



Synthesen, Eigenschaften und Strukturen von neuartigen Alkalimetallazoliden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Hoda Esbak

Hamburg 2005

UH



Universität Hamburg

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April **2003** bis Oktober **2005** am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens durchgeführt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig und unter Anwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Hamburg, Oktober 2005

(Hoda Esbak)

Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens

Mitgutachter: Prof. Dr. J. Kopf

Letzte mündliche Prüfung: 6. Dezember 2004

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

A. Einführung	1
1. Einleitung.....	1
2. Aufgabenstellung.....	3
B. Ergebnisse und Diskussion	5
1. Synthese, Eigenschaften und Struktur von Kronenether-Komplexen der Alkalimetallbenzimidazole	5
1.1 Einleitung.....	5
1.2 Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetallbenzimidazole.....	6
1.3 Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetallbenzimidazole.....	7
1.4 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumbenzimidazol—18-Krone-6 (3).....	9
1.5 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumbenzimidazol—15-Krone-5 (1/2) (4).....	11
1.6 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumbenzimidazol—18-Krone-6 (5).....	14
1.7 Röntgenstrukturanalyse von Caesiumbenzimidazol—18-Krone-6—THF (6a).....	15
2. Synthese, Eigenschaften und Struktur von Kronenether-Komplexen der Alkalimetall benzotriazole	17
2.1 Einleitung.....	17
2.2 Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetallbenzotriazole.....	18
2.3 Eigenschaften der Kronenether-Addukte der Alkalimetallbenzotriazole.....	20
2.4 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumbenzotriazol—18-Krone-6 (9).....	22
2.5 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumbenzotriazol—Benzo-15-Krone-5—Benzo-triazol (1/2/0.5) (11a).....	23
2.6 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumbenzotriazol—15-Krone-5 (14).....	25
2.7 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumbenzotriazol—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (15).....	27
2.8 Röntgenstrukturanalyse von Caesiumbenzotriazol—15-Krone-5 (3/1) (17) und Rubidiumbenzotriazol—15-Krone-5 (3/1) (13).....	30
2.9 Röntgenstrukturanalyse von Caesiumbenzotriazol—18-Krone-6 (16).....	33
3. Synthese, Eigenschaften und Struktur von Kronenether-Komplexen der Alkalimetalltetramethylpyrrolide	34
3.1 Einleitung.....	34
3.2 Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltetramethylpyrrolide.....	36

3.3	Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltetramethylpyrrolide	38
3.4	Röntgenstrukturanalyse von Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (20) ..	41
3.5	Röntgenstrukturanalyse von Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (21)	45
3.6	Röntgenstrukturanalyse von Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (22)	47
3.7	Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (23).....	49
3.8	Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (24).....	51
3.9	Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5— THF (1/2/1) (25a).....	53
3.10	Röntgenstrukturanalyse von Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5) (26)	55
4.	Synthese, Eigenschaften und Struktur von Alkalimetallcarbazoliden und deren Kronenether-Komplexen	57
4.1	Einleitung.....	57
4.2	Synthese von Alkalimetallcarbazoliden und deren Kronenether-Komplexen.....	58
4.3	Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetallcarbazolide und der solvatfreien Alkalimetallcarbazolide	60
4.4	Röntgenstrukturanalyse von Kaliumcarbazolid—18-Krone-6 (29)	61
4.5	Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5 (31).....	64
4.6	Röntgenstrukturanalyse von Caesiumcarbazolid—18-Krone-6 (32).....	66
4.7	Röntgenstrukturanalyse von Caesiumcarbazolid—15-Krone-5 (1/2) (33).....	68
4.8	Röntgenstrukturanalyse von Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5— Carbazol (1/2/0.5) (34a).....	69
4.9	Festkörperstruktur der solvatfreien Alkalimetallcarbazolide.....	71
5.	Zusammenfassung	77
6.	Summary	85
C.	Experimenteller Teil	93
1.	Allgemeine Arbeitstechniken	93
1.1	Präparative Methoden.....	93
1.2	Käuflich erworbene Verbindungen und deren Trocknung	93
2.	Untersuchungsmethoden	94
2.1	IR-Spektroskopie	94
2.2	NMR-Spektroskopie	94
2.3	Elementaranalysen	94
2.4	Schmelzpunktbestimmung	94

2.5	Einkristallröntgenstrukturanalyse	95
2.6	Röntgenpulverdiffraktometrie	96
2.7	MO-Rechnungen	96
3.	Entsorgung und Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen	96
3.1	Entsorgung	96
3.2	Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen	97
4.	Synthese der Verbindungen	99
4.1	Versuch der Synthese von Lithiumbenzimidazolid—15-Krone-5	99
4.2	Synthese von Natriumbenzimidazolid—18-Krone-6 (1)	100
4.3	Synthese von Natriumbenzimidazolid—15-Krone-5 (2)	101
4.4	Synthese von Kaliumbenzimidazolid—18-Krone-6 (3)	102
4.5	Synthese von Kaliumbenzimidazolid—15-Krone-5 (1/2) (4)	103
4.6	Synthese von Rubidiumbenzimidazolid—18-Krone-6 (5)	104
4.7	Synthese von Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6 (6)	105
4.8	Versuch der Synthese von Lithiumbenzotriazolid—15-Krone-5	107
4.9	Synthese von Natriumbenzotriazolid—18-Krone-6 (7)	108
4.10	Synthese von Natriumbenzotriazolid—15-Krone-5 (8)	109
4.11	Synthese von Kaliumbenzotriazolid—18-Krone-6 (9)	110
4.12	Synthese von Kaliumbenzotriazolid—15-Krone-5 (1/2) (10)	111
4.13	Synthese von Kaliumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (11)	112
4.14	Synthese von Rubidiumbenzotriazolid—18-Krone-6 (12)	113
4.15	Synthese von Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) (13)	114
4.16	Synthese von Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (14)	115
4.17	Synthese von Rubidiumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (15)	116
4.18	Synthese von Caesiumbenzotriazolid—18-Krone-6 (16)	117
4.19	Synthese von Caesiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) (17)	118
4.20	Versuch der Synthese von Lithiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5	119
4.21	Synthese von Natriumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (18)	120
4.22	Synthese von Natriumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (19)	121
4.23	Synthese von Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (20)	122
4.24	Synthese von Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (21)	123
4.25	Synthese von Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (22)	124
4.26	Synthese von Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (23)	125
4.27	Synthese von Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (24)	126

4.28	Synthese von Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (25)	127
4.29	Synthese von Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5) (26)	128
4.30	Synthese von Lithiumcarbazolid—15-Krone-5 (27)	129
4.31	Synthese von Natriumcarbazolid—18-Krone-6 (28)	131
4.32	Synthese von Kaliumcarbazolid—18-Krone-6 (29)	132
4.33	Synthese von Rubidiumcarbazolid—18-Krone-6 (30)	133
4.34	Synthese von Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5 (31)	134
4.35	Synthese von Caesiumcarbazolid—18-Krone-6 (32)	135
4.36	Synthese von Caesiumcarbazolid—15-Krone-5 (1/2) (33)	136
4.37	Synthese von Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (34)	137
4.38	Synthese von Lithiumcarbazolid (35)	138
4.39	Synthese von Natriumcarbazolid (36)	139
4.40	Synthese von Kaliumcarbazolid (37)	140
4.41	Synthese von Rubidiumcarbazolid (38)	141
4.42	Synthese von Caesiumcarbazolid (39)	142
D. Röntgenographischer Teil		143
E. Literaturverzeichnis		168
F. Anhang		173
1.	Danksagung	173
2.	Lebenslauf	174
3.	Veröffentlichung	175

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Benzo-15-Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxa[13]orthocyclophan
ber.	berechnet
BuLi	Butyllithium
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DME	1,2-Dimethoxyethan
glyme	Ethylenglycoldimethylether
HMDS	Hexamethyldisilazid
hmpta	Hexamethylphosphorsäuretriamid
IR	Infrarot
12-Krone-4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
15-Krone-5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
KH	Kaliumhydrid
KZ	Koordinationszahl
M	Metall
min	Minuten
MO	Molekülorbital
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
THF-d ₈	Octadeuterotetrahydrofuran
<i>t</i> -BuOH	<i>tert</i> -Butanol
tetraglyme	Tetraethylenglycoldimethylether
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMP	Tetramethylpyrrolid
TMS	Tetramethylsilan
triglyme	Triethylenglycoldimethylether
pmdta	Pentamethyldiethylentriamin

A. Einführung

1. Einleitung

Im Gegensatz zu der Fülle der Untersuchungen an Komplexen der Alkalimetalle mit carbocyclischen Liganden [1, 53], wie dem Cyclopentadienid-Anion und dessen Derivaten, hielt sich die Forschung an Alkalimetallkomplexen mit dazu analogen, stickstoffhaltigen Liganden (Azoliden) bis vor Kurzem in Grenzen. [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]

Azolide sind die Anionen von ungesättigten, fünfgliedrigen, heterocyclischen Verbindungen, die im Kern bis zu fünf Stickstoff-Atome oder neben den Stickstoff-Atomen ein oder mehrere andere Heteroatome enthalten (wie z.B. Oxazole, Thiazole). Wie in der Abbildung 1 für Cyclopentadienid und Pyrrolid im Vergleich gezeigt, besitzen diese anionischen Heterocyclen ein ähnliches π -Elektronen-System wie die entsprechenden carbocyclischen Liganden und könnten strukturell ähnliche Komplexe bilden.

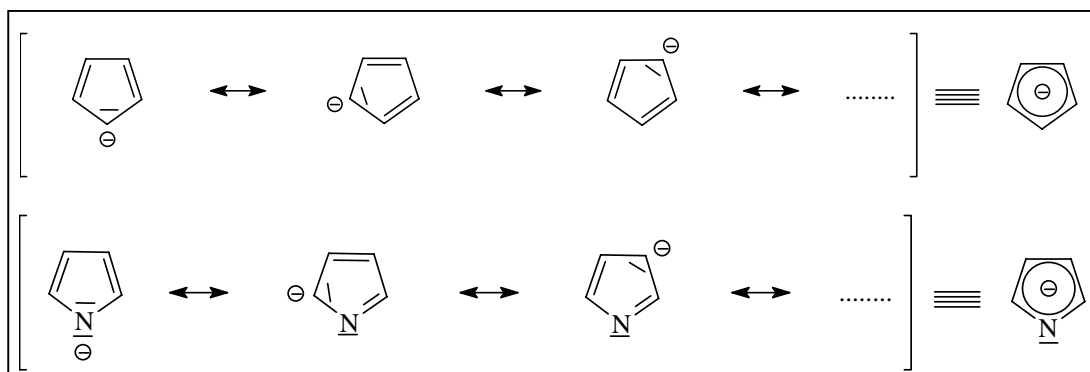


Abb. 1 : Grenzformeln des Cyclopentadienid-Anions und des Pyrrolid-Anions

Im Unterschied zu den Carbanionen, ist bei den Anionen der Heteroaromaten wegen der höheren Elektronendichte und des freien Elektronenpaares am Heteroatom, sowohl eine σ -Bindung der Alkalimetalle an das Stickstoff-Atom, als auch eine Koordination über das π -Elektronensystem möglich. Aufgrund der interessanten Informationen, die bei den reinen carbocyclischen Alkalimetallkomplexen gefunden wurden, lag es nahe, in Analogie zu diesen Verbindungen, entsprechende Stickstoff-Heterocyclen (Azole) einzusetzen und die daraus eventuell folgenden strukturellen Ähnlichkeiten und Veränderungen bei den Alkalimetallverbindungen zu untersuchen.

A. Einführung

Einige Verbindungen, vor allem der leichteren Alkalimetallazolide, sind schon häufiger als Zwischenprodukte für die organische Synthese hergestellt worden. Allerdings wurden sie meist nicht isoliert und näher untersucht. Im Rahmen der systematischen Untersuchungen an Alkalimetallazoliden wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Behrens bereits einige Kristallstrukturen von Basenaddukten der Alkalimetall-pyrrolide, -pyrazolide, -imidazolide, -triazolide und -indolide dargestellt und ausführlich strukturell untersucht. Zur Erweiterung der Kenntnisse über die Alkalimetall-azolid-Chemie sollten diese Untersuchungen auf weitere Azolide, nämlich Benzimidazol, Benzotriazol, Tetramethylpyrrol und Carbazol ausgedehnt werden.

Viele Alkalimetallazolide sind in organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Diethylether oder Toluol schlecht oder gar nicht löslich. Für die Herstellung geeigneter Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse ist aber in der Regel eine Kristallisation aus diesen Lösungsmitteln unumgänglich. Um die Alkalimetallazolide in derartigen Lösungsmitteln lösen zu können, werden häufig mehrzählige Lewis-Basen als Neutralliganden (z. B. Kronenether oder Kryptanden) eingesetzt. Diese haben die Eigenschaft als exzellente Komplexbildner mit Metallionen, besonders auch der Alkali- und Erdalkalimetallionen, Koordinationsverbindungen zu bilden, die in polaren, organischen Lösungsmitteln über eine höhere Löslichkeit verfügen. Der Einsatz von Kronenethern führte sehr häufig zum Erfolg, um Koordinationsverbindungen bei den Alkalimetall-Cyclopentadieniden herzustellen und deren Struktur mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse zu lösen. ^[9] In dieser Arbeit wurden makrocyclische, sauerstoffhaltige Lewis-Basen, sogenannte monocyclische Polyether (Kronenether) eingesetzt.

Ein besonders interessantes Forschungsgebiet ist die Strukturaufklärung der basenfreien Alkalimetallazolide. Da aber hier die Herstellung geeigneter Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse meist nicht erfolgreich ist, stellt die Pulverdiffraktometrie eine alternative Methode zur Aufklärung der Festkörperstrukturen dar. Dieses Verfahren zeigte schon bei den basenfreien Alkalimetallverbindungen mit rein carbocyclischen Liganden Erfolg. Jedoch war der Versuch der Strukturaufklärung von basenfreiem Caesiumpyrrolid hingegen weniger erfolgreich. ^[17] Allerdings stellt die Pulvermethode eine hohe Anforderung an die Synthese und Qualität der Verbindungen dar. Dennoch ist die Aufklärung der Festkörperstrukturen der basenfreien Verbindungen ein

A. Einführung

lohnenswertes Ziel, um die Unterschiede in der Koordinationsweise beim Fehlen von Solvensmolekülen zu untersuchen. Durch die Kenntnis des molekularen Aufbaus, der Aggregation und der Koordination der Alkalimetallionen an die Azolidanionen ergeben sich Strukturinformationen, die uns die Natur der chemischen Bindung innerhalb dieser Substanzklasse besser verstehen lassen.

2. Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll der Einfluss des Heteroatoms Stickstoff in Alkalimetall-Komplexen im Vergleich zu den reinen carbanionischen Verbindungen untersucht werden. Das Interesse gilt dabei besonders der Positionierung der Kationen und deren Koordinationsweise an die Azolidanionen. Da Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Triazol und Indol schon von I. Heldt aus der Arbeitsgruppe von Prof. Behrens untersucht worden sind, war das Ziel dieser Arbeit aus den basenfreien Alkalimetall-benzimidazoliden, -benzotriazoliden, -tetramethylpyrroliden und -carbazoliden durch Reaktion mit Kronenethern, Basenaddukte herzustellen, um deren Strukturen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Dazu sollten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturmessung gezüchtet und die vorliegenden Kristall- und Molekülstrukturen bestimmt werden. In der Abbildung 1a sind einige typische Kronenetherliganden dargestellt. Diese wurden entsprechend ihrer Ringöffnung passend für die Alkalimetallionen ausgewählt. In der Tabelle 1 sind die maximalen Innendurchmesser der Kronenether und die Ionendurchmesser der Alkalimetall-Kationen aufgelistet.

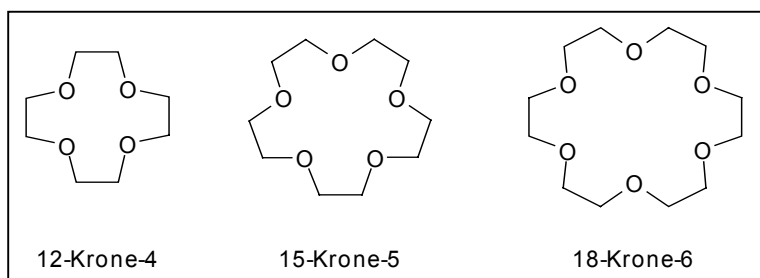


Abb. 1a: Einige typische monocyclische Polyether

A. Einführung

Tabelle 1: Innendurchmesser der Kronenether und die Radien der Kationen ^[10]

Kronenether	max. Durchmesser der Ringöffnung (in pm)	Ion	Ionendurchmesser (in pm) Koordinationszahl 6
12-Krone-4	140	Li ⁺	180
15-Krone-5	220	Na ⁺	232
18-Krone-6	310	K ⁺	304
		Rb ⁺	332
		Cs ⁺	362

Ein weiterer Gegenstand dieser Arbeit bestand in der Darstellung basenfreier Alkalimetallcarbazolide und deren Strukturaufklärung mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie. Hier soll vor allem die Festkörperstruktur der Verbindung ohne jeglichen Einfluß von Solvatmolekülen untersucht werden.

Natürlich sollten die erhaltenen Komplexe auch anhand von NMR- und IR-Spektroskopie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert werden.

In der Abbildung 1b sind die in dieser Arbeit verwendeten Anionen dargestellt.

