

0.8058(1); Gd(3): 0.2813(1), 1/4, 0.2664(1); Gd(4): 0.7594(1), 1/4, 0.0207(1); Br(1): 0.9686(1), 1/4, 0.8678(1); Br(2): 0.1358(1), 1/4, 0.4443(1); Br(3): 0.2136(1), 3/4, 0.7238(1); C(1): 0.5491(9), 1/4, 0.6330(2); C(2): 0.3704(10), 1/4, 0.1049(6); B(1): 0.4647(12), 3/4, 0.0217(8). $R_1 = 0.053$, $wR_2 = 0.113$ (alle 2775 unabhängigen Reflexe). $-Ce_6Br_3C_3B_2$; $P2/m$; $a = 860.2(2)$, $b = 382.9(1)$ und $c = 1022.0(2)$ pm, $\beta = 112.53(3)^\circ$. Ce(1): 0.2867(1), 0, 0.4836(1); Ce(2): 0.9433(1), 1/2, 0.1633(1); Ce(3): 0.3722(1), 1/2, 0.2223(1); Br(1): 0, 1/2, 1/2; Br(2): 0.6505(1), 0, 0.1868(1); C(1): 1/2, 1/2, 1/2; C(2): 0.1673(3), 0, 0.2264(3); B(1): 0.0928(4), 0, 0.0650(3). $R_1 = 0.027$, $wR_2 = 0.049$ (alle 2410 unabhängigen Reflexe). Die korrekte Zuordnung von B und C ist an R-Werten und anhand der jeweiligen Auslenkungsparameter eindeutig erkennbar. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401744 ($Ce_6Br_3C_3B_2$), CSD-401745 ($Gd_4Br_3C_2B$) und CSD-401746 ($La_4Br_3C_2B$) angefordert werden.

- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Göttingen, **1992** und *SHELX-93*, Göttingen, **1993**.
 - [15] C. K. Johnson, ORTEP-ORNL-3794, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, **1971**.
 - [16] P. Rogl, B. Rupp, I. Felner, P. Fischer, *J. Solid State Chem.* **1993**, *110*, 377.
 - [17] P. Rogl, *J. Nucl. Mater.* **1978**, *73*, 198.
 - [18] P. Rogl, *J. Nucl. Mater.* **1979**, *79*, 154.
 - [19] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.
 - [20] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, *13*, 1.
 - [21] J. Köhler, PC-Version eines Extended-Hückel-Programmes, unveröffentlicht, **1993**.
 - [22] J. Bauer, M. Potel, P. Gougeon, J. Padiou, H. Noël. *Proc. 9th Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements*, Royal Society of Chemistry, Dalton Division, Oxford, **1988**.
 - [23] J. F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, *J. Less-Common Met.* **1990**, *158*, 239.

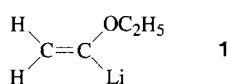
α -Ethoxyvinyllithium: eine unerwartete polymere Struktur – tetramere Einheiten, verknüpft durch Li-C- π -Wechselwirkungen**

Klas Sorger, Walter Bauer, Paul von Ragu  Schleyer*
und Dietmar Stalke

Professor Heinz Viehe zum 65. Geburtstag gewidmet

Als Syntheseäquivalent für ein Acyl-Anion hat α -Ethoxyvinyllithium **1** erhebliche präparative Bedeutung^[11]. Im folgenden berichten wir über die Kristallstruktur von unsolvatisiertem **1** sowie über NMR-Untersuchungen, die Aufschluß über seine Struktur in THF liefern. Lithiumorganische Verbindungen mit α -Halogenatomen oder α -Sauerstoffsubstituenten (R^1R^2CXLi) haben carboide Eigenschaften und sind durch verbrückendes Lithium und verlängerte C-X-Bindungen gekennzeichnet^[2-5].

