffusionskoeffizienten einer Reihe von Polycyclen nach Reduktion dieser Systeme durch Metalle und beobachteten eine ausgeprägte Verringerung der Selbstdiffusionskoeffizienten als Folge der Reduktion. Die untersuchten Systeme können in zwei Gruppen eingeteilt werden. In der ersten Gruppe (**1–3**) ist der Selbstdiffusionskoeffizient nahezu halb so groß wie der der neutralen Stammverbindung, in der zweiten Gruppe (**4–6**) beträgt die Abnahme durch Reduktion nur 20–30 %. In den Systemen **4–6** wird der Selbstdiffusionskoeffizient für die reduzierten geladenen Spezies auf die Ionenpaarbildung und insbesondere auf die zusätzliche Solvation der Dianionen durch THF-Moleküle zurückgeführt. Die Dianionen  $2^{2-}$  und  $3^{2-}$  zeigen eine ausgeprägte Abnahme der Selbstdiffusionskoeffizienten, die der von  $1^{4-}/4\text{Li}^+$  ähnelt, das als Dimer mit einer Sandwichstruktur existiert. Dies legt nahe, daß die Dianionen  $2^{2-}$  und  $3^{2-}$  zumindest teilweise auch als sandwichartig aufgebaute Dimere vorliegen könnten. Damit könnte die Dimerisierung von geladenen Polycyclen von größerer Bedeutung sein, als bisher angenommen wurde.

Eingegangen am 8. September,  
veränderte Fassung am 19. Dezember 1994 [Z 7297]

**Stichworte:** Arene · Aren-Anionen · Diffusion · NMR-Spektroskopie

- [1] Ausgewählte Beispiele: a) T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3784; b) J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, M. Mann, Y. Sakata, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 284; c) K. Müllen, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 603; d) M. Rabinovitz, Y. Cohen, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6957.
- [2] a) U. Edlund, *Org. Magn. Reson.* **1979**, *17*, 661; b) B. Eliasson, U. Edlund, *ibid.* **1983**, *21*, 322; c) K. Müllen, W. Huber, T. Meul, M. Nakagawa, M. Iyoda, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1595.
- [3] Siehe beispielsweise W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353; D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 227.
- [4] a) A. Streitwieser, J. T. Swanson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2502; b) A. Streitwieser, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 353.
- [5] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288.
- [6] a) P. Stilbs, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1987**, *19*, 1; b) E. W. Lang, H.-D. Ludemann, *ibid.* **1993**, *25*, 507.
- [7] a) D. Le Bihan, E. Breron, D. Lallemand, P. Grenier, E. Cabanis, M. Laval-Jeantet, *Radiology* **1986**, *161*, 401; b) M. E. Moseley, Y. Cohen, J. Mintorovitch, L. Chileuitt, H. Shimizu, J. Kucharczyk, M. F. Wendland, P. R. Weinstein, *Magn. Reson. Med.* **1990**, *14*, 330.
- [8] P. C. M. van Zijl, C. T. W. Moonen, *J. Magn. Reson.* **1990**, *87*, 18.
- [9] a) R. Rymden, P. Stilbs, *Biophys. Chem.* **1985**, *21*, 145; b) O. Mayzel, Y. Cohen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1901.
- [10] R. W. Kriwacki, R. Blake Hill, J. M. Flanagan, J. P. Caradonna, J. H. Prestegard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8907.