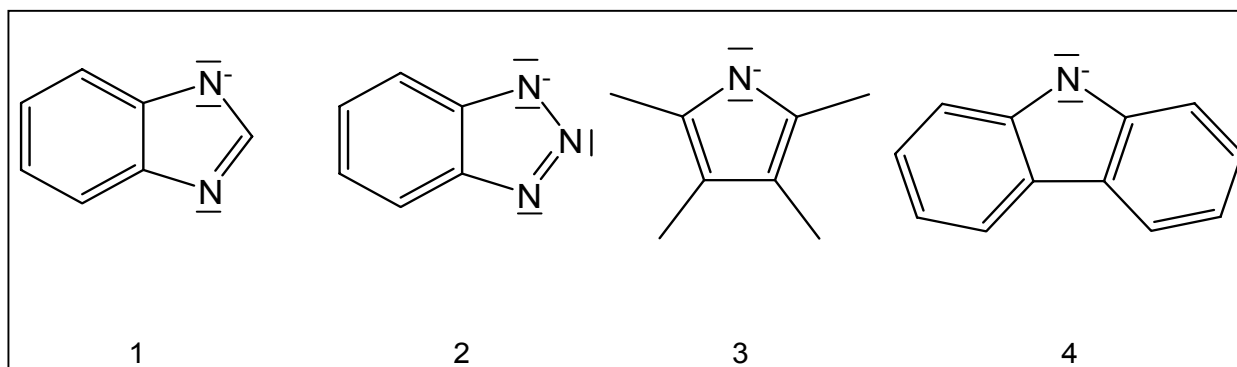


Abb.1b: Verwendete Anionen, 1: Benzimidazolid, 2: Benzotriazolid, 3: Tetramethylpyrrolid, 4: Carbazolid

B. Ergebnisse und Diskussion

1. Synthese, Eigenschaften und Struktur von Kronenether-Komplexen der Alkalimetallbenzimidazole

1.1 Einleitung

Im folgenden Kapitel werden die Strukturuntersuchungen und Eigenschaften der Kronenether-Addukte der Alkalimetallbenzimidazole beschrieben. Der farblose, kristalline Feststoff Benzimidazol und seine Derivate sind seit langem bekannt und ein umfassend bearbeitetes Gebiet. Das Interesse daran wurde vor allem seit der Entdeckung des 5,6-Dimethyl-Derivats als ein Bestandteil von Vitamin B₁₂ geweckt. Weitere Benzimidazol-Derivate sind aufgrund ihrer biologischen Aktivität unter anderem als Fungizide, Psychopharmaka, Antitumor-Agentien und Entzündungshemmer bekannt. Die Stammverbindung kann leicht aus 1,2-Diaminobenzol mit Ameisensäure in saurem Medium hergestellt werden. Benzimidazol ist ein bicyclischer Heteroaromat mit zwei unterschiedlichen Stickstoffatomen. Mit einem pK_a-Wert von 12.86 in wässriger Lösung zeigt das Proton am Stickstoffatom eine Acidität die ausreicht, um mit Alkalimetallhydriden bzw. -amiden in einer Säure/Base-Reaktion die entsprechenden Alkalimetallbenzimidazole zu bilden. ^[11] Das Benzimidazolid-Anion ist aromatisch, wobei die beiden Stickstoffatome vollständig identisch sind (Abb. 2).

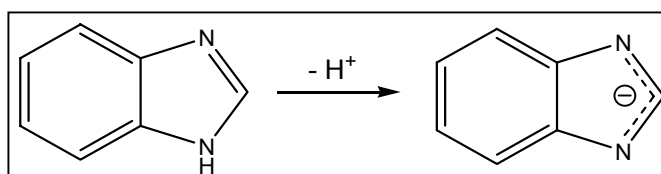


Abb. 2: Bildung des Anions

In der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre ^[12] ist bisher erst eine einzige kristalline Alkalimetallbenzimidazolid-Verbindung, deren Struktur beschrieben ist: catena-(μ_2 -Benzimidazolato)-bis(dimethylsulfoxid)-lithium ^[2] (Abb. 3). Darüber hinaus ist nur die Struktur von vier weiteren Benzimidazolid-Komplexen bekannt. In Tabelle 2 sind diese Verbindungen in chronologischer Reihenfolge aufgelistet. Verbindungen bei denen Benzimidazol als Neutralligand oder kationisch vorkommt, werden hier nicht aufgeführt.

B. Ergebnisse und Diskussion

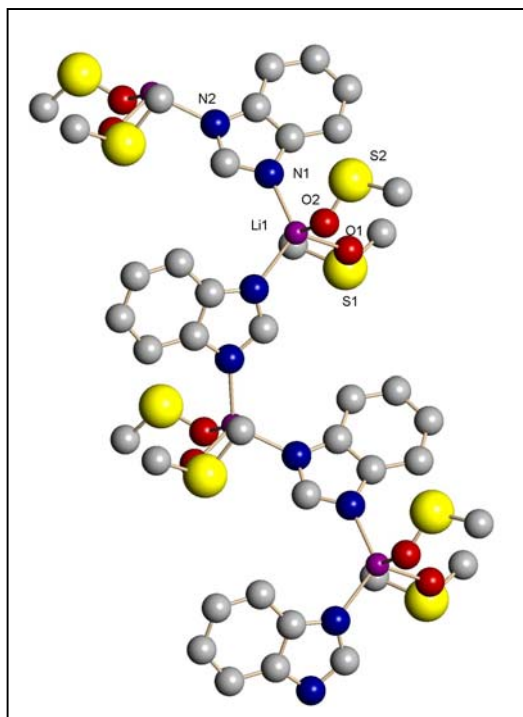


Abb. 3: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur der Verbindung catena-(μ_2 -Benzimidazolato)-bis(dimethylsulfoxid)-lithium

Tab. 2: Literaturbekannte Verbindungen mit dem Benzimidazolid-Anion

Verbindung	Jahr	Lit.
(μ_2 -Benzimidazolato)-bis(pentamethyldiethylentriaminperchlorato-kupfer)diperchlorat	1984	[13]
catena-(μ_2 -Benzimidazolato)-bis(dimethylsulfoxid)-lithium	1992	[2]
Trinatrium(μ_2 -benzimidazolato)-bis(N,N'-bis(carboxymethyl)glycin)-kupfer	1996	[14]
Tris(μ_2 -benzimidazolato)-(2-(2-thienylpyridinato)-platin)-benzol	1999	[15]
(μ_2 -Benzimidazolato)-bis(bis(2-aminoethyl)amin)-di-kupfer-triperchlorat	2002	[16]

1.2 Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetallbenzimidazole

Die Darstellung der Alkalimetallbenzimidazole erfolgte in dieser Arbeit über die Metallierung des Benzimidazols durch die Umsetzung von Benzimidazol mit Butyllithium, Kaliumhydrid bzw. Natrium-, Rubidium- und Caesium-hexamethyldisilazid im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 in THF. Alle dargestellten Verbindungen waren in THF sehr schwer löslich. In der Regel wurden die so erhaltenen Alkalimetallbenzimidazole nicht isoliert, sondern durch die Zugabe von geeigneten Kronenether in situ die entsprechenden Kronenether-Addukte überführt und somit in Lösung gebracht. Durch die Überschichtung dieser Lösungen mit *n*-Hexan konnten Kristalle der Zusammensetzung $[M(C_7H_5N_2)(18\text{-Krone-6})]$ [$M = K$ (**3**), Rb (**5**), Cs (**6**)], und $[M(C_7H_5N_2)(15\text{-Krone-5})_2]$ [$M = K$ (**4**)] erhalten und die Struktur röntgenographisch untersucht werden. Bei Natriumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**1**) und Natriumbenzimidazolid—15-Krone-5 (**2**) konnten zwar Pulver erhalten werden, aber keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle. Bei der Umsetzung von Lithiumbenzimidazolid mit 15-Krone-5 konnte kein Kronenether-Komplex gewonnen werden.

1.3 Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetallbenzimidazole

Die Kronenether-Addukte der Alkalimetallbenzimidazole sind farblose Substanzen, die sich an der Luft gelb färben und zerfallen. Sie sind gut in THF und schlecht in *n*-Hexan, Toluol und Diethylether löslich. Die Schmelzpunkte der Verbindungen variieren zwischen 150-160 °C. Die in Nujol aufgenommenen IR-Spektren zeigen die erwarteten Absorptionen für das Benzimidazolid-Anion und den Kronenetherliganden. Für die aromatischen CH-Valenzschwingungen werden schwächere Absorptionsbanden oberhalb von 3000 cm⁻¹ (3035-3190 cm⁻¹) und für die C=C- und C=N-Streckschwingungen Banden zwischen 1500-1650 cm⁻¹ beobachtet. Die CO-Valenzschwingungen der 18-Krone-6 und 15-Krone-5 führen zu starken Banden zwischen 1108-1120 cm⁻¹.

Für die Protonen-Resonanzen der CH₂-Gruppen der Kronenether-Liganden beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum Singulets bei 3.52-3.62 ppm. Gegenüber der freien 18-Krone-6 bzw. 15-Krone-5, die ein Singulett bei 3.57 ppm aufweisen, ergibt sich also mal eine leichte Tieffeld- als auch mal eine Hochfeldverschiebung.

Beim Übergang vom neutralen Benzimidazol zum Anion beobachtet man, dass aus einem Duplett bei 7.15 ppm (H4, H5) und einem Duplett von Duplett bei 7.55 ppm (H3, H6) zwei dd-Systeme bei 6.65-6.78 ppm (H4, H5) und 7.38-7.46 ppm (H3, H6) werden und somit eine leichte Hochfeldverschiebung erfahren. Das H7-Proton ist im Anion ebenfalls leicht hochfeldverschoben (Tab. 3).

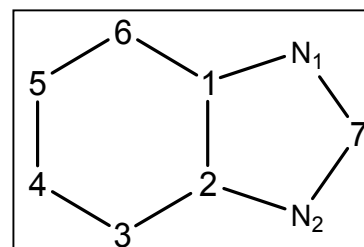


Abb. 4: Nummerierung des Anions

Tab. 3: ¹H-NMR-Daten (ppm) für Benzimidazol und die Alkalimetallbenzimidazolid-Komplexe in THF-d₈

Zuordnung	Benzimidazol	1	2	3	4	5	6
H4, H5	7.15	6.78	6.79	6.74	6.65	6.74	6.69
H3, H6	7.55	7.46	7.46	7.45	7.38	7.43	7.41
H7	8.00	7.87	7.86	7.85	7.74	7.81	7.77
N-H	11.64	—	—	—	—	—	—
Krone	—	3.55	3.63	3.61	3.58	3.52	3.58

B. Ergebnisse und Diskussion

Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum für die C-Atome der Kronenether-Liganden liegen bei 71.0-71.2 ppm und sind damit im Vergleich zu der freien 15-Krone-5 (71.9 ppm) und 18-Krone-6 (71.9 ppm) leicht hochfeldverschoben. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der meisten Verbindungen in THF- d_8 sind die Resonanzen des Benzimidazolid-Anions sehr schwach. In diesen Verbindungen werden nur die Signale für C3, C6 (117.0-118.1 ppm) und C4, C5 (129.2-129.2 ppm) beobachtet. Die einzigen Ausnahmen sind die Verbindungen Natriumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**1**) und Kaliumbenzimidazolid—15-Krone-5 (1/2) (**4**), bei denen alle ^{13}C -Resonanzen intensiv sind, so dass auch die Signale bei 147.9 ppm bzw. 149.0 ppm (C1,C2) und 154.0 bzw. 154.5 ppm (C7) beobachtet werden.

Für die Verbindungen Kalium-, Rubidium-, Caesium-benzimidazolid—18-Krone-6 (**3**, **5**, **6**) und Kaliumbenzimidazolid—15-Krone-5 (1/2) (**4**) wurden zusätzlich Pulverdiffraktogramme aufgenommen, um festzustellen, ob die Einkristalle mit dem Kristallpulver kristallographisch identisch sind. Zum Vergleich der gemessenen Diffraktogramme wurde ein aus den Kristall-Datensatz berechnetes Diffraktogramm herangezogen. Bei den Verbindungen **5** (Abb. 5) und **3**

stimmen das berechnete und gemessene Diffraktogramm sehr gut überein. Daraus kann geschlossen werden, dass die Verbindungen in der Pulverform die gleiche Zusammensetzung und Modifikation besitzen, wie im Einkristall. Die Diffraktogramme des Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**6**) und Kaliumbenzimidazolid—15-Krone-5

(1/2) (**4**) weichen von den berechneten Diffraktogrammen ab. Bei der Verbindung **6** entweicht das Kristall-THF beim Trocknen, was auch durch die Elementaranalyse bestätigt wird. Bei **4** ist zu vermuten, dass in Pulverform das Produkt in einer anderen Modifikation vorliegt.

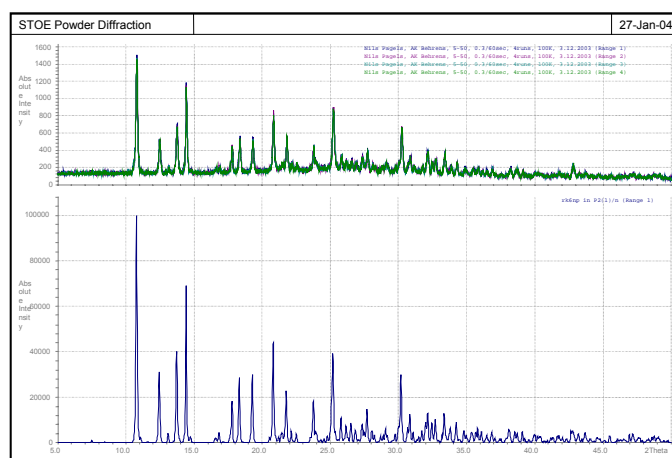


Abb. 5: Pulverdiffraktogramm von **5** oben: gemessen; unten: berechnet

1.4 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**3**)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit *n*-Hexan erhalten. Die monomere Verbindung Kaliumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**3**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Kaliumbenzimidazolid—18-Krone-6-Molekül. (Abb. 6)

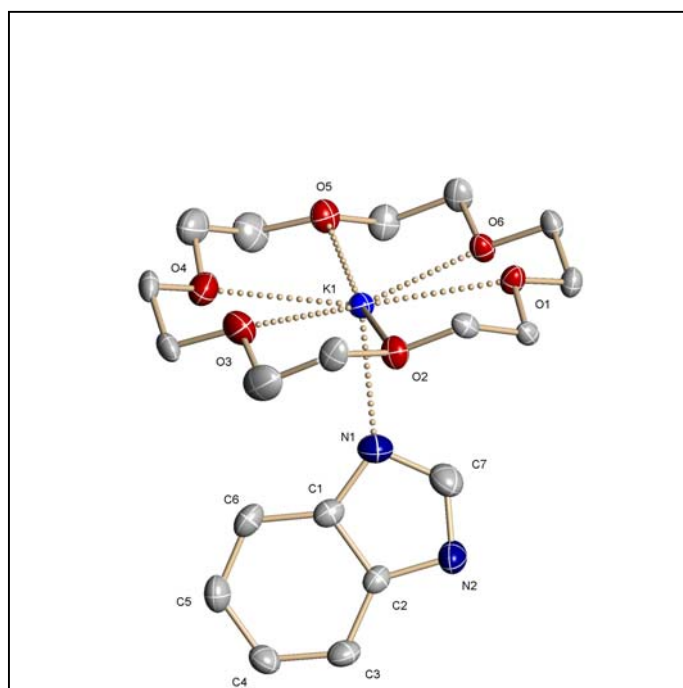


Abb. 6: Struktur von **3**

In Verbindung **3** koordiniert der 18-Krone-6-Ligand mit den sechs Sauerstoffatomen an das Kalium-Kation. Der Abstand der Sauerstoffatome zum Zentralkation liegt zwischen 277.0(1) pm und 289.4(1) pm. Die beste Ebene, aufgespannt über alle sechs Sauerstoffatome, die dabei ober- und unterhalb der Ebene liegen (Tab. 4), hat einen Abstand zum Metallkation von 33.59(3) pm. Dieser Abstand ist wie in Kaliumimidazolid—18-Krone-6 (35.7(1) pm) viel kürzer als bei den vergleichbaren Komplexen Kaliumpyrrolid—18-Krone-6 (71.3(1) pm) und Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**21**) (81.4(1) pm).^[17]

B. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4: Abstand (pm) der Sauerstoffatome des Kronenether-Liganden zur besten Ebene der Krone

Atom	Abstand
O1	-28.3 (1)
O2	-13.1 (1)
O3	-27.8 (1)
O4	13.2 (1)
O5	-29.6 (1)
O6	19.8 (1)

Das Benzimidazolid-Anion ist über ein Stickstoffatom an das Kaliumion koordiniert. Die Bindungslänge K-N1 ist mit 271.1(1) pm länger als bei Kaliumimidazolid—18-Krone-6 (266.7(2) pm), liegt aber im selben Bereich wie in den Verbindungen Kaliumpyrrolid—18-Krone-6 (271.2(3) pm) und Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**21**) (273.5(3) pm). Das planare Benzimidazolid-Anion liegt in einem Winkel von 76.3°(1) zur besten Ebene des Kronenetherliganden. Die Bindungslängen und -winkel des koordinierenden Anions sind in der Tabelle 5 aufgeführt. Sie stimmen mit den Werten für das nackte Benzimidazolid-Anion (siehe nächstes Kapitel: 1.5) überein, d. h. durch die N-Koordination des anionischen Liganden ändern sich die Bindungslängen und -winkel nicht.

Tab. 5: Abstand (pm) und Winkel (°) des Benzimidazolid-Anions

Atom	Abstand	Atom	Winkel
C1-C2	141.9(1)	C1-N1-C7	101.8(1)
C2-C3	140.0(1)	N1-C7-N2	118.6(1)
C3-C4	137.8(1)	C7-N2-C2	101.8(1)
C4-C5	140.3(2)	N2-C2-C1	109.3(1)
C5-C6	138.1(2)	C2-C1-N1	108.6(1)
C6-C1	139.6(2)	C1-C2-C3	120.3(1)
C1-N1	137.6(1)	C2-C3-C4	118.4(1)
N1-C7	134.5(1)	C3-C4-C5	121.3(1)
N2-C7	134.0(1)	C4-C5-C6	121.2(1)
N2-C2	137.0(1)	C5-C6-C1	118.4(1)
N1-K1	271.1(1)	C6-C1-C2	120.4(1)

1.5 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumbenzimidazolid—15-Krone-5 (1/2) (4)

Einkristalle der Verbindung Kaliumbenzimidazolid—15-Krone-5 (1/2) (4) wurden durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit *n*-Hexan erhalten. Verbindung 4 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit der salzartig aufgebauten Verbindung besteht aus einem $[\text{Kalium}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Kation und einem freien Benzimidazolid-

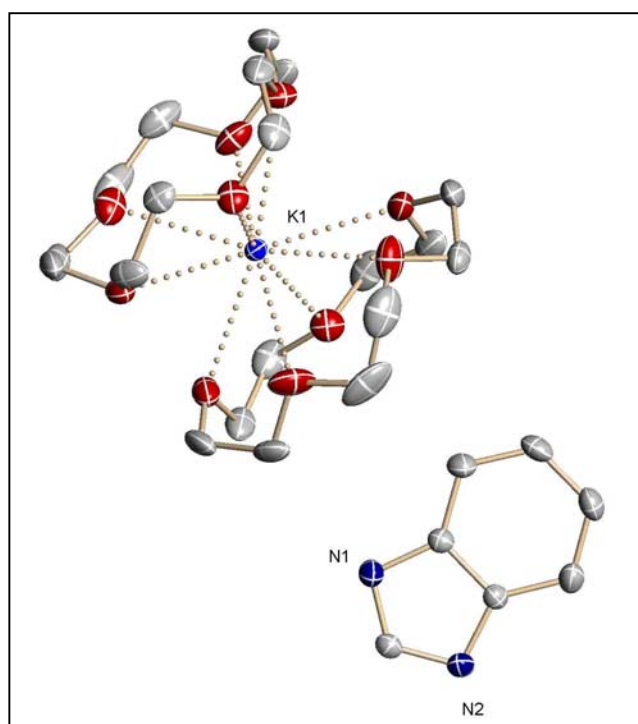


Abb. 7: Struktur von 4

Anion (siehe Abb. 7). In Verbindung 4 koordinieren zwei 15-Krone-5-Liganden jeweils η^5 -artig an das zentrale Kalium-Kation. Die Abstände der zehn beteiligten Sauerstoffatome zum Metallion variieren zwischen 278.5(2) pm und 296.5(2) pm. Der Abstand des Kalium-Kations zur besten Ebene durch die Sauerstoffatome O1 bis O5 beträgt 162.9(1) pm und durch O6 bis O10 167.3(1) pm (Tab. 6). Das Kaliumion liegt somit zwischen den beiden Kronenether, die mit einem Winkel von $7.8^\circ(1)$ beinahe parallel zueinander stehen.