α -Ethoxyvinyllithium **1** (hergestellt durch Zinn-Lithium-Austausch) konnte aus Hexan ohne Cosolventien kristallisiert werden. Wie Abbildung 1 zeigt, liegt es im Kristall in Form polymerer Ketten vor^[6]. Die asymmetrische Einheit enthält sechs $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Li})\text{OEt}$ -Moleküle, von denen vier ein verzerrt kubisches Li_4C_4 -Tetramer bilden. Aus den übrigen zwei entsteht durch eine C_2 -Achse ein zweites tetrameres Aggregat (Abb. 1a).



suchungen, die Aufschluss über seine Struktur in THF liefern. Lithiumorganische Verbindungen mit α -Halogenatomen oder α -Sauerstoffsubstituenten (R^1R^2CXLi) haben carbenoide Ei-
rlich verbrückendes Lithium und verlän-
kennzeichneten^[2-5].

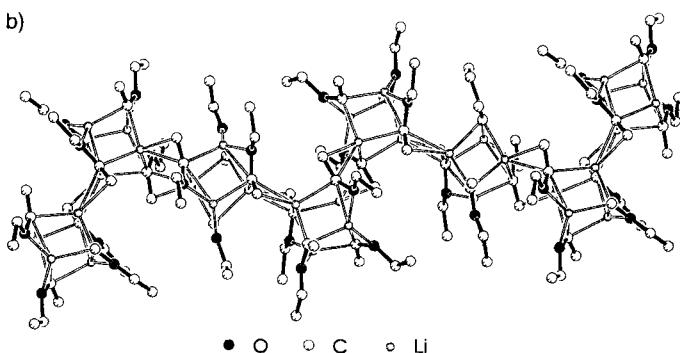
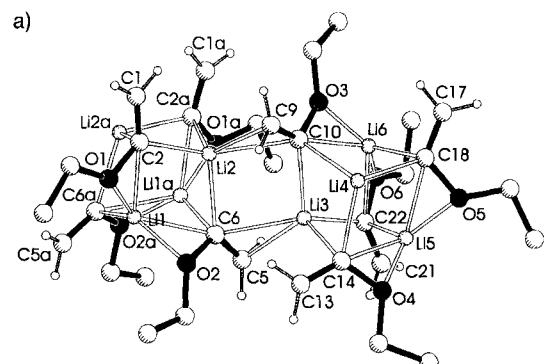


Abb. 1. a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur des polymeren **1** (monokline Elementarzelle). Die Methylen- und Methylwasserstoffatome der Ethoxygruppen sind aus Gründen der Übersicht weggelassen (Buchstaben kennzeichnen Atome, die durch eine C_2 -Achse erzeugt werden). b) Kettenstruktur des polymeren **1**, die die Verknüpfung der tetrameren Aggregate durch Li-C- π -Wechselwirkungen zeigt. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Li1-O1 183.6(9), Li1-O2 189.8(9), Li1-C2 216.8(11), Li1-C6 245.9(10), Li1-C6a 222.1(10), Li2-C2 223.4(10), Li2-C2a 232.1(10), Li2-C6 227.9(11), Li2-C9 244.6(10), Li2-C10 253.1(10), Li3-C10 225.1(11), Li3-C14 231.3(10), Li3-C22 227.4(10), Li3-C5 244.8(10), Li3-C6 251.8(10), Li4-C10 236.6(10), Li4-C14 223.0(10), Li4-C18 227.2(11), Li5-O4 186.0(10), Li5-O5 188.0(10), Li5-C14 234.1(11), Li5-C18 230.1(12), Li5-C22 221.4(11), Li6-O3 187.9(9), Li6-O6 186.6(10), Li6-C10 231.3(11), Li6-C18 214.4(10), Li6-C22 228.3(11), Li-überbrückte C=C-Bindung (Mittelwert) 133.3(8), nicht überbrückte C=C-Bindung (Mittelwert) 131.9(8); C=C-O (Mittelwert) 117.7, C1-C2-Li1 172.1(5), C5-C6-Li1 149.0(4), C9-C10-Li6 156.5(5), C13-C14-Li5 156.2(5), C17-C18-Li5 163.8(6), C21-C22-Li6 158.0(5).