- [11] Die Messungen wurden in verlängerten und versiegelten 5-mm-NMR-Röhrchen ausgeführt, die eine Lösung des Polycyclus in  $[D_6]THF$ , eine geringe Menge von Benzol als internen Standard und eine mit Dichlormethan gefüllte Kapillare als externen Standard enthielten. Nach der Messung der Diffusionskoeffizienten der ungeladenen Probe wurde das 5-mm-Röhrchen umgedreht, um einen Kontakt zwischen der Lösung und dem Metalldraht (Li, Na) oder Metallspiegel (Kalium) zu ermöglichen; dabei wurde das polycyclische System zu dem entsprechenden geladenen System reduziert. Alle Ionen ergaben ihre bekannten  $^1H$ -NMR-Spektren. Alle Diffusionsmessungen wurden mit einem Bruker-500-MHz-ARX-NMR-Spektrometer durchgeführt, das mit einer Z-Gradienten-Einheit und einem inversen Probenkopf für 5-mm-NMR-Röhrchen ausgerüstet war. Die gepulsten Gradienten lagen im Bereich von 0 bis  $41.57 \text{ G cm}^{-1}$ . Die gesamte Echozeit betrug typischerweise 124 ms,  $d$  und  $D$  dauerten 2 bzw. 62 ms. Alle Diffusionskoeffizienten sind Mittelwerte von mindestens drei Experimenten. Es wurden nur Daten mit einem Korrelationskoeffizienten ( $R^2$ ) von mehr als 0.998 berücksichtigt.
- [12] 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) A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science* **1994**, *265*, 1065.
- [13] Einige weitere Dimere sind kürzlich vorgeschlagen worden: a) L. O. Paquette W. Bauer, M. Sivik, M. Buhl, M. Feigel, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776; b) A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *ibid.* **1991**, *113*, 7081.
- [14] Y. Cohen, J. Klein, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1071.
- [15] a) M. Walzat, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 313; b) A. Ayalon, Dissertation, The Hebrew University of Jerusalem, **1993**.
- [16] Y. Cohen, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7039.

## Erste Messung der Ionisationsenergie von Americium und Curium\*\*

Rüdiger Deißenberger, Stefan Köhler, Friedhelm Ames, Klaus Eberhardt, Nicole Erdmann, Heike Funk, Günter Herrmann, Heinz-Jürgen Kluge, Martin Nunnemann, Gerd Passler, Joachim Riegel, Franz Scheerer, Norbert Trautmann\* und Franz-Josef Urban

Beim Studium chemischer und physikalischer Eigenschaften schwerster Elemente geht es unter anderem darum, festzustellen, ob die Systematik des Periodensystems bis zu den schwersten Elementen aufrecht erhalten bleibt oder ob sie durch relativistische Effekte – das heißt, durch Änderungen der Elektronenstruktur infolge des relativistischen Massenzuwachses innerer Elektronen – mehr oder weniger deutlich durchbrochen wird. Die Ionisationsenergie der neutralen Atome ist eine Eigenschaft, die empfindlich auf relativistische Effekte anspricht.

Plutonium ist das schwerste Element, dessen Ionisationsenergie gemessen ist. Für die am Anfang der Actinoiden stehenden Elemente wurden die Ionisationsenergien mit Methoden wie Oberflächenionisation, Elektronenstoß und Laserspektroskopie bestimmt<sup>[1–6]</sup> und außerdem aus thermochemischen Daten mit Hilfe des Born-Haber-Cyclus<sup>[7]</sup>, aus Rechnungen<sup>[8]</sup> und

[\*] Dr. N. Trautmann, Dipl.-Chem. R. Deißenberger, Dipl.-Phys. S. Köhler, Dr. K. Eberhardt, Dipl.-Phys. N. Erdmann, Dipl.-Chem. H. Funk, Prof. Dr. G. Herrmann, Dr. J. Riegel  
Institut für Kernchemie der Universität  
Fritz-Straßmann-Weg 2, D-55099 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/394-488

Dr. F. Ames, Prof. Dr. H.-J. Kluge, Dipl.-Phys. M. Nunnemann, Dr. G. Passler, Dr. F. Scheerer, Dr. F.-J. Urban  
Institut für Physik der Universität Mainz

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, vom Bundesamt für Strahlenschutz, vom Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

durch Extrapolation atomspektroskopischer Daten<sup>[9, 10]</sup> abgeleitet. Die genauesten Ionisationsenergien wurden aus der Konvergenz langer Serien hochangeregter Rydberg-Zustände erhalten<sup>[4, 6]</sup>, wozu jedoch eine große Anzahl von Daten benötigt wird.