Tab. 6: Abstand (pm) der Sauerstoffatome des Neutralliganden zum Zentral-Kation

Atom	Abstand	Atom	Abstand
O1	287.9(2)	O6	292.2(2)
O2	278.5(2)	O7	296.5(2)
O3	295.1(2)	O8	288.5(1)
O4	285.8(2)	O9	281.7(2)
O5	283.4(2)	O10	286.8(2)

B. Ergebnisse und Diskussion

15-Krone-5 besitzt einen maximalen Ringöffnungsdurchmesser von 220 pm. Der Ionendurchmesser vom Kalium-Kation beträgt 304 pm bei KZ sechs und ist zu groß, um in der Mitte dieses Kronenliganden zu liegen. Durch die Koordination von nur einem Kronenether kann somit das Kalium-Kation nicht vollständig nach außen abgeschirmt werden, so dass ein zweiter Neutralligand das Kation komplexiert und die vorliegende „Sandwich“-Struktur gebildet wird. Die beiden Kronenether-Liganden greifen dabei wie zwei Zahnräder ineinander, so dass das Kalium-Kation vollständig eingeschlossen ist und das Benzimidazolid-Anion nicht mehr direkt an das Kation koordinieren kann. Das Benzimidazolid-Anion liegt in dieser Verbindung „nackt“, also unkoordiniert vor, wobei erwähnt werden muß, dass die Stickstoffatome Akzeptoratome für Wasserstoffbrückenbindungen von den umliegenden Kronenether-CH₂-Gruppen sind. Die H···N-Bindungs-längen reichen von 261.4 pm bis 294.8 pm. Die beste Ebene des Benzimidazolid-Anions, gelegt durch alle Atome des Moleküls, liegt mit einem Winkel von 89.9° zum nächsten Kronenether nahezu senkrecht. Die Bindungslängen und –winkel im Benzimidazolid-Anion und Benzimidazol sind in

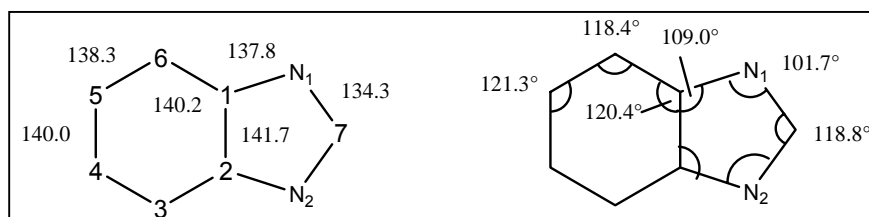


Abb. 8: Bindungslängen (pm) und –winkel (°) im Benzimidazolid-Anion gemittelt über die Spiegelebene

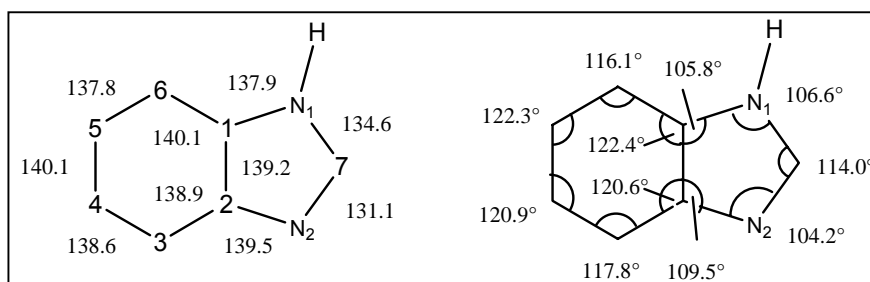


Abb. 9: Bindungslängen (pm) und –winkel (°) im Benzimidazol [11]

und Benzimidazol sind in Abbildung 8 und 9 dargestellt. Beim Übergang vom neutralen Benzimidazol zum Anion wird die Bindung N2-C7 um ca. 3 pm länger und der N2-C2-Abstand um ca. 2 pm kürzer. Bei den Winkeln beobachtet

man eine Vergrößerung des N1-C7-N2- Winkels von 114.0° (Benzimidazol) auf 118.8° (4) und eine Vergrößerung des C2-C1-N1-Winkels von 105.8° (Benzimidazol) auf 109.0° (4). Die Bindungslängen und Winkel des Benzoringes ändern sich nur geringfügig. Insgesamt beobachtet man eine Erweiterung des aromatischen Charakters auf die Atome N1, N2 und C7. Laut Literatur [12] ist bislang keine Verbindung mit „nackt“ vorliegendem Benzimidazolid-Anion bekannt. Es wurde für das Benzimidazolid-Anion und

B. Ergebnisse und Diskussion

das Benzimidazol eine DFT-Berechnung mit der B3LYP-Methode auf dem 6-31G*-Niveau durchgeführt. Die berechneten Bindungslängen und Winkel sind in der Tabelle 7 aufgeführt. Diese Berechnung bestätigt die im Kristall bestimmten Bindungsverhältnisse. Die Bindungslängen und Winkel im Benzo-Ring bleiben bis auf die C1-C2-Bindung im Benzimidazolid-Anion und Benzimidazol praktisch unverändert. Beim Übergang vom neutralen Molekül zum Benzimidazolid-Anion beobachtet man eine Verlängerung des N2-C7-Abstandes und eine Verkürzung der N2-C2, N1-C7 und N1-C7-Bindungen. Dem entsprechend werden die Winkel C1-N1-C7, C7-N2-C1 und N2-C2-C1 kleiner und die Winkeln N1-C7-N2 und C2-C1-N1 größer.

Tab. 7: Abstand (pm) und Winkel (°) von Benzimidazolid-Anion und Benzimidazol laut DFT-Berechnung

Atom	Abstand Benzimidazol	Abstand Benzimidazolid	Atom	Winkel Benzimidazol	Winkel Benzimidazolid
C1-C2	141.6	144.0	C1-N1-C7	106.8	101.4
C2-C3	139.6	140.4	N1-C7-N2	113.7	119.3
C3-C4	139.2	139.5	C7-N2-C2	104.6	101.4
C4-C5	141.0	141.3	N2-C2-C1	110.5	108.9
C5-C6	139.1	139.5	C2-C1-N1	104.4	108.9
C6-C1	140.1	140.4	C1-C2-C3	119.7	120.1
C1-N1	138.5	137.4	C2-C3-C4	116.7	118.8
N1-C7	137.7	135.0	C3-C4-C5	121.6	121.1
N2-C7	130.7	135.0	C4-C5-C6	121.4	121.0
N2-C2	139.1	137.4	C5-C6-C1	118.1	118.8
			C6-C1-C2	122.6	120.2

1.6 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**5**)

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.60 * 0.48 * 0.46 mm verwendet, der durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan erhalten werden konnte. Die monomere Verbindung Rubidiumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**5**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Rubidiumbenzimidazolid—18-Krone-6-Molekülen. Da die Bindungsverhältnisse in den beiden Molekülen sich kaum unterscheiden, werden im folgenden Text die gemittelten Werte diskutiert. Die Molekülstruktur der Verbindung **5** ist in der Abbildung 10 dargestellt. Das Rubidium-Kation ist von den sechs Sauerstoffatomen des 18-Krone-6-Liganden und von einem Stickstoffatom des Benzimidazolid-Anions gebunden. Der Abstand der besten Ebene des Kronenethers, gelegt durch die sechs Sauerstoffatome zum Rubidium-Kation, ist mit 70.3(1) pm wesentlich kürzer als in den vergleichbaren Rb-18-Krone-6-Verbindungen

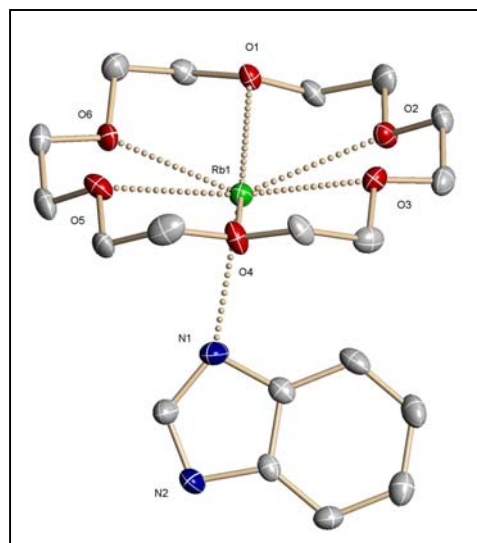


Abb. 10: Struktur von **5**

(Rb-pyrrolid-18-Krone-6: 103.6(2) pm, Rb-imidazolid-18-Krone-6: 87.6(1) pm, Rb-triazolid-18-Krone-6: 98.9(1) pm, Rb-fluorenid-18-Krone-6: 86.3(2) pm).^[17, 18] Der Abstand zwischen dem Rubidiumion und dem Stickstoffatom des zugehörigen Benzimidazolid-Anions beträgt 293.7(3) pm. Die Ebene des Benzimidazolid-Anions steht in einem Winkel von 61.0(1)° zu der Ebene durch die Sauerstoffatome des Kronenetherliganden. Erstaunlicherweise ist der Stickstoff-Metall-Abstand in **5** um ca. 23 pm länger als in Kaliumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**3**), obwohl die Differenz der Shannon-Radien zwischen Kalium (160 pm) und Rubidium (170 pm) bei KZ sieben nur 10 pm beträgt. Interessant ist auch der Vergleich mit der analogen Verbindung Rubidiumimidazolid—18-Krone-6, bei der lediglich der Benzo-Ring fehlt. Im Gegensatz zu **5** mit einer $\sigma(N)$ -Bindung, erfolgt die Koordination des Anions in Rubidiumimidazolid—18-Krone-6 über eine $\pi(C-N-C)$ -Bindung.^[17]

B. Ergebnisse und Diskussion

1.7 Röntgenstrukturanalyse von Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6—THF (**6a**)

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.19 * 0.36 * 0.80 mm verwendet, der durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung von Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**6**) mit *n*-Hexan erhalten werden konnte. Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6—THF (1/1/1) (**6a**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

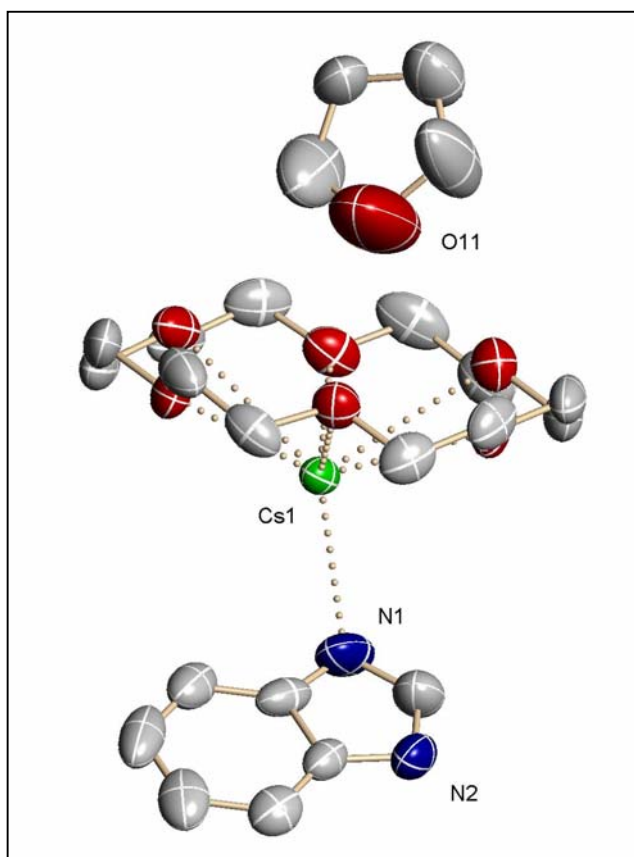


Abb. 11: Asymmetrische Einheit von **6a**

Die asymmetrische Einheit besteht wie in Abbildung 11 dargestellt aus Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6—THF (1/1/1). Diese Verbindung bildet polymere Ketten aus, wobei das Benzimidazolid-Anion als verbrückender Ligand dient.

Der 18-Krone-6-Ligand koordiniert über die sechs Sauerstoffatome mit Bindungslängen zwischen 284.3(2) pm und 298.0(2) pm an das zentrale Caesium-Kation. Die beste Ebene des Kronenetherliganden liegt 149.5(1) pm oberhalb des Metallkations. Das

B. Ergebnisse und Diskussion

Caesium-Kation mit einem Ionendurchmesser von 362 pm (KZ sechs) ist zu groß für 18-Krone-6 mit einem maximalen Durchmesser von 310 pm. Sie sitzt deswegen wie eine „Krone“ oberhalb des Caesium-Kations.

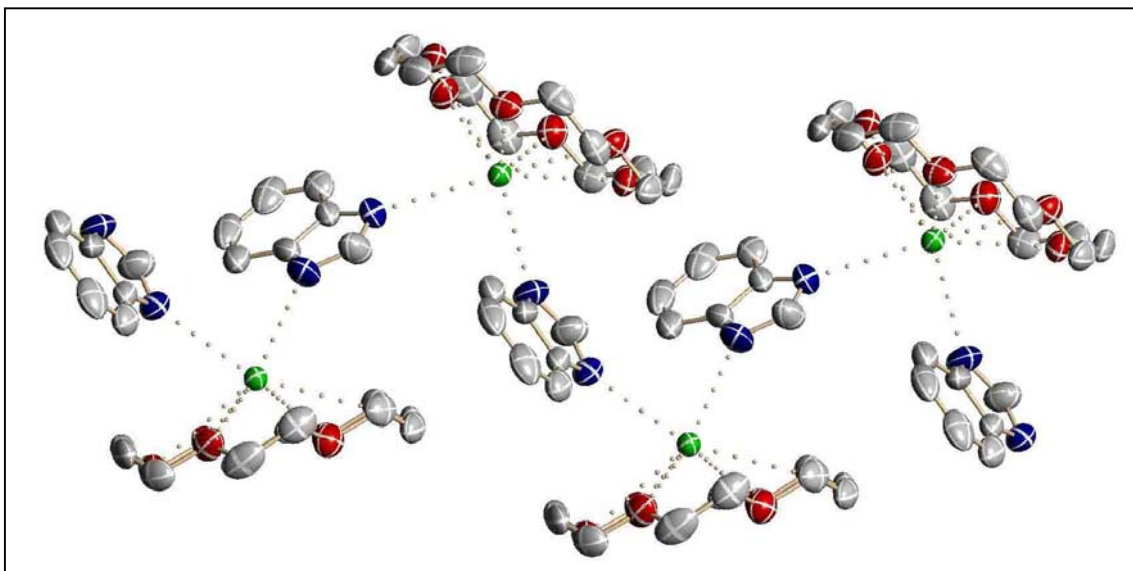


Abb. 12: Kettenbildung entlang der kristallographischen b-Achse ohne THF

Das Benzimidazolid-Anion koordiniert über beide Stickstoffatome einerseits an das Caesium-Kation der selben asymmetrischen Einheit und andererseits an das Kation der nächsten Einheit. Die Caesium-Stickstoff-Abstände betragen Cs1-N1 310.5(4) pm und Cs1-N1a 313.6(4) pm. Auf dieser Weise bildet sich entlang der kristallographischen b-Achse eine Zickzack-Kette. Auf der „freien“ Seite der Krone lagert sich jeweils ein THF-Molekül an, das praktisch nicht mehr an Caesium koordiniert (Cs1-O11-Abstand: 415(1) pm). In Abbildung 12 ist ein Ausschnitt der Festkörperstruktur von der Verbindung (**6a**) wiedergegeben, wobei auf die Darstellung der THF-Moleküle verzichtet wurde. Aufgrund der höheren Standardabweichungen für C-C- und C-N-Bindungen wird hier auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel im Benzimidazolid-Anion verzichtet.

2. Synthese, Eigenschaften und Struktur von Kronenether-Komplexen der Alkalimetallbenzotriazole

2.1 Einleitung

Im folgenden Kapitel werden die Synthese, Eigenschaften und Strukturen der Kronenether-Addukte der Alkalimetallbenzotriazole beschrieben. Der farblose, kristalline Feststoff Benzotriazol und seine Derivate sind vor allem aufgrund ihrer Korrosion-Inhibition für viele Metalle und ihre Legierungen bekannt. Benzotriazol selbst wird häufig in der Photographie als Antischleiermittel eingesetzt. Benzotriazol hat amphoteren Charakter, so dass durch Deprotonierung ein Anion (Abb. 13) und durch Protonenaufnahme ein Kation entsteht. ^[19] Die Acidität am N-Atom reicht aus, um mit Alkalimetallhydriden bzw. -amiden in einer Säure/Base-Reaktion die entsprechenden Alkalimetallbenzotriazole zu bilden ($pK_a = 8.6$) ^[20]. Das Anion hat mehrere Möglichkeiten für die Koordination an das Metallkation. Es können σ - oder π -Bindungen von den Stickstoffatomen ausgebildet werden. Anhand der Kristallstrukturen der Kronenether-Addukte der Alkalimetallbenzotriazole sollte die Bindungsart in den Komplexen untersucht werden.

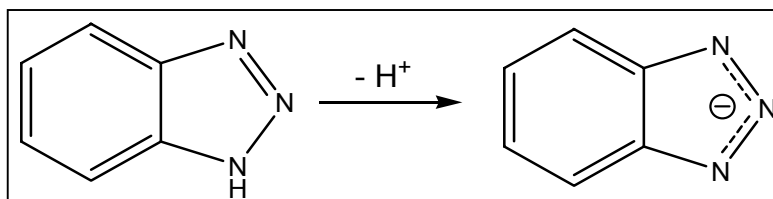


Abb. 13: Bildung des Anions

In der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre ^[12] sind die einzigen kristallinen Alkalimetallbenzimidazolid-Verbindungen, deren Struktur beschrieben ist: Lithiumbenzotriazolid-dimethylsulfoxid ^[3] und Kaliumbenzotriazolid-hexamethylphosphorsäuretriamid ^[4].