Die carbenoide Natur – „C(Li)O-Carbenoid“ – von **1** äußert sich in der deutlichen Verlängerung der C_{α} -O-Bindung (142.1(6)–143.6(6) pm, Mittelwert 142.8(7) pm; bei Vinylethern ist die C_{α} -O-Bindung etwa 136 pm lang^[7], Abb. 2 unten)^[13, 5a–d]. Ähnliche Bindungsverlängerungen von 6.8 und 8.5 pm treten bei α -Lithiobenzofuran^[5a] bzw. 3-Brom-2-lithiobenzofuran^[5b] auf. Die C_{α} -O-Bindung von monomerem α -Methoxyvinyllithium – berechnet auf dem Becke3LYP/6-311 + G**-ab-initio-Niveau^[8] – ist sogar noch länger (13 pm, Abb. 2 oben), was auf das Fehlen anderer Lithiumliganden zurückgeführt werden kann. Infolge Elektronenpaar-Abstoßung in der *s-cis*-Form bevorzugt das α -Methoxyvinyl-Anion die *s-trans*-Konformation (Abb. 2 Mitte). Sowohl die Konformation von α -Methoxyvinyllithium als auch die *s-cis*-Form des Methylvinylethers unterscheiden sich von der des Anions. Im Anion ist die C_{α} -O-Bindung gegenüber der im Ether deutlich weniger stark verlängert als in der Lithiumverbindung (7.5 pm). Dies verdeutlicht den Einfluß der Ionenpaar-Bildung^[9].

In kristallinem 1 verbrücken die Lithium-Kationen die C-O-Bindungen auf bemerkenswerte Weise: In jedem tetrameren Aggregat koordinieren zwei Li-Atome gleichzeitig an *zwei* Sauerstoffatome, nämlich Li1 an O1 und O2, Li1a an O1a und O2a, Li5 an O4 und O5 sowie Li6 an O3 und O6 [Li-O-Abstände: 183.6(9)–189.8(9) pm, Mittelwert: 187.0(10) pm], und

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. K. Sorger, Priv.-Doz. Dr. W. Bauer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

Priv.-Doz. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Volkswagen-Stiftung, der Convex Computer Corporation und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. K. S. dankt dem Freistaat Bayern für ein Stipendium.

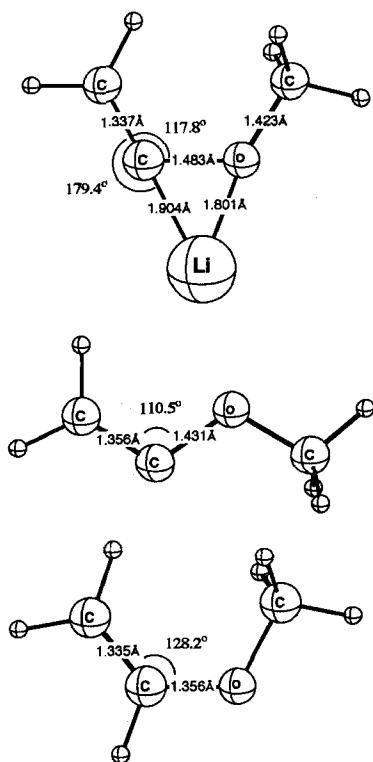


Abb. 2. Auf dem Becke3LYP/6-311 + G**-Niveau optimierte C_s -symmetrische Geometrien (Energienminima) von monomeren α -Methoxyvinyllithium (oben), dem s -trans- α -Methoxyvinyllithium-Anion (Mitte) und dem s -cis-Methylvinylether (unten). Die unterschiedlichen Konformationen und C-O-Bindungslängen sind bemerkenswert.

men und Pentakoordination an fünf C-Atome, von denen zwei π -gebunden sind.