Bei Elementen jenseits des Plutoniums existieren für Ionisationsenergien nur Extrapolationen<sup>[10]</sup>, denen die Systematik angeregter Zustände zugrunde liegt. Weshalb die experimentellen Daten hier abbrechen, erhellt eine erst kürzlich publizierte, aber schon länger zurückliegende Präzisionsmessung der Ionisationsenergie des Plutoniums<sup>[6]</sup> über Rydberg-Serien; um einen Atomstrahl hinreichender Dichte zu erzeugen, mußten bis zu 2 g des radioaktiven Plutoniums-239 eingesetzt werden.

Wir stellen hier ein Verfahren vor, das mit weit weniger Substanz, nämlich mit etwa  $10^{12}$  Atomen ( $\approx 0.4 \text{ ng}$ ), auskommt. Es eröffnet die Möglichkeit, Ionisationsenergien auch bei schweren Actinoidelementen zu bestimmen, die wegen ihrer starken Radioaktivität nur in geringsten Mengen einfach zu handhaben oder überhaupt nur in solchen Mengen herstellbar sind. Wir belegen dies durch die erste Messung der Ionisationsenergie der Elemente Americium und Curium. Um die Brauchbarkeit und Präzision der Methode zu prüfen, haben wir die Ionisationsenergie von Thorium, Neptunium und Plutonium erneut vermessen, für die genaue Werte vorliegen. Ebenfalls zur Kontrolle wurde die Ionisationsenergie des Americiums von uns zusätzlich aus der Konvergenz von Rydberg-Serien ermittelt.

Das neue Verfahren basiert auf der zur Spurenbestimmung von Actinoidelementen durch Resonanzions-Massenspektroskopie erarbeiteten Methodik<sup>[11]</sup>. Americium diene als Beispiel. Abbildung 1 zeigt das benutzte Anregungsschema. Ein

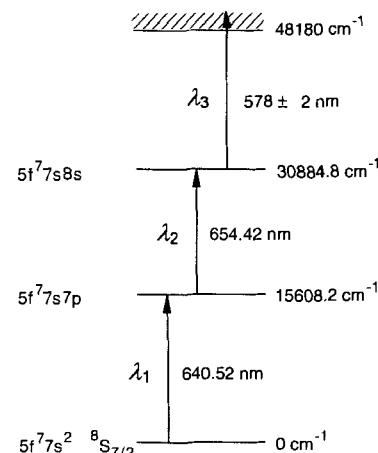


Abb. 1. Anregungsschema des Americiums für die Bestimmung der Ionisationsenergie durch Resonanzions-Massenspektroskopie. Die beiden unteren Anregungsschritte  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  werden in Resonanz gehalten, der oberste Schritt  $\lambda_3$  wird über die Ionisationsschwelle hinweg durchgestimmt.

Atomstrahl des Elements wird in zwei Stufen durch zwei überlagernde, auf Resonanz fest eingestellte Laserstrahlen (Wellenlängen  $\lambda_1 = 640.52 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 654.42 \text{ nm}$ ) angeregt; von der zweiten Anregungsstufe aus tastet ein dritter Laserstrahl ( $\lambda_3 \approx 578 \text{ nm}$ ) die Ionisationsschwelle ab. Sie äußert sich in einem plötzlichen Anstieg der Photoionenzählrate, die mit einem Flugzeit-Massenspektrometer gemessen wird. Dabei wird in der Wechselwirkungszone zwischen Atomstrahl und Laserstrahlen ein elektrisches Feld angelegt, dessen Stärke von Messung zu Messung verändert wird. Mit wachsender Feldstärke  $E$  verschiebt sich die Ionisationsschwelle  $W_{th}$  zu niedrigeren Werten, wie Abbildung 2a, b für Feldstärken von  $108 \text{ V cm}^{-1}$  und  $120 \text{ V cm}^{-1}$  zeigt. Die Pfeile markieren die jeweiligen Ionisationsschwellen. Die Peakstruktur oberhalb der Schwellen wird durch den Stark-Effekt verursacht.