Darüber hinaus sind dreizehn weitere Metallkomplexe mit dem Benzotriazolid-Liganden bekannt. In der Tabelle 8 sind diese Verbindungen in chronologischer Reihenfolge aufgelistet. Verbindungen bei denen Benzotriazol als Neutralligand oder kationisch vorkommt, sind hier nicht aufgeführt.

B. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 8: Literaturbekannte Verbindungen mit dem Benzotriazolid-Anion

Verbindung	Jahr	Lit.
Benzotriazolato-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-iridium	1978	[21]
bis(tris-benzotriazolato)-tri-aminnickel-nickel	1981	[22]
tetrakis(Benzotriazolato)-di-zink	1981	[23]
tris(Benzotriazolato)-hexacarbonyl-di-molybdän	1984	[24]
bis(Benzotriazolato)-kupfer	1984	[25]
bis(Benzotriazolato)-methyl-quecksilber	1985	[26]
Benzimidazolato-pentafluoro-tellur	1987	[27]
Cyclo-tetrakis(dimethyl(benzotriazolato)-boran	1991	[28]
hexakis(Benzotriazolato)-tetrakis(2,4-pentadienyl)-penta-kupfer	1993	[29]
bis(Benzotriazolato(hydrid))-octadecacarbonyl-tetra-osmium	1997	[30]
2-((2,8,9-Trioxa-5-aza-1-silatricyclo(3.3.3.0 ^{1,5} undec-1-methyl)-benzotriazolid	2001	[31]
(Dihydrogen-bis(benzotriazolato)borat)bis(Tribenzylphosphin)-kupfer	2002	[32]
Hydrogentris(benzotriazolato)borat)-tris(tolyl)phosphin)-kupfer	2002	[32]

2.2 Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetallbenzotriazolide

Die Darstellung der Alkalimetallbenzotriazolide ist in der Literatur für Kalium- und Lithium-benzotriazolid beschrieben. Sie werden über die Umsetzung des Benzotriazols mit Butyllithium bzw. Butylkalium dargestellt. [3, 4] In dieser Arbeit wurden die Alkalimetallbenzotriazolide über Metallierung des Benzotriazols durch Umsetzung mit Butyllithium, Kaliumhydrid bzw. Natrium-, Rubidium- und Caesium-hexamethyldisilazid in THF dargestellt. Die so erhaltenen Alkalimetallbenzotriazolide wurden direkt durch die Zugabe von geeigneten Kronenether in die entsprechenden Kronenether-Addukte überführt. Durch die Überschichtung dieser Lösungen mit *n*-Hexan konnten bei einigen Verbindungen Einkristalle erhalten und die Struktur röntgenographisch untersucht werden.

Bei der Umsetzung von Lithiumbenzotriazolid mit 15-Krone-5 konnte kein Kronenether-Komplex gewonnen werden. Bei Natriumbenzotriazolid—18-Krone-6 (**7**) und Natriumbenzotriazolid—15-Krone-5 (**8**) konnten zwar Kristallpulver erhalten werden, aber keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle.

B. Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von Kaliumbenzotriazolid mit 18-Krone-6 lieferte Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{K}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)(18\text{-Krone-6})]$ (**9**). Die Umsetzung mit doppelter molarer Menge an 15-Krone-5 ergab ein Kristallpulver von Kaliumbenzotriazolid—15-Krone-5 (1/2) (**10**), wobei die hier erhaltenen Kristalle keine Einkristalle waren. Durch den Einsatz von Benzo-15-Krone-5 wurde die Verbindung Kaliumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (**11**) ebenfalls nur in Pulverform erhalten. Allerdings kristallisierten bei dieser Umsetzung aus der Mutterlauge Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{K}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3)_{0.5}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]$ (**11a**). Eine gezielte Synthese von diesem Komplex gelang nicht, da sich aus THF-Lösung auch bei Anwesenheit von überschüssigem Benzotriazol immer nur Verbindung (**11**) mit *n*-Hexan fällen ließ. Die Reaktion von Rubidiumbenzotriazolid mit 18-Krone-6 lieferte nur ein Kristallpulver von Rubidiumbenzotriazolid—18-Krone-6 (**12**). Bei der Umsetzung von Rubidiumbenzotriazolid mit 15-Krone-5 im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 wurden Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Rb}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)_3(15\text{-Krone-5})]$ (**13**) erhalten. Die Umsetzung mit 15-Krone-5 im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 ergab Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Rb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)(15\text{-Krone-5})]$ (**14**). Einkristalle der Verbindung Rubidiumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (**15**) konnten aus der Umsetzung mit Benzo-15-Krone-5 erhalten werden. Bei der Umsetzung von Caesiumbenzotriazolid mit 15-Krone-5 im stöchiometrischen Verhältnissen 1:1, 1:2 und 3:1 wurden immer Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Cs}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)_3(15\text{-Krone-5})]$ (**17**) erhalten, die mit $[\text{Rb}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)_3(15\text{-Krone-5})]$ isostrukturell sind. Die Reaktion mit 18-Krone-6 lieferte Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Cs}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)(18\text{-Krone-6})]$ (**16**).

2.3 Eigenschaften der Kronenether-Addukte der Alkalimetallbenzotriazolide

Die Kronenether-Addukte der Alkalimetallbenzotriazolide sind farblose Substanzen, die in THF mäßig und in *n*-Hexan, Toluol und Diethylether schlecht löslich sind. Die Schmelzpunkte der Verbindungen liegen zwischen 82-141 °C. Für die Protonen-Resonanzen der CH₂-Gruppen der Kronenether-Liganden beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum Singulettts bei 3.53-3.61 ppm. Gegenüber der freien 18-Krone-6 bzw. 15-Krone-5, die ein Singulett bei 3.57 ppm aufweisen, ergibt sich nur eine geringfügige Abweichung.

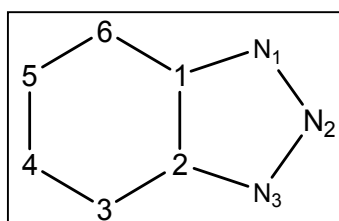


Abb. 14: Nummerierung des Anions

Beim Übergang vom neutralen Benzotriazol zum Anion beobachtet man, dass aus zwei Multipletts bei 7.36 ppm (H4, H5) und 7.83 ppm (H3, H6) zwei dd-Systeme bei 6.77-6.93 ppm (H4, H5) und 7.56-7.76 ppm (H3, H6) werden und somit eine Hochfeldverschiebung erfahren (Tab. 9).

Tab. 9: ¹H-NMR-Daten (ppm) in THF-d₈ für Benzotriazol und die Alkalimetallbenzotriazolid-Komplexe

Zuordnung	Benzotriazol	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
H4, H5	7.36	6.89	6.81	6.96	6.93	6.83	6.77	6.88	6.77	6.92	6.88	6.87
H3, H6	7.83	7.71	7.62	7.74	7.76	7.63	7.59	7.56	7.59	7.66	7.67	7.64
N-H	14.49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Krone	—	3.58	3.61	3.56	3.53	3.54, 3.74, 4.00, 6.60	3.58	3.58	3.59	3.66, 3.81, 4.05, 6.85	3.58	3.58

Die chemischen Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum für die C-Atome der Kronenether-Liganden liegen bei 70.2-71.6 ppm und sind damit im Vergleich zu der freien 15-Krone-5 (71.9 ppm) und 18-Krone-6 (71.9 ppm) leicht hochfeldverschoben.

Aufgrund der mäßigen Löslichkeit der meisten Verbindungen in THF-d₈ sind die ¹³C-Resonanzen des Benzotriazolid-Anions sehr schwach. In der Tabelle 10 sind die

B. Ergebnisse und Diskussion

chemischen Verschiebungen für die besser löslichen Alkalimetallbenzotriazolid-Verbindungen und das neutrale Benzotriazol aufgelistet.

Beim Übergang vom neutralen Benzotriazol zum Anion beobachtet man eine Tieffeldverschiebung der Signale für C1, C2, C3 und C6 und eine Hochfeldverschiebung für die Resonanzen des C4 und C5-Atoms.

Tab. 10: ^{13}C -NMR-Daten (ppm) für Benzotriazol in CDCl_3 und die Alkalimetallbenzotriazolid-Komplexe in THF-d_8

Zuordnung	Benzotriazol	7	8	9	10	11
C3,C6	115.0	117.0	117.0	116.8	116.9	116.8
C4, C5	126.1	120.5	119.6	121.2	120.6	122.2
C1, C2	138.9	146.0	147.1	145.3	146.6	144.1
Krone		71.6	71.5	71.4	70.2	69.4, 70.0, 70.9, 71.5, 114.8, 122.0

2.4 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumbenzotriazolid—18-Krone-6 (**9**)

Einkristalle der Verbindung Kaliumbenzotriazolid—18-Krone-6 (**9**) wurden durch Überschichten einer gesättigten Lösung des Produktes in THF mit *n*-Hexan erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.48 * 0.36 * 0.24 mm verwendet. Verbindung **9** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht, wie in Abbildung 15 dargestellt, aus einem Kaliumbenzotriazolid—18-Krone-6-Molekül.

Aufgrund der starken Fehlordnung der Liganden werden die Bindungslängen und -winkel hier nicht näher diskutiert. Der 18-Krone-6-Ligand hat eine Fehlordnung in zwei Lagen, wobei sie jeweils mit halber Besetzung vorliegen. Das Benzotriazolid-Anion ist mehrfach fehlgeordnet. Da die erste Lage mit 80%iger Besetzung vorliegt, wurde auf die Berechnung der weiteren Lagen verzichtet. Klar ist, dass Kaliumbenzotriazolid—18-Krone-6 (**9**) im festen Zustand monomer vorliegt, wobei das zentrale Kalium-Ion oberhalb seiner äquatorialen Ebene von den sechs Sauerstoffatomen des 18-Krone-6-Liganden komplexiert wird. Das Benzotriazolid-Anion ist über zwei Stickstoffatome an das Kalium-Kation koordiniert, dabei liegt das Anion fast senkrecht zum Kronenetherliganden. Die K-N-Bindungslängen sind mit K1-N1: 267.7(9) pm und K1-N2: 291(1) pm sehr unterschiedlich.

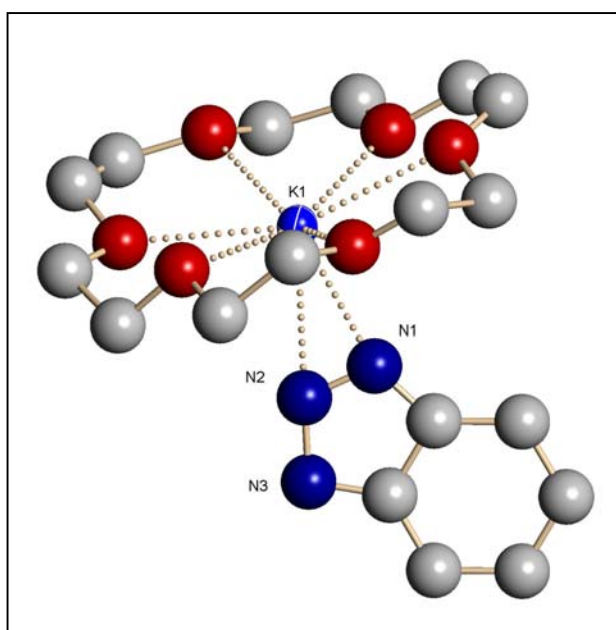


Abb. 15: Asymmetrische Einheit von **9** ohne Darstellung der Fehlordnung

2.5 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5—Benzotriazol (1/2/0.5) (11a)

Einkristalle der Verbindung Kaliumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5—Benzotriazol (1/2/0.5) (**11a**) wurden durch Überschichten des Reaktionsansatzes in THF mit *n*-Hexan erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.46 * 0.17 * 0.07 mm verwendet. Die Verbindung **11a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit der salzartigen Verbindungen besteht, wie in der Abbildung 16 dargestellt, aus einem sandwichartig gebauten $[K(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]^+$ -Kation, einem Benzotriazolid-Anion (N1, N2, N3) und einem halben neutralen Benzotriazol (N4, N5, N6). Dabei liegt das neutrale Benzotriazol auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe und muß deshalb mit halber Besetzung verfeinert werden. Die Abstände der zehn beteiligten Sauerstoffatome zum Metall variieren zwischen 275.9(1) und 310.6(1) pm. Der Abstand des Kaliumkations zur besten Ebene, gelegt durch die Sauerstoffe O1 bis O5 bzw. O6 bis O10 beträgt 170.4(1) pm bzw. -170.2(1) pm. Das Kaliumatom liegt somit genau zwischen den beiden Ebenen. Diese liegen mit einem Winkel von 11.13(3)° beinahe parallel zueinander. Diese Struktur stimmt mit der in der Literatur schon mehrfach beschriebenen Struktur eines komplexen $[K(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]^+$ -Kations gut überein. [33, 34, 35]

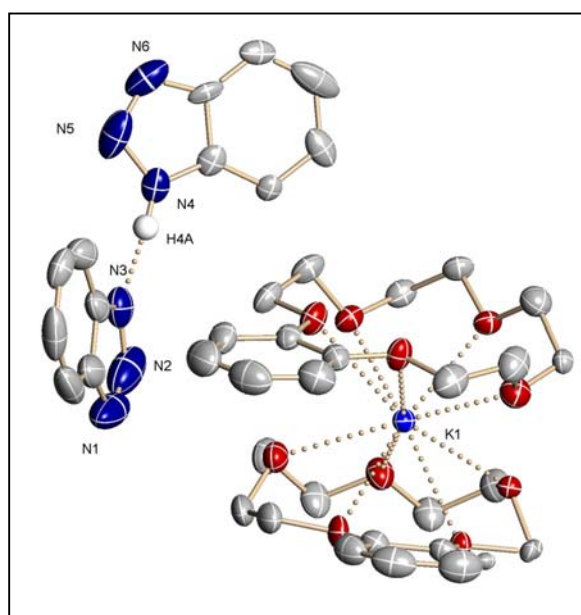


Abb. 16: Asymmetrische Einheit von **11a**

B. Ergebnisse und Diskussion

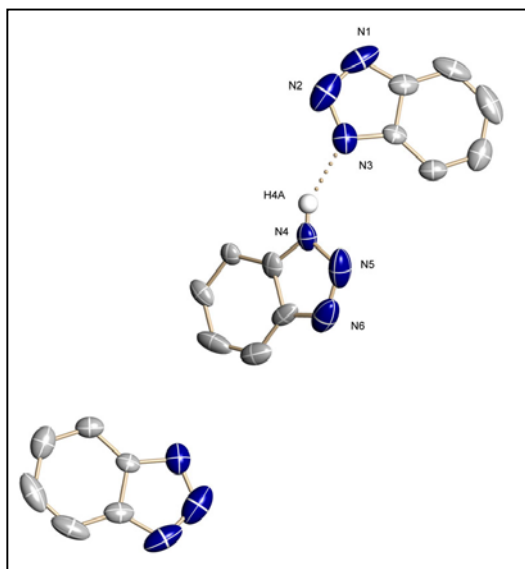


Abb. 17: Zwei Benzotriazolid-Anionen mit Benzotriazol auf dem Symmetrizentrum

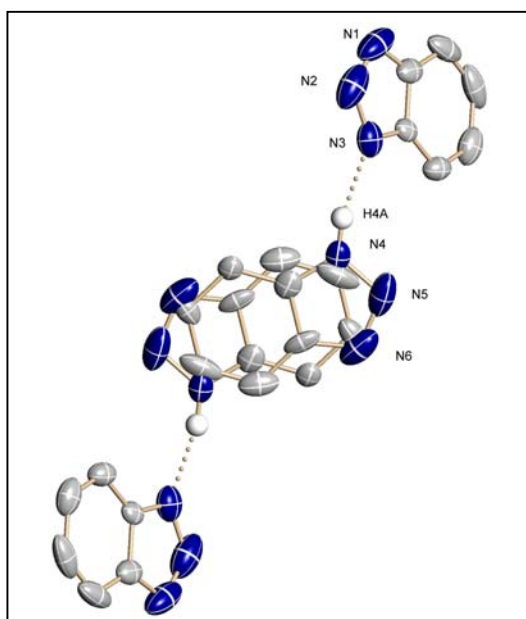


Abb. 18: Zwei Benzotriazolid-Anionen mit der Fehlordnung des Benzotriazols

Im anionischen Teil ist in der Elementarzelle pro zwei $[\text{K}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]^+$ -Kationen jeweils ein einzelnes Benzotriazolid-Anion und ein weiteres Benzotriazolid-Anion, das über eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem neutralen Benzotriazol verbunden ist, vorhanden. Somit bildet ein Benzotriazolid-Anion mit einem neutralem Benzotriazol einen Hydrogenbis(benzotriazolid) (Abb. 17). Um das neutrale Benzotriazol-Molekül vom Benzotriazolid-Anion zu unterscheiden, wurden den jeweiligen N-Atomen ein Wasserstoffatom zugeordnet. Es ergab sich hierbei, dass nur N4 ein H-Atom trägt. Da sich das neutrale Benzotriazol auf einem Symmetriezentrum der Zelle befindet, ist eine systematische Fehlordnung des Benzotriazols vorhanden, die auch eine Fehlordnung der Anionen zufolge hat. Aus diesem Grund ist eine Diskussion der Abstände und Winkel nicht sinnvoll. Das Benzotriazol liegt in einigen Elementarzellen so, dass es eine Bindung zu dem oberen Anion bildet und in den anderen Zellen wird eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem unteren Anion gebildet (Abb. 18). In der

Literatur ist ein Hydrogenbis(benzotriazolid)-Einheit noch nicht bekannt, aber die Struktur des Hydrogendipyrrolid-Anions ^[8] und Hydrogendicarbazolid-Anions ^[7] wurde schon untersucht. Im Hydrogendipyrrolid-Anion ist der N-N-Abstand mit nur 269.7 pm kürzer und im Hydrogendicarbazolid-Anion mit 284.7 pm minimal länger als im Hydrogenbis(benzotriazolid)-Anion (283.5 pm).

2.6 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (**14**)

Einkristalle der Verbindung Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (**14**) wurden durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan nach einigen Tagen bei -20 °C erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.48 * 0.34 * 0.12 mm verwendet. Verbindung **14** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit der Verbindung ist in Abbildung 19 dargestellt.