Die Verknüpfung benachbarter tetramerer Einheiten durch Li-C_{vinyl}- η^2 -Wechselwirkungen ist ungewöhnlich (Abb. 1 b)^[11]. In kristallinem **1** sättigen Li-C- π -Kontakte die Koordinationsphäre der Lithium-Kationen ab und verknüpfen die Tetramere zu einer polymeren Kette. Im polymeren $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4(\text{tetramethylhexandiamin})_2]$ dagegen werden die tetrameren Li_4C_4 -Aggregate durch die Diaminliganden zu Spiralen verknüpft^[12]. Da die π -Elektronen bei der Lithiierung (Ethylvinylether \rightarrow 1) zum terminalen C-Atom (C_β) hin polarisiert werden^[19], sind die Abstände zwischen Lithium und C_β deutlich kürzer [242.5(10)–244.8(10) pm] als die Li-C_z-Abstände [251.5(10)–253.1(10 pm)]. Beide Li-C-Abstände liegen allerdings im Bereich von Li-C-Bindungslängen, die üblicherweise für π -gebundenes Lithium gefunden werden^[11, 13].

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rechnungen^[14] sind die durch Lithium überbrückten C-C-Doppelbindungen 1.4 pm (geringfügig, aber systematisch) länger als die nicht überbrückten [Mittelwert: 133.3(8) gegenüber 131.9(8) pm]. Auf dem Becke3LYP/6-311 + G**-Niveau^[8] beträgt die Verlängerung der C-C-Doppelbindung des C_{2v} -symmetrischen π -Komplexes aus Li^+ und Ethylen 1.2 pm.

Ein Tief temperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum von α -Ethoxyvinyllithium **1** zeigt, daß die Struktur im Kristall in $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung nicht vorliegt. Bei -90°C wird ein aufgelöstes Sieben-Liniens-Multiplett als Folge skalarer ^{13}C - ^6Li -Kopplung für das lithiierte C-Atom erhalten, was für ein statisches Tetramer spricht ($^{1}J_{\text{LiC}} = 5.0$ Hz)^[15, 19], in dem das lithiierte C-Atom mit drei äquivalenten Lithium-Kationen koppelt^[15, 19]. Ein Te-

sind somit pentakoordiniert. Die gleichzeitige Koordination von Lithium an zwei Heteroatome wird auch in 1-Lithio-2-methoxybenzol gefunden, allerdings verbrückt Lithium hier ein anionisches C-Atom und ein β -O-Atom^[10].

Die beiden anderen Lithium-Kationen in jedem Tetramer – Li_2 und Li_2a bzw. Li_3 und Li_4 in der polymeren Kette – weisen keinen Kontakt zu Sauerstoffatomen auf, sondern koordinieren statt dessen über π -Wechselwirkungen an die C-C-Doppelbindungen von α -Ethoxyvinyllithium-Einheiten benachbarter Tetramere (Abb. 1). Diese Li-Atome sind also an drei vinyliche C-Atome σ -gebunden [C-Li : 223.4(10)–236.6(10) pm] und an eine C-C- π -Bindung η^2 -koordiniert. Im Kristall liegen somit zwei unterschiedliche Umgebungen für Lithium vor: Pentakoordination mit Kontakt zu zwei O-Atomen und Pentakoordination an fünf C-Atome, von denen zwei π -gebunden sind.

tramer **2**^[16] mit durch Lithium überbrückten C-O-Bindungen wird durch ^6Li - ^1H -HOESY-Experimente^[17] bestätigt: Unter gleichen Bedingungen, aber in Gegenwart eines THF-Moleküls pro Lithiumatom finden sich ^6Li -Kreuzsignale mit fast identischen Intensitäten zu allen H-Atomen von **1** sowie zu den α -H-Atomen von THF.

Kurze Abstände zwischen Lithium und den Methylen- und sogar den Methyl-H-Atomen der Ethoxygruppe verdeutlichen, daß die C_z-O-Bindung durch Lithium auch in Lösung überbrückt wird. Kurze Abstände zwischen Lithium und den THF- α -H-Atomen zeigen, daß auch THF an Lithium koordiniert.