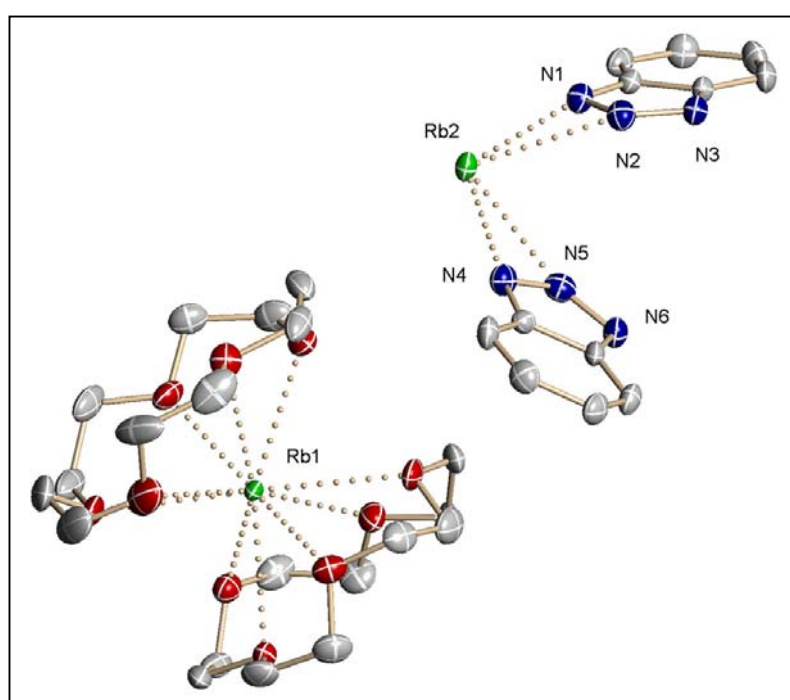


Abb. 19: Asymmetrische Einheit von **14**

Die Verbindung besteht aus $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Sandwichkationen und einem polymeren Anionen-Band aus Rubidiumkationen und Benzotriazolidanionen. Ein komplexes $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Kation wurde häufig in der Literatur beschrieben. [36, 37, 38] Die Sauerstoffatome komplexieren das Rubidium-Kation mit Abständen zwischen 286.6(3) pm und 310.8(3) pm. Die beiden Kronenetherliganden schließen das Kation mit Rb-Ebenen-Abständen von 174.5(1) pm bzw. -173.6(2) pm ein, wobei die Ringe parallel zueinander stehen.

B. Ergebnisse und Diskussion

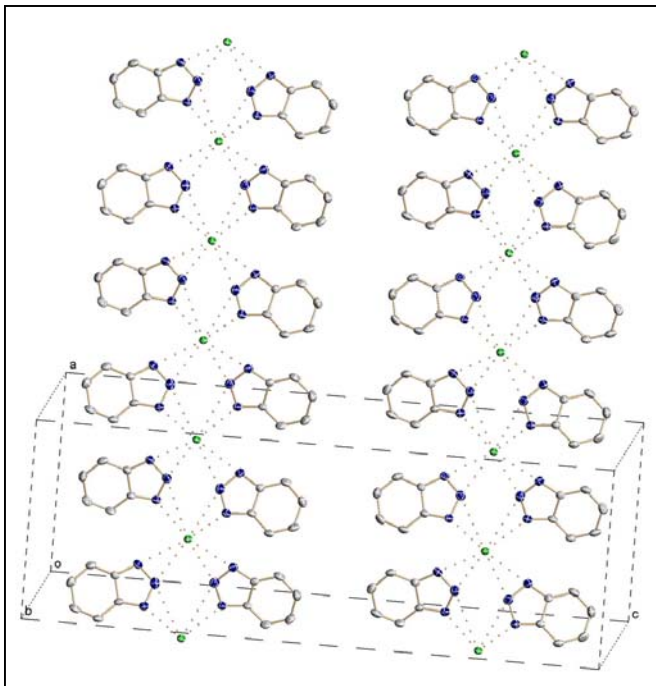


Abb. 20: Darstellung des polymeren Anionenbands entlang der kristallographischen a-Achse

Wie in der Abbildung 20 dargestellt bilden beim polymeren Anion die Rubidium-Kationen entlang der kristallographischen a-Achse eine lineare Kette, wobei jedes Rubidium-Kation annähernd tetraedrisch von vier Benzotriazolid-Anionen komplexiert wird. Die Benzotriazole koordinieren jeweils über zwei Stickstoffatome an das Kation und dienen als verbrückender Ligand, indem sie gleichzeitig an zwei Kationen koordinieren. In der Festkörperstruktur der Verbindung werden entlang der kristallographischen b-Achse abwechselnd ein Anionenband und eine Schicht aus Kationenkomplexen gestapelt

(ABAB-Schicht). Diese Stapelung ist entlang der c-Achse versetzt (Abb. 21).

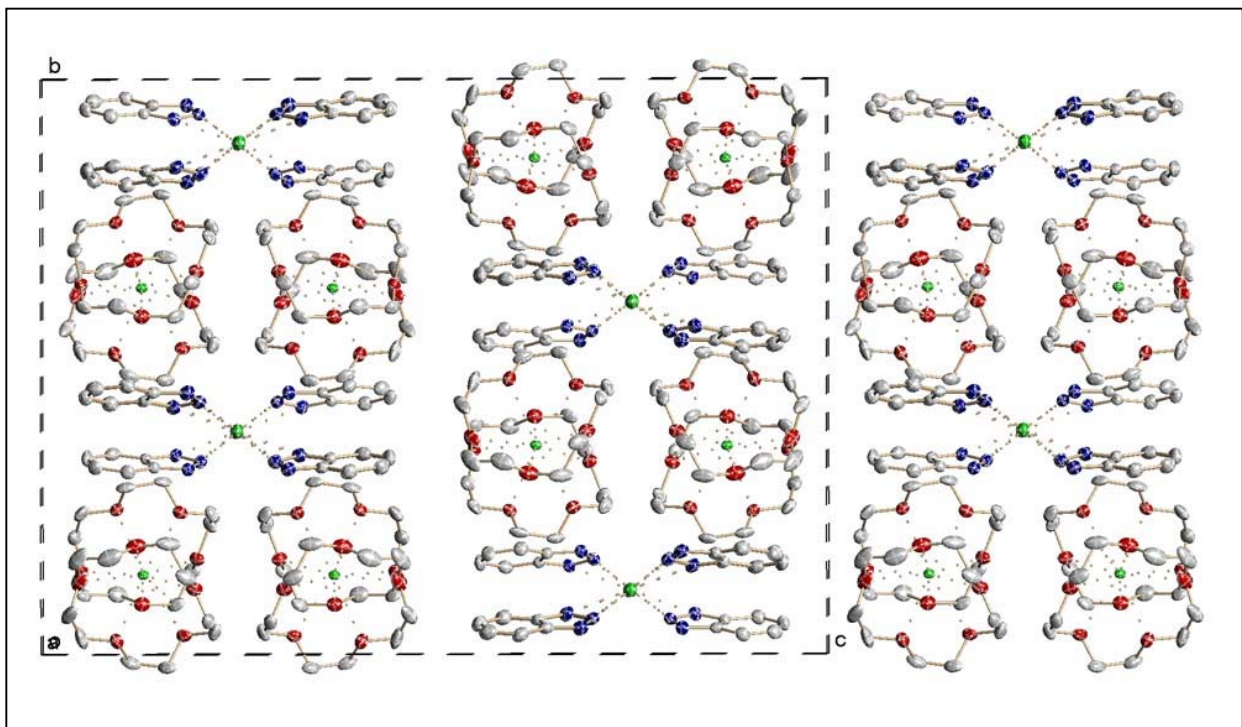


Abb. 21: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **14**

2.7 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (**15**)

Einkristalle der Verbindung Rubidiumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (**15**) wurden durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit *n*-Hexan nach einigen Tagen bei -20°C erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe $0.43 \times 0.29 \times 0.12$ mm verwendet.

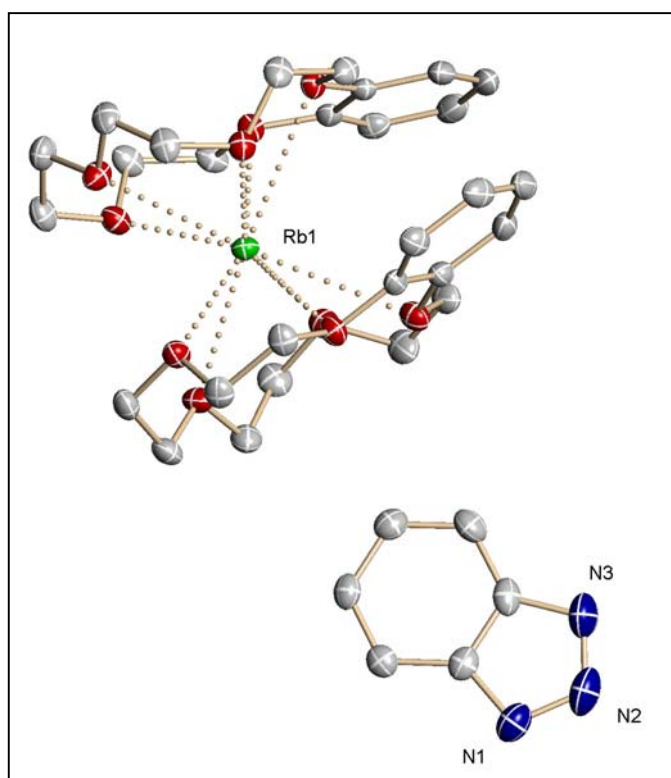


Abb. 22: Asymmetrische Einheit von **15**

Verbindung **15** kristallisiert monoklin der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 22 dargestellt.

Die salzartige Verbindung besteht aus einem $[\text{Rb}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]^+$ -Kation und einem nackten Benzotriazolid-Anion. Das zentrale Rubidium-Kation wird oberhalb und unterhalb seiner äquatorialen Ebene von zwei Benzo-15-Krone-5-Liganden jeweils über fünf Sauerstoffatome komplexiert. Die Rb-O-Abstände reichen von 285.0(1)

pm bis 315.1(1) pm. Der Abstand der besten Ebene aller fünf Sauerstoffatome des Kronenethers zum Rubidium-Kation beträgt 183.4(1) pm bzw. $-182.3(1)$ pm. Diese beiden Ebenen stehen mit einem Winkel von $10.7(1)^{\circ}$ fast parallel zueinander. Die Bindungslängen und -winkel stimmen mit der Struktur des $[\text{Rb}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]^+$ -Komplexes, der mehrmals in der Literatur beschrieben worden ist, sehr gut überein. ^[39] Rubidiumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (**15**) stellt das erste literaturbekannte Beispiel einer Verbindung dar, in der das Benzotriazolid-Anion ohne eine Koordination an ein Metallzentrum vorliegt. In Tabelle 11 sind die Bindungslängen und -winkel des nackten Benzotriazolid-Anions und des neutralen Benzotriazols ^[40] im

B. Ergebnisse und Diskussion

Vergleich dargestellt. Den größten Unterschied sieht man im N–N–N-Winkel, der im Anion mit (112.9°) größer ist als im neutralen Benzotriazol (108.6°) und im C1-N1-N2-Winkel (Anion: 105.5°; Neutral: 111.0°). Der C2-C1-N1-Winkel ist im Anion mit 108.0° größer als im neutralen Zustand (104.1°). Der Abstand des protonierten Stickstoffatoms zum benachbarten Stickstoffatom ist im Benzotriazol (N1-N2: 134.9(8) pm) genau so lang wie der N-N-Abstand beim Anion (N1-N2: 134.5(2) pm bzw. N2-N3: 134.7(2) pm). Der Abstand der nicht-protonierten Stickstoffatome N2-N3 im Benzotriazol ist erwartungsgemäß mit 130.2(9) pm kürzer als die N-N-Abstände im Anion. Diese Bindung ist aufgrund des höheren Doppelbindungscharakters im Vergleich zum Anion kürzer. Beim Übergang vom neutralen Benzotriazol zum Anion wird zusätzlich noch die N3-C2-Bindung kürzer und die N1-C1-Bindung etwas länger; [Neutral: N3-C2: 138.5(9) pm, N1-C1: 135.0(8) pm; Anion: N3-C2: 136.3(2) pm, N1-C1: 136.6(2) pm].

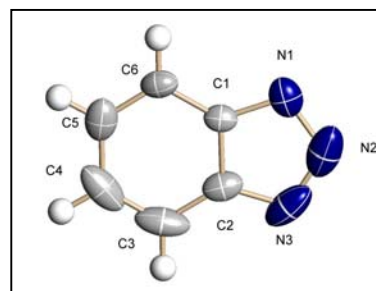


Abb. 23: Benzotriazolid-Anion

Tab. 11: Abstand (pm) und Winkel (°) von Benzotriazolid-Anion und Benzotriazol (N1 ist protoniert) [40]

Atom	Benzotriazolid	Benzotriazol	Atom	Benzotriazolid	Benzotriazol
N1-N2	134.5(2)	134.9(8)	C1-N1-N2	105.5(2)	111.0
N2-N3	134.7(2)	130.2(9)	N1-N2-N3	112.9(2)	108.6
N1-C1	136.6(2)	135.0(8)	N2-N3-C2	105.6(2)	108.2
N3-C2	136.3(2)	138.5(9)	C1-C2-N3	108.1(2)	108.1
C1-C2	139.8(2)	139.4(9)	C2-C1-N1	108.0(2)	104.1
C2-C3	140.5(2)	140(1)	C1-C2-C3	120.9(2)	121.5
C3-C4	137.3(2)	135(1)	C2-C3-C4	117.9(2)	116.6
C4-C5	140.9(2)	141(1)	C3-C4-C5	121.1(2)	121.8
C5-C6	136.8(2)	136(1)	C4-C5-C6	121.8(2)	122.6
C6-C1	139.7(3)	140(1)	C5-C6-C1	117.7(2)	115.8
			C6-C1-C2	120.7(2)	121.7

B. Ergebnisse und Diskussion

Es wurde zusätzlich für das Benzotriazolid-Anion und das Benzotriazol eine DFT-Berechnung nach der B3LYP-Methode auf dem 6-31G*-Niveau durchgeführt. Diese Rechnung zeigt ebenfalls die oben beschriebenen Veränderungen an. So erfährt zum Beispiel beim Übergang vom neutralen Benzotriazol zum Benzotriazolid-Anion vor allem die N2-N3-Bindung die größte Veränderung (Neutral: 129.2 pm; Anion: 134.2 pm). Es wird auch eine Vergrößerung des N1-N2-N3-Winkels und Verkleinerung des C1-N1-N2-Winkels im Anion vorausgesagt (Tab. 12).

Es findet insgesamt eine Ausweitung des aromatischen Systems auf den Fünfring statt, die eine Angleichung der Bindungslängen zufolge hat.

Die berechneten Bindungslängen und Winkel stimmen sehr gut mit den in der Röntgenstrukturanalyse gefundenen Größen überein. Sie weisen eine Abweichung von 1- 2 pm auf.

Tab. 12: Abstand (pm) und Winkel (°) von Benzotriazol (N1 ist protoniert) und Benzotriazolid-Anion laut DFT-Berechnung

Atom	Benzotriazolid	Benzotriazol	Atom	Benzotriazolid	Benzotriazol
N1-N2	134.3	136.5	C1-N1-N2	105.9	111.1
N2-N3	134.2	129.2	N1-N2-N3	113.3	108.7
N1-C1	136.3	136.5	N2-N3-C2	105.9	108.6
N3-C2	136.3	138.2	C1-C2-N3	107.5	108.8
C1-C2	142.6	141.0	C2-C1-N1	107.5	102.9
C2-C3	140.9	140.4	C1-C2-C3	120.5	120.6
C3-C4	138.9	138.6	C2-C3-C4	118.3	117.4
C4-C5	142.0	141.6	C3-C4-C5	121.2	121.4
C5-C6	138.9	138.7	C4-C5-C6	121.2	122.0
C6-C1	140.9	140.2	C5-C6-C1	118.3	116.3
			C6-C1-C2	120.5	122.3

2.8 Röntgenstrukturanalyse von Caesiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) (**17**) und Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) (**13**)

Caesiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) (**17**) und Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-

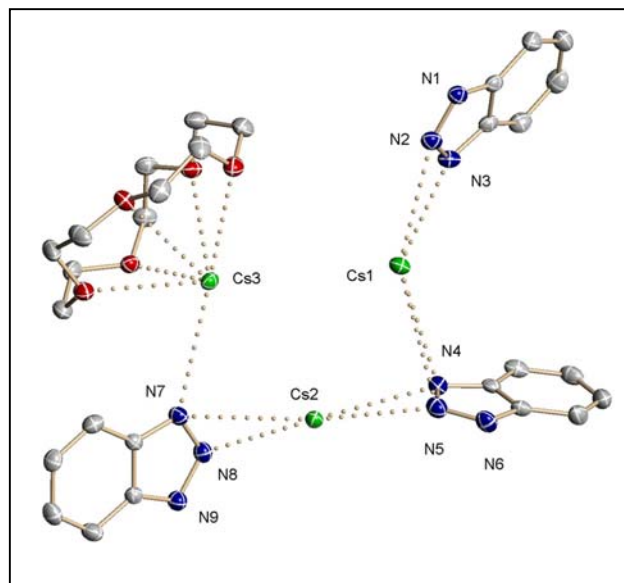


Abb. 24: Asymmetrische Einheit von **17**

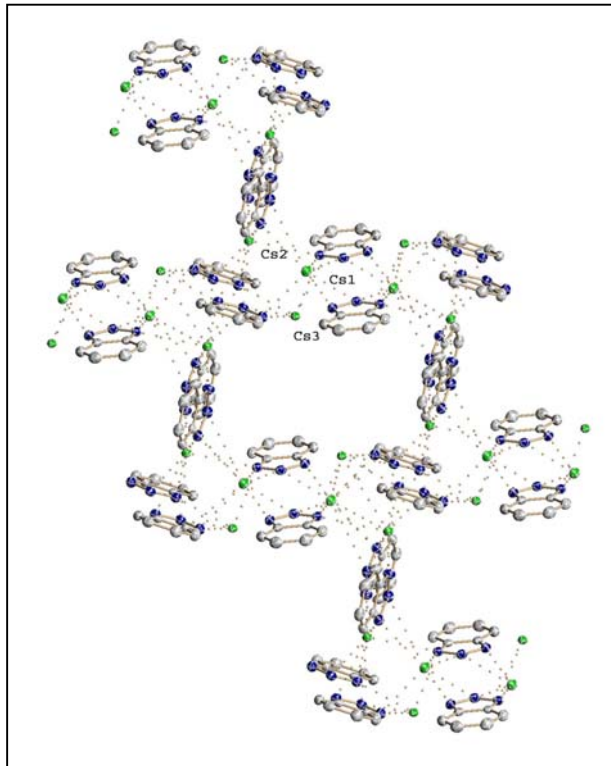


Abb. 25: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **17** ohne 15-Krone-5; Blick auf die a-b-Ebene

5 (3/1) (**13**) sind isostrukturell gebaut. Die Kristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit der Verbindungen besteht, wie in Abbildung 24 für Verbindung **17** dargestellt, aus einem [Metall-15-Krone-5]⁺-Kation, zwei weiteren Metallkationen und drei Benzotriazolid-Anionen.