Das ^{13}C -NMR-Signal des lithiierten C-Atoms in **1** relativ zu $\delta(^{13}\text{C}(1))$ von $\text{H}_2\text{C=CHOEt}$ ist mit $\Delta\delta = 60.7$ ^[18] stark tieffeldverschoben ($\Delta\delta$ -Werte dieser Größenordnung sind typisch für Carbenoide^[4c, 5c, 19, 20]). Diese Tieffeldverschiebung übertrifft die des nicht carbenoiden tetrameren Vinylolithiums^[17] ($\Delta\delta = 54.4$). Der C(Li)O-carbenoide Charakter von **1** wird damit sowohl durch die Verlängerung der C-O-Bindung als auch durch die ^{13}C -NMR-Charakteristika bestätigt.

Experimentelles

n-Butyllithium (3.30 mmol, 2.06 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan) wurde bei -40°C zu einer Lösung von Tributyl(1-ethoxyvinyl)stannan [1.19 g, 3.30 mmol, hergestellt [1] durch Reaktion von α -Ethoxyvinylkalium [21] mit Tributylzinnchlorid (Ausbeute: 90%) in 17.0 mL Hexan gegeben. Nach 5 h bei 0°C wurde der gebildete weiße Niederschlag durch Erwärmen (50°C) in Lösung gebracht. Abkühlen auf 8°C lieferte das Produkt, das aus Hexan bei Raumtemperatur umkristallisiert wurde. Nach kurzer Zeit kristallisierten lange, aber sehr dünne, farblose Nadeln, die unter diesen Bedingungen nur etwa 12 h beständig sind. Nach mehreren Versuchen konnte ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall erhalten werden, der bei -50°C ausgewählt und zum Diffraktometer transportiert wurde [22]. ^1H -NMR [25] (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, $c = 3.4$, -50°C): $\delta = 4.85$ (s, 1 H, H_{trans}), 3.96 (s, 1 H, H_{cis}), 3.58 (q, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 13.4$ Hz, 2 H, CH_2), 1.29 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 13.4$ Hz, 3 H, CH_3); ^{13}C -NMR: siehe Lit. [18]; ^6Li -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, $c = 3.4$, -90°C , Referenz: 1 M LiBr in $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = -0.20$ (s).

Eingegangen am 30. März 1995 [Z 7849]

Stichworte: Acyl-Anionen · Carbenoide · Lithiumverbindungen

- [1] a) Übersicht: O. W. Lever, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1943 (dort S. 1958, zit. Lit.); b) U. Schöllkopf, P. Hänsle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *763*, 208; c) I. Hoppe, U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1474; d) J. E. Baldwin, G. A. Höfle, O. W. Lever, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7125; e) J. A. Soderquist, A. Hassner, *ibid.* **1980**, *102*, 1577; f) T. Takahashi, H. Yamada, J. Tsuji, *ibid.* **1981**, *103*, 5259; g) M. Shimano, A. I. Meyers, *ibid.* **1994**, *116*, 10815; h) R. R. Schmidt, R. Betz, *Synthesis* **1982**, 748; i) P. G. McDougal, J. G. Rico, D. Van-Derveen, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4492; j) R. K. Boeckman, Jr., K. J. Bruza, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3997; k) S. J. Gould, B. D. Remillard, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4353; l) E. J. Corey, D. L. Boger, *ibid.* **1978**, *13*; m) P. Lesimple, J.-M. Beau, G. Jaurand, P. Sinay, *ibid.* **1986**, *27*, 6201.
- [2] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 883; b) *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4963; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7747; siehe auch B. Wang, C. Deng, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 99, und B. Wang, C. Deng, L. Xu, T. Tao, *ibid.* **1989**, *161*, 388.
- [3] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 579; b) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467.
- [4] a) G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1032, zit. Lit.; b) G. Boche, K. Harms,