Die Verbindungen haben eine sehr komplizierte Schichtstruktur. Sie bilden auf der von den kristallographischen Achsen a und b aufgespannten Ebene Netze aus, die entlang der c-Achse gestapelt werden. In der Abb. 25 ist ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Verbindung **17** mit Blick auf die a-b-Ebene dargestellt, wobei wegen der Übersichtlichkeit auf die Zeichnung der 15-Krone-5-Liganden verzichtet wurde. Die Strukturen der beiden Verbindungen werden im folgenden anhand der Caesium-Verbindung diskutiert. Die

B. Ergebnisse und Diskussion

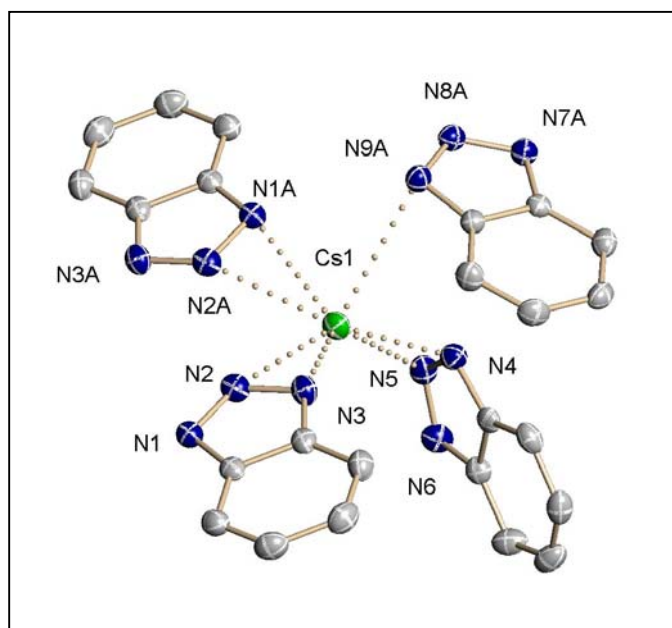


Abb. 26: Umgebung des Cs1-Kations in Verbindung 17

entsprechenden Bindungslängen für die Rb-Verbindung sind in der Tabelle 14 im Anschluss aufgelistet. Aufgrund des komplexen Aufbaus der Verbindung werden zunächst nur Ausschnitte bzw. die Umgebungen der einzelnen Kationen diskutiert. Das Cs1-Kation (Abb. 26) ist von zwei Benzotriazolid-Anionen der selben Einheit jeweils über zwei Stickstoffatome N2 [316.7 (2) pm], N3 [308.4(2) pm], N4 [308.6(2) pm] und N5 [381.3(2) pm] komplexiert.

Des Weiteren koordinieren aus den benachbarten asymmetrischen Einheiten zwei weitere Benzotriazolid-Anionen einmal über zwei Stickstoffatome N1a [338.8(2) pm] und N2a [307.9(2) pm] und einmal über nur ein Stickstoffatom N9a [319.3(2) pm].

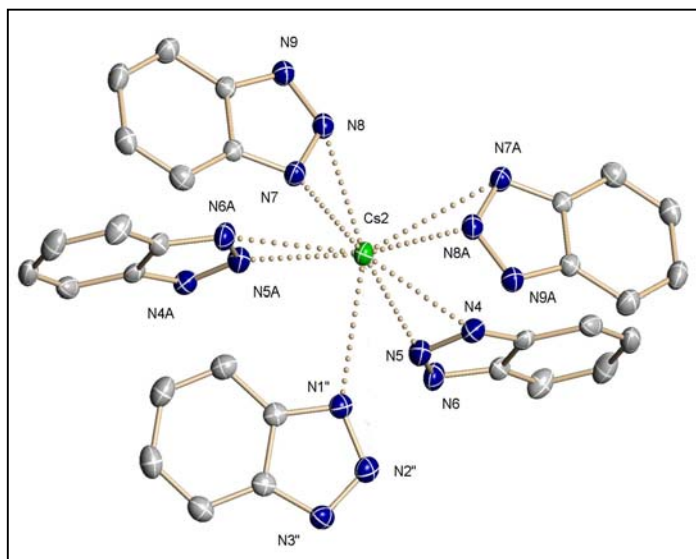


Abb. 27: Umgebung des Cs2-Kations in Verbindung 17

Das Cs2-Kation (Abb. 27) ist ebenfalls über zwei Benzotriazolid-Anionen der selben asymmetrischen Einheit jeweils über zwei Stickstoffatome N4 [315.7(2) pm], N5 [321.4(2) pm], N7 [342.5(2) pm] und N8 [325.8(2) pm] komplexiert. Aus den benachbarten Einheiten koordinieren drei weitere Anionen: zwei über zwei Stickstoffatome N5a [338.4(2) pm], N6a [304.0(2) pm], N7a [355.4(2) pm] und N8a [331.3(2) pm] und das dritte Anion über ein Stickstoffatom N1* [337.8(2) pm].

Das Cs3-Kation (Abb. 28) ist oberhalb seiner äquatorialen Ebene von den fünf Sauerstoffatomen des Kronenetherliganden koordiniert. Die Bindungslängen und der

B. Ergebnisse und Diskussion

Abstand des Kation zur Kronenetherebene sind in der Tabelle 13 dargestellt. Sie sind länger als in anderen [Cs-15-Krone-5]⁺-Kationen. Von der anderen Seite koordiniert ein Benzotriazolid-Anionen der selben asymmetrischen Einheit über ein Stickstoffatom N7 [340.8(2) pm] und ein weiteres Benzotriazolid-Anionen der nächsten asymmetrischen Einheit über noch ein Stickstoffatom N1'' [320.2(2) pm]. Ein drittes Anion einer anderen asymmetrischen Einheit koordiniert über zwei Stickstoffatome N8a [320.7(2) pm] und N9a [334.5(2) pm]. Durch die gleichzeitige Koordination von den Benzotriazolid-Anionen an mehreren Metallzentren kommt die Vernetzung in der a-b-Ebene zustande. Somit dienen die Benzotriazolid-Anionen als verbrückende Liganden. Die so gebildeten Netze sind entlang der kristallographischen c-Achse gestapelt.

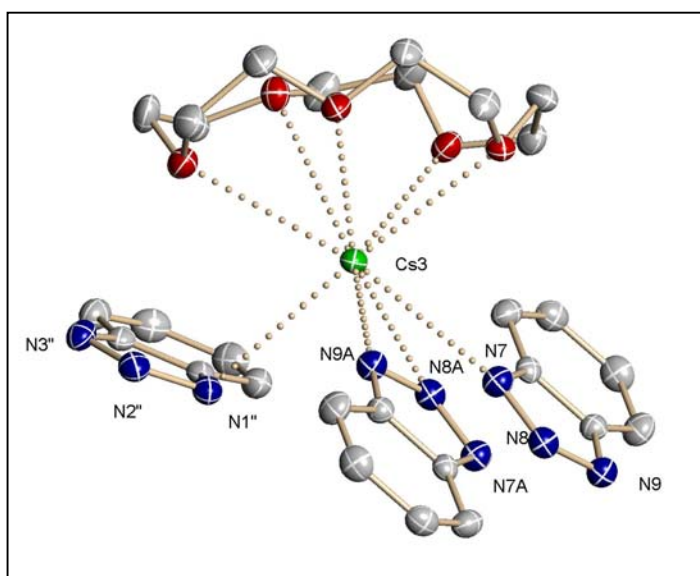


Abb. 28: Umgebung des Cs3-Kations in Verbindung **17**

Tab. 13: Abstand (pm) der Sauerstoffatome des Kronenethers und deren Ebene zum Metall-Kation

Atom	Cs	Rb
O1	311.6(2)	296.7(2)
O2	305.5(2)	291.1(2)
O3	308.6(2)	289.5(2)
O4	320.3(2)	314.1(2)
O5	339.1(2)	333.8(2)
Ebene	207.1(1)	188.9(1)

Tab. 14: Rb-N-Abstände (pm) in Verbindung **13**

Rb1	N2 292.9(2)	N3 289.7(2)	N4 292.9(2)	N5 374.1(2)	N1a 323.6(2)	N2a 286.9(2)	N9a 300.4(2)		
Rb2	N4 300.2(2)	N5 302.5(2)	N7 322.0(2)	N8 311.7(2)	N5a 339.0(2)	N6a 293.1(2)	N7a 352.1(2)	N8a 319.6(2)	N1'' 323.0(2)
Rb3	N7 325.8(2)	N1'' 308.6(2)	N8a 308.1(2)	N9a 320.6(2)					

2.9 Röntgenstrukturanalyse von Caesiumbenzotriazolid—18-Krone-6 (**16**)

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.67 * 0.12 * 0.07 mm verwendet, der durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan erhalten werden konnte. Caesiumbenzotriazolid—18-Krone-6 (**16**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Molekülstruktur der monomer aufgebauten Verbindung ist in Abbildung 29

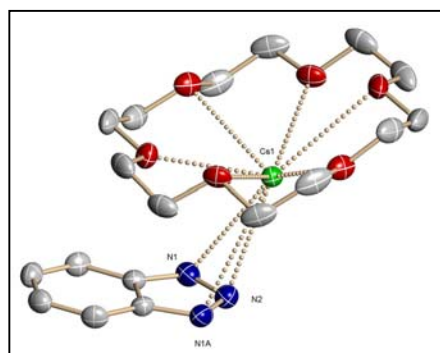


Abb. 29: Struktur von **16**

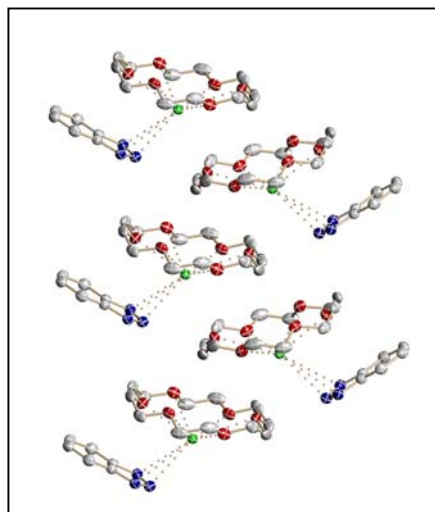


Abb. 30: Festkörperstruktur von **16**

dargestellt. In der asymmetrischen Einheit befindet sich nur die Hälfte des Moleküls, da durch die vorhandene Spiegelebene der Rest erzeugt wird. In dieser Verbindung koordiniert der 18-Krone-6-Ligand η^6 -artig an das zentrale Caesium-Kation. Die beste Ebene des Kronenliganden, gelegt durch alle sechs Sauerstoffatome, liegt 134.6(1) pm oberhalb des Metallkations. Die Sauerstoffatome liegen alternierend ober- und unterhalb dieser Ebene. Die Bindungslängen der einzelnen Sauerstoffatome zum Zentralion liegen zwischen 297.1 pm und 323.4 pm. Das Benzotriazolid-Anion koordiniert über die drei Stickstoffatome π -artig an das Metallion. Die Bindungslängen sind wie folgt: Cs-N1 355.1(3) pm, Cs-N2 312.9(4) pm und Cs-N1a 355.1(3) pm. Das planare Benzotriazolid-Anion, steht in einem Winkel von 16.41(7)° zur Ebene des Kronenethers, wodurch eine höhere Packungsdichte erreicht werden kann

(Abb. 30). Die Bindungsverhältnisse stimmen mit denen im nackten Benzotriazolid-Anion gefundenen Werten gut überein. In Caesiumindenid-18-Krone-6 ^[18] mit dem rein carbocyclischen Liganden findet die Koordination des Anions über die fünf Kohlenstoffatome des Fünfrings statt, wobei die Cs-Kohlenstoff-Abstände zwischen 339.3 pm und 343.7 pm liegen und das Indenid-Anion und die Krone mit einer Abweichung von 2.1° parallel zueinander stehen.

3. Synthese, Eigenschaften und Struktur von Kronenether-Komplexen der Alkalimetalltetramethylpyrrolide

3.1 Einleitung

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Darstellung und Strukturuntersuchung von Basenaddukten der Alkalimetalltetramethylpyrrolide. Angeregt durch die erfolgreiche Erforschung von Basenaddukten der Alkalimetallpyrrolide [17, 8], lag es nahe, das Forschungsgebiet auf das substituierte Anion Tetramethylpyrrolid zu erweitern, um so die Auswirkungen des sterisch anspruchsvolleren Liganden auf die Kristallstrukturen der Verbindungen zu untersuchen.

Tetramethylpyrrol ist ein weißer, kristalliner Stoff, der recht luftempfindlich ist. Die Oxidationsprodukte zeigen Verfärbungen von gelb-grün bis violett auf.

Die Darstellung des Liganden erfolgt über eine Zweistufensynthese. Im ersten Schritt wird Pentan-2,4-dion mit Methyljodid zu 3-Methylpentan-2,4-dion methyliert. Im anschließenden zweiten Schritt erfolgt unter reduktiven Bedingungen die Abspaltung von Essigsäure mit Diacetylmonoxim zu 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch eine Wasserdampfdestillation unter Inertgas, wobei 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol im Destillat auskristallisiert. [41]

Analog zum Pyrrolid-Anion handelt es sich beim Tetramethylpyrrolid-Anion um ein cyclisches, aromatisches und mesomeriestabilisiertes Anion. Durch den +M-Effekt der Methylsubstituenten kann man allerdings eine höhere Elektronendichte im Ring erwarten. Liganden dieser Art zeigen in ihrer Reaktivität und ihren anderen Eigenschaften eine Ähnlichkeit sowohl zum Cyclopentadienid-Anion als auch zu den Amidien. Das macht sich vor allem im Koordinationsverhalten des Anions bemerkbar. Es werden meist zusätzlich zu den für Amide charakteristischen σ -Bindungen π -Koordinationen beobachtet, die typisch für Cyclopentadienide sind. [5] Das Tetramethylpyrrolid-Anion lässt sich durch folgende mesomere Grenzstrukturen beschreiben (Abb. 31).

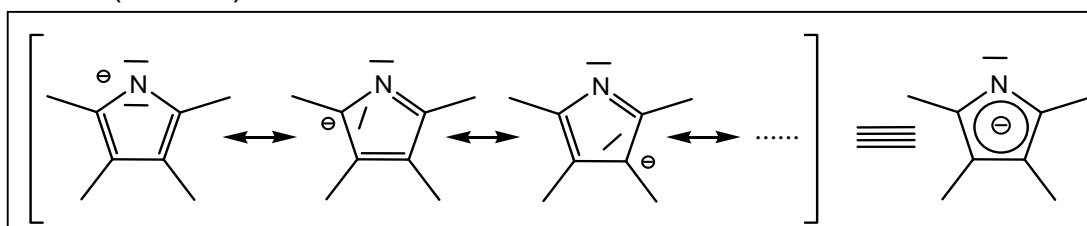


Abb. 31: Grenzformeln des Tetramethylpyrrolid-Anions.

B. Ergebnisse und Diskussion

Sowohl die einfachen Alkalimetallsalze des Tetramethylpyrrols als auch ihre Kronenetheraddukte zeigen zusätzlich zu der hohen Luftlabilität eine extreme Hydrolyseempfindlichkeit, die die Handhabung und Lagerung der Produkte erheblich erschwert.

Den CCDC-Recherchen ^[12] zufolge ist die einzige Alkalimetalltetramethylpyrrolid-Verbindung, deren Struktur röntgenographisch aufgeklärt wurde, das Natriumtetramethylpyrrolid (Abb. 32). Die Verbindung weist eine Doppelkettenstruktur aus alternierenden Natrium- und Stickstoffatomen auf. Jeweils drei Natriumatome sind durch einen Tetramethylpyrrolid-Liganden überbrückt. Die Struktur weist eine η^1 -Koordination zwischen dem Natriumion und Stickstoffatom und eine η^5 -Koordination mit dem Tetramethylpyrrolid-Ring auf. ^[5] Des Weiteren ist die Struktur der N-substituierten Tetramethylpyrrolid-Verbindung bis($(\mu^2\text{-}\sigma^1, \eta^5\text{-Tetramethylazacyclopentadienyl})\text{-dimethylaluminium})\text{-}(\mu^2\text{-chloro})\text{-lithium}$ bekannt (Abb. 33). Diese

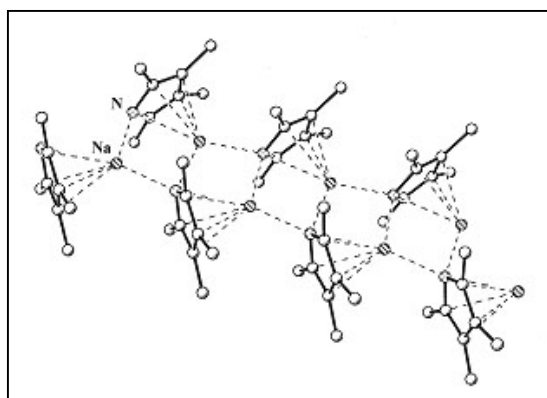


Abb. 32: Natriumtetramethylpyrrolid

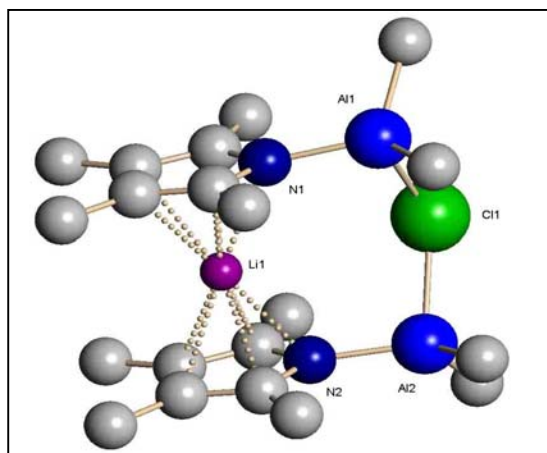


Abb. 33: bis($(\mu^2\text{-}\sigma^1, \eta^5\text{-Tetramethylazacyclopentadienyl})\text{-dimethyl-aluminium})\text{-}(\mu^2\text{-chloro})\text{-lithium}$

Verbindung weist eine klassische Metallocen-Struktur auf, wobei der verbrückende Ligand die Ringe im voraus schon fixiert. Das Kation wird von den zwei Tetramethylpyrrolid-Ringen jeweils η^5 -artig koordiniert. ^[6] Dies sind bisher die einzigen Strukturen, die von Alkalimetalltetramethylpyrroliden aufgeklärt worden sind. Die meisten Strukturuntersuchungen an Komplexen mit dem Tetramethylpyrrolid-Liganden wurden mit den Übergangsmetall Titan gefolgt von Ruthenium, Eisen, Cobalt, Tantal, Mangan, Technetium und Rhenium durchgeführt. Das Anion ist entweder über eine η^5 -Koordination an das Metallkation gebunden oder es bildet sich eine Sandwich-Struktur aus. In der Tabelle 15 sind diese Verbindungen aufgelistet.

B. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 15: Literaturbekannte Verb. des Tetramethylpyrrolid-Anions mit Übergangsmetallen

Verbindung	Jahr	Lit.
bis(η^5 -Tetramethylpyrrolyl)-eisen	1988	[42]
(η^5, η^5 -4,5-Diethyl-1,2,3-triboroly)-(η^5 -tetramethylphospholyl)-(η^5 -tetramethylpyrrolyl)-di-cobalt	1991	[43]
bis(η^5 -Tetramethylpyrrolyl)-(μ^2 -1,2-diethyl-3,4,5-triboracyclo-pentadienyl)-dicobalt	1993	[44]
(η^5 -Tetramethylpyrrolyl)-tricarbonyl-mangan-tetramethylpyrrol	1994	[45]
(η^5 -Tetramethylpyrrolyl)-tricarbonyl-technetium-tetramethylpyrrol	1994	[45]
(η^5 -Tetramethylpyrrolyl)-tricarbonyl-rhenium-tetramethylpyrrol	1994	[45]
(η^6 -p-Cymene)-(η^5 -tetramethylpyrrol)-ruthenium-tetrafluoromethanesulfonat	1994	[46]
(η^5 -Tetramethylpyrrolyl)-dichloro-dimethyl-tantalum(v)	1996	[47]
(η^5 -Tetramethylpyrrolyl)-indolyl-trimethyl-tantalum(v)	1996	[47]
(η^5 -Tetramethylpyrrolyl)-trichloro-titanium	1997	[48]
(η^5 -Tetramethylpyrrolyl)-tris(phenylthiolato)-titanium	1997	[48]
(η^5 -Cyclopentadienyl)-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylpyrrolyl)-dichloro-titanium	1997	[48]
bis(η^5 -Tetramethylpyrrolyl)-dichloro-titanium	1997	[48]
Bis(η^5 -Tetramethylpyrrolyl)-ruthenium	2000	[49]
(η^5 -Tetramethylpyrrolyl)-(η^3, η^2 -cycloocta-1,5-dienyl)-ruthenium	2000	[49]
Dichloro-methyl-(η^5 -tetramethyl-pyrrolyl)-titanium	2001	[50]

3.2 Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltetramethylpyrrolide

Die Darstellung von Alkalimetall-Salzen des Tetramethylpyrrols wird durch die schwache Säureeigenschaft des NH-Wasserstoffatoms ermöglicht. Die Acidität des Tetramethylpyrrols wird minimal geringer als die von Pyrrol ($pK_a = 17.51$) [51] eingeschätzt. Dieses ermöglicht in organischen Medien den Austausch des Stickstoffprotons gegen Alkalimetall-Ionen.

Die Synthese der Alkalimetalltetramethylpyrrolide erfolgte durch die Umsetzung des Tetramethylpyrrols mit dem Alkalimetallhydriden bzw. -amiden in THF.

Die zu meist in THF unlöslichen Salze fallen aus und können isoliert werden oder in situ mit den Kronenether-Liganden versetzt werden, wobei das Produkt in Lösung geht.

B. Ergebnisse und Diskussion

Die wichtigste Eigenschaft der Kronenether ist ihre Fähigkeit, als mehrzählige Komplexbildner mit Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Kationen Koordinationsverbindungen zu bilden, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind und es so ermöglichen, Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Falls die Kronenether in der Kristallstruktur der Verbindungen Fehlorderungen aufweisen oder gar keine Kristalle erhalten werden können, zeigte oft der Einsatz monobenzo-substituierter Kronenether Erfolg.

Es konnten auf diesem Wege die folgenden Verbindungen in reiner kristalliner Form isoliert werden: Natriumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**18**), Natriumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**19**), Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (**20**), Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**21**), Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**22**), Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**23**), Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**24**), Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (**25**) und Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6(1/0.5) (**26**). Von den Komplexen Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (**20**), Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**21**), Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**22**), Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**23**), Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**24**) und Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5) (**26**) konnte die Struktur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Zusätzlich wurde erstmalig die Struktur einer Verbindung mit einer unkoordinierten Tetramethylpyrrolid-Einheit in Form von Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5—THF (1/2)/1 (**25a**) röntgenographisch aufgeklärt. Bei der Umsetzung von Lithiumtetramethylpyrrolid mit 15-Krone-5 konnte kein definierter, sauberer Kronenether-Komplex erhalten werden.

3.3 Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltetramethylpyrrolide

Die Alkalimetalltetramethylpyrrolid-Kronenether-Addukte sind farblose, kristalline Feststoffe, die sehr luft- und hydrolyseempfindlich sind. Sie verfärben sich bei sehr geringen Luft- und Feuchtigkeitskontakt zu gelb-grünen bis violetten Produkten. Alle Verbindungen sind mehr oder weniger gut löslich in THF und heißem DME und unlöslich in unpolaren Lösungsmittel wie *n*-Hexan und Toluol. Die Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte der Verbindungen liegen zwischen 95 °C und 220 °C.

Die Resonanzen der Kronenether-Liganden 18-Krone-6 und 15-Krone-5 erscheinen in den Komplexen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Singulett in einem engen Bereich von 3.54 bis 3.58 ppm. Es wird durch die Metall-Koordination kaum ein Unterschied zu den freien Kronenethern, die jeweils ein Singulett bei 3.57 ppm aufweisen, beobachtet. Bei der Verbindung **19** findet man eine leichte Tieffeldverschiebung des Kronenether-Signals. Die Benzo-15-Krone-5 in den Komplexen zeigt wie in der freien Benzo-15-Krone-5 ein Singulett bei 3.66 ppm, zwei Triplettts bei 3.81 und 4.04 ppm und ein Multipllett bei 6.84 ppm. Die Protonenresonanz der Methylgruppen des Tetramethylpyrrols erscheinen als zwei Singulettts bei 1.82 und 2.03 ppm. Im Vergleich dazu beobachtet man beim Übergang zu den koordinierten Anionen eine minimale Tieffeldverschiebung der Signale bei den Komplexen **22**, **21**, **19** und **23**. Bei den Verbindungen **26**, **25**, **20**, **24**, **18** tritt keine Abweichung auf (Tab. 16). In der Abbildung 34 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **18** exemplarisch dargestellt.

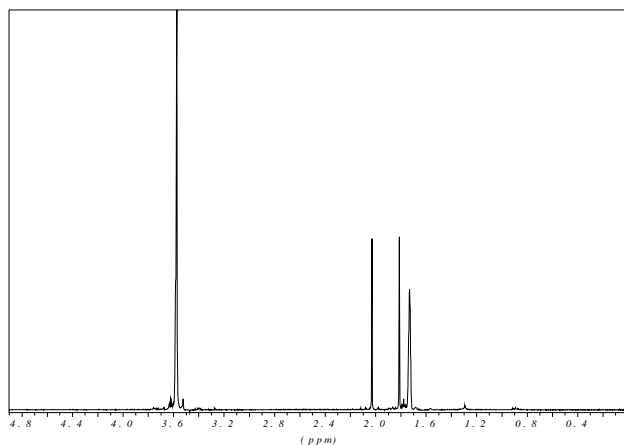


Abb. 34: Beispiel eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **18**

B. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 16: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (ppm) für Tetramethylpyrrol und die Komplexe in THF-d_8

Zuordnung	TMP	18	19	20	21	22	23	24	25	26
$\text{CH}_3\text{-TMP}$	1.82	1.81	1.86	1.81	1.88	1.87	1.83	1.82	1.82	1.82
$\text{CH}_3\text{-TMP}$	2.03	2.03	2.08	2.03	2.05	2.13	2.04	2.03	2.03	2.03
Krone	—	3.57	3.62	3.66; 3.82; 4.05; 6.84	3.57	3.54	3.56	3.58	3.66; 3.81; 4.04; 6.84	3.54

Da die meisten Verbindungen in THF nur mäßig löslich waren, konnten keine $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ausreichender Intensität gemessen werden. Allerdings konnte mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie (HMBC, HSQC) für die Verbindung **22** ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum mit geringer Intensität der Signale erzeugt werden. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzen im protonierten Tetramethylpyrrol erscheinen als 2 Signale bei 9.7 und 11.2 ppm für die Methyl-Substituenten und 2 Signale bei 113.2 und 120.6 ppm für die Ring-Kohlenstoffatome. Beim Übergang vom Tetramethylpyrrol zum Anion beobachtet man eine Tieffeldverschiebung um ca. 2 bzw. 4 ppm für die Methyl-Kohlenstoffatome (Abb. 35). Bei den aromatischen Ringkohlenstoffatomen findet eine Hochfeldverschiebung des ersten Signals von 113.2 ppm (Tetramethylpyrrol) auf 109.6 ppm (**22**) und eine Tieffeldverschiebung des zweiten Signals um ca. 6 ppm von

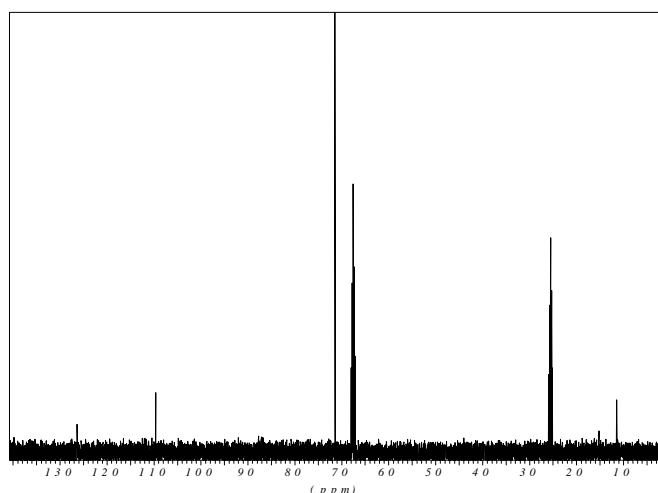


Abb. 35: Beispiel eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **22**

120.6 ppm (Tetramethylpyrrol) auf 126.3 ppm (**22**) statt. Die Resonanz des 15-Krone-5-Liganden erscheint bei einer Verschiebung von 71.4 ppm und weist damit einen nur geringen Unterschied zu der nicht-kordinierten 15-Krone-5 auf, die ein Signal bei 71.9 ppm erzeugt (Tab. 17).

B. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 17: ^{13}C -NMR-Daten (ppm) für Tetramethylpyrrol und die Komplexe

Zuordnung	TMP	22
CH3	9.7; 11.2	11.4; 15.2
Ring-C	113.2; 120.6	109.6; 126.4
Krone	—	71.4

Die IR-Spektren der Verbindungen wurden in Nujol aufgenommen, wobei aufgrund der hohen Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung dies eine besondere Herausforderung darstellte. Die Spektren zeigen die erwarteten Banden, wie in Abbildung 36 exemplarisch für die Verbindung **26** dargestellt ist. Es sind zwei schwache Banden bei $2710\text{-}2741\text{ cm}^{-1}$ für die aliphatischen Valenzschwingungen, 2-3 schwache Banden bei $1580\text{-}1602\text{ cm}^{-1}$ für die aromatischen C-C-Valenzschwingungen und zwei bis drei starke Banden bei $664\text{-}723\text{ cm}^{-1}$ für die C-H-Deformationsschwingungen zu beobachten. Die Absorption des Kronenetherliganden erscheint als eine sehr starke Bande bei $1055\text{-}1114\text{ cm}^{-1}$ für die C-O-Valenzschwingungen.

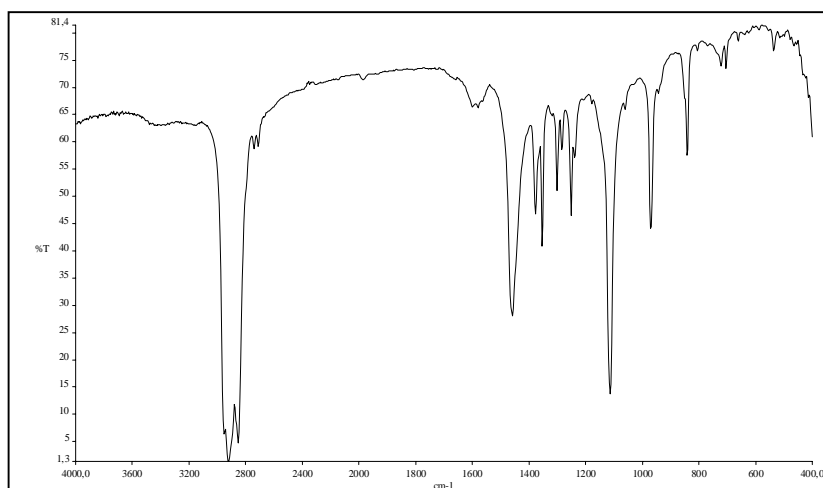


Abb. 36: Beispiel eines IR-Spektrums von **26**

3.4 Röntgenstrukturanalyse von Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (20)

Einkristalle der Verbindung Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (**20**) wurden durch Umkristallisieren des Produktes aus einer gesättigten, heißen Lösung von DME nach einigen Stunden bei RT erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.34 * 0.19 * 0.14 mm verwendet.

Die Verbindung **20** kristallisiert als Monomer in der Raumgruppe *P*-1 mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abb. 37 dargestellt.

Die asymmetrische Einheit besteht aus vier Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5-Einheiten, wobei jeweils zwei gegenüberstehende Einheiten so verdreht sind, dass die neutralen Kronenether-Liganden am weitesten voneinander entfernt sind. Das zentrale Natrium-Ion wird mit einer σ (N)-Bindung über das Stickstoffatom des Tetramethylpyrrolid-Anions mit einem Metall-Stickstoff-Abstand von 234.7 pm koordiniert: (Na1-N1: 235.9(3) pm; Na2-N2: 233.0(3) pm; Na3-N3: 236.0(3) pm; Na4-N4: 233.8(3) pm).

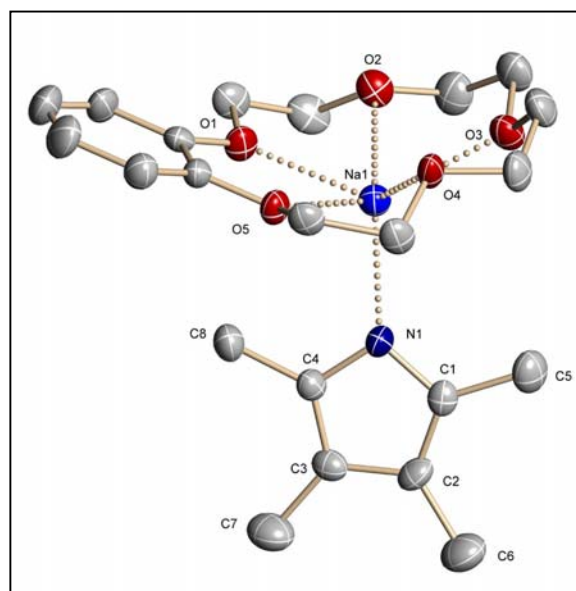


Abb. 37: Struktur von **20**

Der planare Tetramethylpyrrolid-Ligand bildet mit der besten Ebene durch die O-Atome des Kronenether-Liganden einen Winkel von ca. 82.5° (Na1: 81.5°(1); Na2: 85.8°(1); Na3: 85.7°(1); Na4: 77.1°(1)). Es werden in den vier Einheiten etwas unterschiedliche Werte gefunden, die auf Packungseffekte zurückgeführt werden können. Diese Abwinkelung ist auch bei anderen ähnlich gebauten Verbindungen zu beobachten: 71.2° bei Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**21**), 77.1° bei Natriumpyrrolid—15-Krone-5, 86.1° bei Lithiumpyrrolid—12-Krone-4 und 80.8° bei Kaliumpyrrolid—18-Krone-6. ^[8] Die Abstände und Winkel im Tetramethylpyrrolid gemittelt über die vier Anionen und die Spiegelebene im Anion sind in der Abbildung 38 dargestellt.

B. Ergebnisse und Diskussion

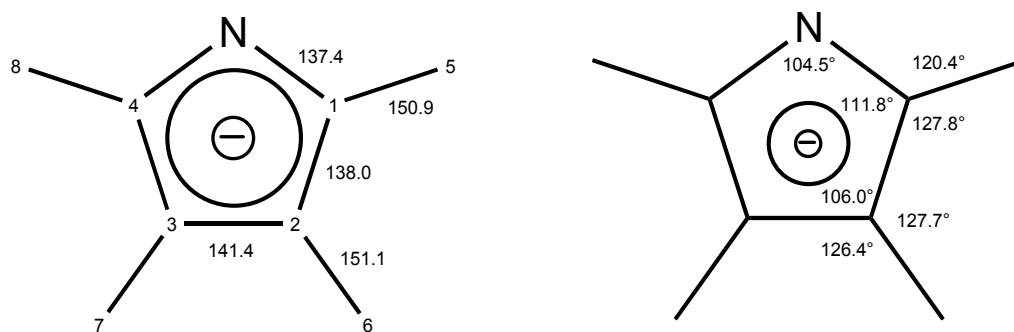


Abb. 38: Winkel und Abstände im Tetramethylpyrrolid-Anion

Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind mit 137.4 pm kürzer als die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Die Abstände der Kohlenstoff-Atome untereinander liegen zwischen 138.0 pm (C1-C2) und 141.4 pm (C2-C3), womit die C2-C3-Bindung länger ist. Die Bindungslängen der Ringkohlenstoffatome zu den Methylresten beträgt, wie für Einfachbindungen zwischen einem sp^2 und einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom zu erwarten, 151.0 pm. Für die Winkel im Fünfring wurden Werte von 104.5° bis 111.8° beobachtet.

Für das Tetramethylpyrrolid-Anion und das Tetramethylpyrrol wurde eine DFT-Berechnung mit der B3LYP-Methode auf dem 6-31G*-Niveau durchgeführt.

Wie man in der Tabelle 18 sehen kann, zeigen die berechneten Bindungslängen und Winkel im Tetramethylpyrrolid die gleichen Tendenzen auf, wie in Verbindung **20** und in der literaturbekannten Verbindung Natriumtetramethylpyrrolid.^[6] Allerdings sind die Bindungslängen in Natriumtetramethylpyrrolid aufgrund der π -Bindung etwas länger als in Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (**20**).