- M. Marsch, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1393; c) A. Mäcker, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1023, zit. Lit.
- [5] a) C. Lambert, P. von R. Schleyer, E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6377; b) G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmler, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2265; c) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *ibid.* **1993**, 126, 1873; d) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, R. Pi, P. von R. Schleyer, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Organometallics* **1989**, 8, 1688; e) G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledit, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1887.
- [6] Kristallstrukturdaten von polymerem **1**: $[\text{LiC}_4\text{H}_7\text{O}]_n$ in der asymmetrischen Einheit, $M = 468.22$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 3322(2)$, $b = 976.7(7)$, $c = 2491(2)$ pm, $\beta = 130.47(3)$, $V = 6.149(8)$ nm 3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.011$ Mgm $^{-3}$, $F(000) = 2016$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 0.066$ mm $^{-1}$, $T = 153$ K; Röntgenstrukturanalyse mit einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit Graphitmonochromator. Die Intensitäten eines in einem Öltropfen bei tiefer Temperatur versiegelten Kristalls [22] (Kristallgröße $0.9 \times 0.1 \times 0.05$ mm) wurden nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ gesammelt. 5121 Reflexe, davon 4028 unabhängig; 4024 Reflexe wurden für die Verfeinerung von 368 Parametern verwendet. R -Werte: $R_1(F > 4\sigma(F)) = 0.079$ und $\omega R_2 = 0.230$ (alle Daten) mit $R_1 = \sum \|F_0\| - |F_c|/\sum|F_0|$ und $\omega R_2 = (\sum \omega(F_0^2 - F_c^2)^2)/\sum \omega(F_0^2)^2)^{0.5}$. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-90 [23]); Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinste-Quadrat-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-93 [24]). Die Positionen der H-Atome der CH_2 -Gruppen wurden unter der Bedingung gleicher C-H-Bindungslängen frei, alle anderen H-Atom-Positionen nach einem Reitermodell verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 2617.
- [8] GAUSSIAN 92/DFT, Revision G.2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1993.
- [9] a) C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1129; b) C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E19d, **1993**, S. 1.
- [10] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, P. G. M. van Mier, J. A. Kanters, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 1.
- [11] Zu den Strukturen lithiomorganischer Verbindungen siehe: a) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501; b) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; c) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 355; *ibid.* **1984**, 56, 151; d) D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2168; R. Haag, R. Fleischer, D. Stalke, A. de Meijere, *ibid.* **1995**, 107, 1642 bzw. **1995**, 34, 1492.
- [12] B. Schubert, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 496.
- [13] R. Amstutz, J. D. Dunitz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 434.
- [14] J. E. Del Bene, M. J. Frisch, K. H. Raghavachari, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 73.
- [15] W. Bauer, P. von R. Schleyer in *Advances in Carbanion Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: V. Snieckus), JAI Press, Greenwich, CT, **1992**, S. 89.
- [16] Der Li-O_{Et₂O}-Bindungsaustausch muß auf der NMR-Zeitskala rasch sein.
- [17] W. Bauer, F. Hampel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 903, zit. Lit.
- [18] F. T. Oakes, J. F. Sebastian, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4959.
- [19] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 308.
- [20] $\Delta\delta$ -Werte von 56.6 und 57.2 wurden für die eng verwandten Verbindungen α -Lithio-2,3-dihydrofuran und α -Lithio-2,3-dihydro-4H-pyran ermittelt, deren carbeneide Natur bereits bekannt ist [5c]; siehe Lit. [18].
- [21] H. D. Verkrijssen, L. Brandsma, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 332, 99.
- [22] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [23] SHELXS-90: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1993**.
- [25] ¹H-chemische Verschiebungen der vinylischen Protonen in **1**: R. Knorr, T. von Roman, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 366.

Diodenartige Strom-Spannungs-Kennlinie durch ein einzelnes Molekül – Rastertunnel-Spektroskopie mit submolekularer Auflösung an einem alkylierten, *peri*-kondensierten Hexabenzocoronen**

Andreas Stabel, Peter Herwig, Klaus Müllen* und Jürgen P. Rabe*

Die Spektroskopie einzelner Moleküle in definierter Umgebung ist von besonderer Bedeutung, nicht zuletzt im Hinblick auf eine mögliche Elektronik auf der Basis einzelner Moleküle^[1]. Mit Hilfe der Laserspektroskopie kann ein Einzelmolekül aus einer Vielzahl identischer, in einer amorphen Matrix verteilter Moleküle aufgrund seiner spezifischen Umgebung selektiert werden^[2]. Selektiert werden die in extrem hoher Verdünnung vorliegenden Einzelmoleküle durch eine optische Spektroskopie an einem kleinen Probenvolumen. Im optischen Nahfeldmikroskop kann dieses Volumen im Bereich von nur 100 nm 3 liegen, wodurch eine hinreichende Diskriminierung gegen den Untergrund möglich ist^[3]. Allerdings ermöglichen es diese Methoden nicht, das spektroskopierte Molekül räumlich zu lokalisieren. Eine Methode, die diese Schwierigkeit umgeht, besteht in der Lumineszenzanregung einzelner Moleküle mit einem Rastertunnelmikroskop (RTM)^[4]. Eine weitere Methode ist die Rastertunnelspektroskopie (RTS) einzelner Moleküle. Bei submolekularer Auflösung bietet diese Methode gleichzeitig einen Weg zur chemischen Identifizierung einzelner molekulärer Segmente. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, zunächst die Moleküle an einer Festkörperoberfläche zu immobilisieren, dort tunnelmikroskopisch zu charakterisieren und dann *in situ* im Tunnelmikroskop zu spektroskopieren. Während die tunnelmikroskopische Untersuchung von Molekülen mittlerweile zu einer sehr präzisen und allgemein verwendbaren Methode geworden ist^[5], gibt es nur relativ wenige aussagekräftige Arbeiten zur ortsaufgelösten Tunnelspektroskopie. Zu diesen gehören vor allem die Arbeiten an Si und GaAs im Ultrahochvakuum^[6], für die auch bereits detaillierte spektroskopische Untersuchungen mit klassischen oberflächenphysikalischen Methoden vorlagen. Verlässliche tunnelspektroskopische Ergebnisse von molekularen Systemen liegen in der Regel ohne gleichzeitige molekulare Abbildung vor^[7,8]. Diese Einschränkung röhrt nicht zuletzt daher, daß die Reproduzierbarkeit der Tunnelspktren bei höchstauflösenden Tunnelspitzen relativ schlecht ist^[9]. Ein möglicher Grund dafür ist der große Einfluß, den etwa ein einzelnes, ungewöhnlich gebundenes Atom am Ende der Tunnelspitze auf die Tunnelspktrenkopie ausübt. Dagegen nimmt der Einfluß eines solchen einzelnen Atoms bei einer stumpferen Spitze ab, wodurch die Reproduzierbarkeit der Spektroskopie zunimmt. Daraus liegt der Preis für eine gute Reproduzierbarkeit der Tunnelspktren in einer geringeren räumlichen Auflösung und damit in der Limitierung auf ausgedehnte Molekülbereiche.

[*] Prof. Dr. J. P. Rabe

Institut für Physik der Humboldt-Universität
Invalidenstraße 110, D-10115 Berlin
Telefax: Int. + 30/2803-232

Prof. Dr. K. Müllen, Dr. A. Stabel, Dipl.-Chem. P. Herwig
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, D-55021 Mainz
Telefax: Int. + 6131/379-100

[**] Diese Arbeit wurde gefördert vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt „Muster selbstorganisierender Moleküle“) sowie vom European Strategic Program for Research and Development in Information Technologies (Long Term Research Projects TOPFIT und PRONANO). A.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.