Die größte Bindungslänge liegt zwischen dem C2- und C3-Atom. Für die N-C-Bindung wird im Tetramethylpyrrolid mit 136.4 pm ein kürzerer Abstand berechnet als röntgenographisch gemessenen (**20**: 137.4 pm; Natriumtetramethylpyrrolid: 138.6 pm). Eine gute Übereinstimmung wird auch bei den Winkel gefunden. Aufgrund des größeren Raumbedarfs des freien Elektronenpaares am N-Atom, ergibt es sich hier sowohl bei der gemessenen (**20**: 104.5° ; Natriumtetramethylpyrrolid: 105.3°) als auch berechneten Struktur (Tetramethylpyrrolid: 105.4°) der kleinste Winkel.

Der größte Winkel liegt mit 111.8° (**20**), 111.2° (Natriumtetramethylpyrrolid) und 111.9° (berechnet) bei allen Verbindungen am C1-Atom.

B. Ergebnisse und Diskussion

Beim Übergang vom neutralen Tetramethylpyrrol * zum Anion beobachtet man eine Angleichung der C-C-Bindungslängen. Bei dem neutralen Molekül wird eine Dienstruktur mit C-C-Einfachbindungen der Länge 143.6 pm (berechnet), 142.7 pm (gemessen) und C-C-Doppelbindungen der Länge 138.4 pm (berechnet), 137.6 pm (gemessen) beobachtet. Im Anion wird die C1-C2-Bindung länger und die C2-C3-Bindung kürzer. Bei den Winkeln verändert sich hauptsächlich der C-N-C-Winkel, der aufgrund des größeren Raumbedarfs des freien Elektronenpaares am N-Atom im Vergleich zur Elektronenwolke der N-H-Bindung im neutralen Molekül größer ist. Hingegen ist der N-C-C-Winkel im Anion größer und der C-C-C-Winkel kleiner. Dieses Phänomen wird sowohl beim Übergang des Tetramethylpyrrols zum Tetramethylpyrrolid berechnet, als auch bei den gemessenen Strukturen beobachtet. Der Vergleich des Pyrrolid-Anions in Lithiumpyrrolid-12-Krone-4 ^[17] und des Tetramethylpyrrolids in der Verbindung **20** zeigt, dass die Methylsubstituenten eine Verlängerung des N-C- und C2-C3-Abstandes bewirken (Tab. 18).

Tab. 18: Abstände (pm) und Winkel (°) von Tetramethylpyrrolid, Tetramethylpyrrol und Pyrrolid in verschiedenen Verbindungen und DFT-berechnet im Vergleich

	20	Natriumtetramethylpyrrolid ^[6]	DFT Tetramethylpyrrolid	Tetramethylpyrrol*	DFT Tetramethylpyrrol	Lithiumpyrrolid-12-Krone-4 ^[17]
N1-C1	137.4	138.6	136.4	137.2	137.9	136.3
C1-C2	138.0	138.7	140.6	137.6	138.4	137.9
C2-C3	141.4	143.2	142.5	142.7	143.6	139.4
C-Methyl	151.0	150.3	150.5	149.5	150.0	-
C4-N1-C1	104.5	105.3	105.4	110.7	110.7	104.5
N1-C1-C2	111.8	111.2	111.9	107.1	107.2	111.7
C1-C2-C3	106.0	106.2	105.4	107.6	107.5	106.0

Die Koordinationsphäre des Natrium-Ions wird zusätzlich durch die Komplexbildung des Kations über die fünf Sauerstoffatome des Benzo-15-Krone-5-Liganden abgesättigt. Die Bindungslängen der Sauerstoffatome zum Kation sind in der Tabelle 19 aufgelistet. Sie zeigen in den verschiedenen Einheiten minimale Unterschiede auf, aber sie liegen alle im Bereich der in der Literatur beschriebenen Verbindungen.

* Struktur erstmalig von I. Heldt, U. Behrens aufgeklärt; private Mitteilung.

B. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 19: Abstände (pm) des Zentralatoms zu den Sauerstoffatomen des Neutralliganden

Na1-O	Abstand	Na2-O	Abstand	Na3-O	Abstand	Na4-O	Abstand
O1	241.8(2)	O6	241.5(2)	O11	244.2(2)	O16	246.5(3)
O2	247.2(3)	O7	236.1(3)	O12	243.6(3)	O17	241.2(3)
O3	242.4(3)	O8	247.0(3)	O13	247.2(3)	O18	245.2(3)
O4	242.8(3)	O9	241.2(3)	O14	241.2(3)	O19	238.6(3)
O5	240.7(3)	O10	246.7(3)	O15	244.4(3)	O20	237.5(3)

In allen vier Einheiten liegen jeweils zwei Sauerstoffatome unterhalb der durch die fünf Sauerstoffatome gelegten Ebene und drei befinden sich oberhalb dieser Ebene. Das Natrium-Kation ist um ca. 94.0 pm aus dieser Ebene herausgeschoben. Wenn man Verbindung **20** mit der ähnlich aufgebauten Verbindung Natriumpyrrolid—15-Krone-5 vergleicht, stellt man fest, dass der Na-N-Abstand in Verbindung **20** um ca. 4 pm länger ist. ^[8] Dieser Befund kann auf das Vorhandensein der sterisch anspruchsvollen Methylsubstituenten zurückgeführt werden. Die Bindungslängen sind im Tetramethylpyrrolid um 1 bis 2 pm länger als im Pyrrolid.

3.5 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**21**)

Einkristalle der Verbindung Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**21**) wurden durch Umkristallisieren des Produktes aus einer gesättigten, heißen Lösung von DME nach einigen Stunden erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.34 * 0.24 * 0.12 mm verwendet.

Verbindung **21** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6-Einheit. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in der Abbildung 39 dargestellt.

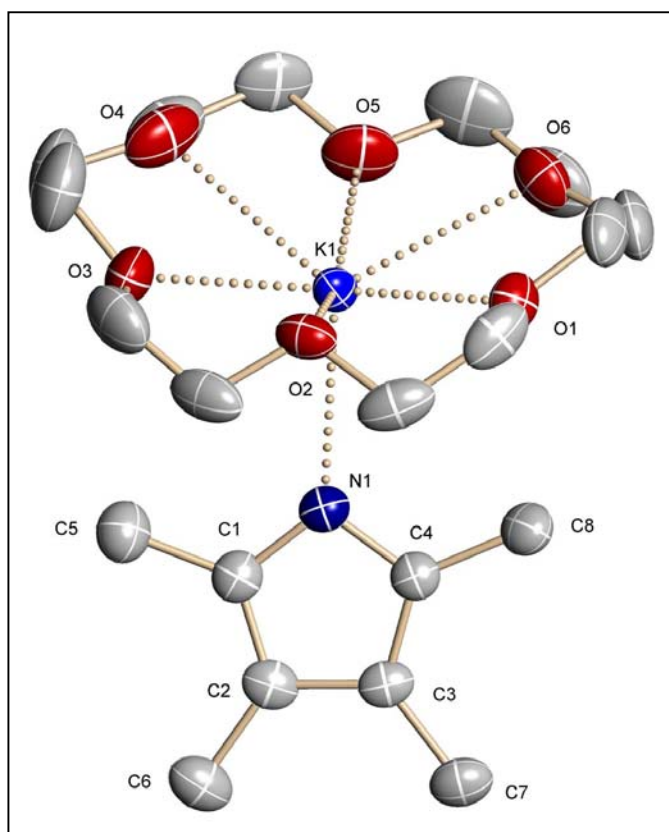


Abb. 39: Struktur von **21**

Die Verbindung liegt im festen Zustand monomer vor, wobei das zentrale Kalium-Ion von den sechs Sauerstoffatomen des 18-Krone-6-Liganden komplexiert wird.

Die Kalium-Sauerstoff-Abstände variieren zwischen 280.5(2) pm und 294.7(3) pm. Dabei befinden sie sich alternierend zwischen 0.9(2) pm und 38.8(2) pm oberhalb und

B. Ergebnisse und Diskussion

unterhalb der besten Ebene des Kronenethers. Das Kalium-Kation ist 81.4(1) pm unterhalb dieser Ebene.

Der Vergleich mit bereits bekannten Kalium—18-Krone-6-Verbindungen ^[52] bringt die Erkenntnis, dass die Bindungslängen dieser Verbindungen sehr große Schwankungen aufweisen. Die Bindungslängen von Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 liegen innerhalb des literaturbekannten Bereichs.

Des Weiteren koordiniert das Tetramethylpyrrolid über eine $\sigma(\text{N})$ -Bindung an das Kaliumatom. Der Stickstoff-Metall-Abstand beträgt 273.5(3) pm. Das Tetramethylpyrrolid-Anion ist um 71.2(1)° zur besten Ebene des 18-Krone-6-Liganden abgewinkelt. Die sehr ähnlich aufgebaute Verbindung Kaliumpyrrolid—18-Krone-6 weist einen Stickstoff-Metall-Abstand von 271.2(3) pm und mit 80.8° eine größere Abwinkelung auf. ^[8] Der Abstand des Kations von der besten Ebene des Kronenetherliganden beträgt hier 71.3 pm. Somit haben die vier Methylreste am Tetramethylpyrrolid keinen Einfluss auf die Koordinationsart, sondern bewirken nur eine minimale Verlängerung der Bindungslänge des Kalium-Kations zum Anion und, dass das Kation weiter aus der Ebene des Neutralliganden heraus geschoben wird.

Vergleicht man den Komplex Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 mit dem rein carbocyclischen Liganden in KCp^* —18-Krone-6—THF (1/1/0.5), so unterscheiden sich beide in ihrer Koordinationsweise zwischen dem Kalium-Kation und dem entsprechenden Fünfring. ^[53] Während in Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 eine $\sigma(\text{N})$ -Wechselwirkung vorliegt, findet man eine symmetrische η^5 -Koordination zum Pentamethylcyclopentadienid-Anion. Diese Tatsache ist auch zu erwarten, da im Pentamethylcyclopentadienid-Anion eine gleichmäßige Ladungsverteilung über den ganzen Ring vorliegt, während im Pyrrolid-Anion das N-Atom die höchste Elektronendichte aufweist.

Die Bindungslängen und -winkel des Tetramethylpyrrolids in Verbindung **21** stimmen mit den Werten, die für das Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (**20**) gefunden worden sind, überein.

3.6 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**22**)

Einkristalle der Verbindung Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**22**) wurden durch Überschichten einer gesättigten Lösung des Produktes in THF mit *n*-Hexan nach einen Tag bei RT erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.48 * 0.31 * 0.19 mm verwendet.

Verbindung **22** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5-Einheit.

Die asymmetrische Einheit und eine Darstellung der dimeren Struktur der Verbindung sind in Abb. 40 und 41 gezeigt.

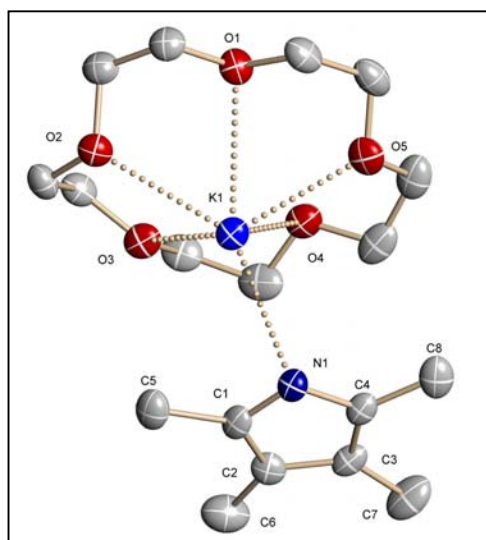


Abb. 40: Asymmetrische Einheit von **22**

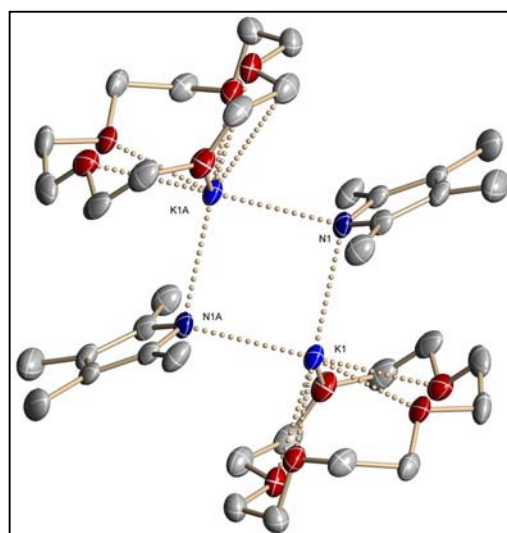


Abb. 41: Dimere Einheit von **22**

Die Verbindung liegt im festen Zustand als Dimer vor, wobei das Kaliumion von den fünf Sauerstoffatomen des 15-Krone-5-Liganden komplexiert wird. Wie häufig bei Kalium-15-Krone-5-Komplexen variieren die Kalium-Sauerstoff-Abstände zwischen 271.5(3) pm und 301.8(3) pm und das Kalium-Kation befindet sich 163.9(1) pm unterhalb der besten Ebene der Sauerstoffatome. Der planare Tetramethylpyrrolid-Ligand liegt mit einem Winkel von 176.8° fast parallel zum Neutralliganden, und koordiniert über das Stickstoffatom $\mu^2-\eta^1$ sowohl an das Kalium-Kation der asymmetrischen Einheit, als auch an das Kalium-Kation der nächsten Einheit. Somit dient jedes Anion jeweils als verbrückender Ligand zwischen zwei Kationen und bildet mit den Kaliumionen einen

B. Ergebnisse und Diskussion

ebenen K_2N_2 -Ring. Der Stickstoff-Kalium-Abstand beträgt K1-N1: 282.9(3) pm bzw. K1-N1a: 279.9(3) pm. Erwähnenswert bei dieser Struktur ist, dass die K_2N_2 -Ringbildung nicht wie bei aromatischen Alkalimetallamiden üblich über eine $\sigma(N)$ -Bindung und eine dazu senkrechte $\pi(C-N-C)$ -Bindung stattfindet.

Obwohl die Kombination der σ und π -Bindung bei der Ausbildung des M_2N_2 -Rings am günstigsten ist (siehe Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**24**)), wird in Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**22**) die in Abb. 42 unten dargestellte Koordination bevorzugt. In der Verbindung **22** ragt das Kalium-Kation tiefer in die Kronenether-Ebene hinein, so dass die klassische Anordnung aus sterischen Gründen energetisch ungünstiger wird. Die stärkere Solvataion und damit auch stärkere Absättigung des Metalls bewirken eine Stabilisierung.

Hier sind die K-N-Abstände mit einer Differenz von 3 pm fast gleich lang, wohingegen in der Verbindung **24**, mit der klassischen Verbrückung, die π -Bindung 9.4 pm länger als die σ -Bindung ist. Der ebene Tetramethylpyrrolid-Ring liegt in Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**22**) mit einer Abweichung von 7° auf der Winkelhalbierenden von M-N-M. Der Grund für die Dimer-Bildung kann wie folgt erklärt werden: Der Ionenradius des Kalium-Ions ist zu groß, um in den Hohlraum des Kronenethers zu passen, so dass der Kronenetherligand wie eine „Krone“ oberhalb des Kations sitzt. Um die Koordinationssphäre des Kalium-Kations abzusättigen wird das Kation von zwei Anionen gleichzeitig koordiniert. In Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**21**), mit dem größeren Durchmesser des Neutralliganden, kann das Kation tiefer in die Kronenebene hinein reichen, so dass eine η^1 -Koordination möglich ist. Durch die Koordination des zusätzlichen Sauerstoffatoms reicht eine einfache η^1 -Koordination der Länge 273.5(3) pm, um die Koordinationssphäre des Kations abzusättigen. Die Lage des Anions zur Krone in der Verbindung **21** ist fast senkrecht, wogegen sie bei der Verbindung **22** parallel ist.

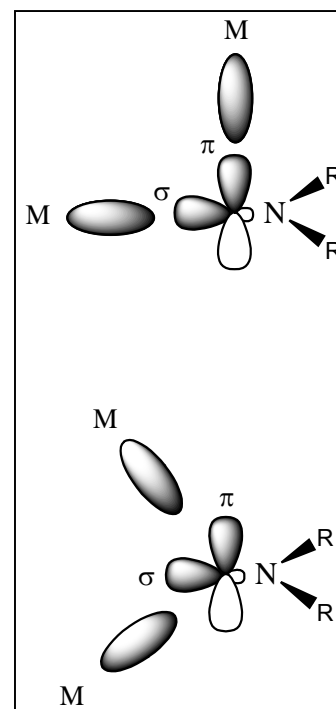


Abb. 42: oben: Klassische Koordination;
unten: Koordination in **22**

3.7 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**23**)

Einkristalle der Verbindung Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**23**) wurden durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan nach einen Tagen bei RT erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.46 * 0.24 * 0.14 mm verwendet. Verbindung **23** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6-Einheit. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in der Abbildung 43 dargestellt.

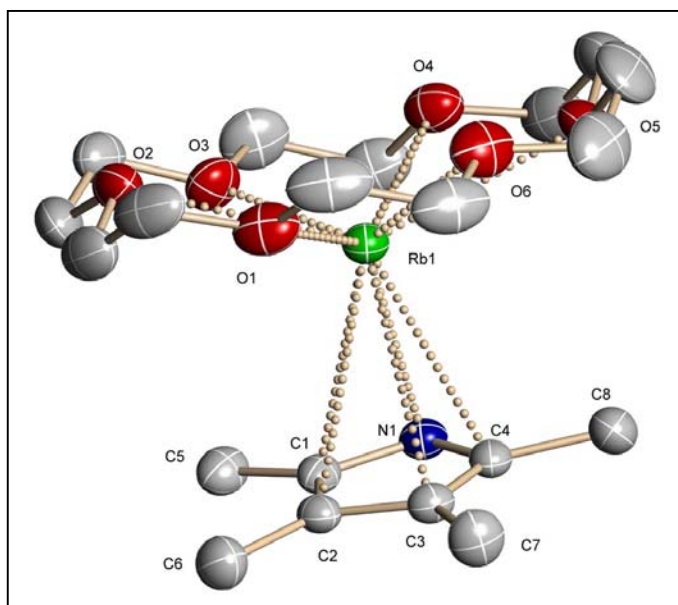


Abb. 43: Struktur von Verbindung **23**

Die Verbindung liegt im festen Zustand monomer vor, wobei das zentrale Rubidium-Ion von den sechs Sauerstoffatomen des 18-Krone-6-Liganden komplexiert wird. Die Abstände der einzelnen Sauerstoffatome zum Rubidium-Kation variieren zwischen 284.4(1) pm und 307.2(1) pm und der Abstand der besten Ebene des Kronenethers zum Rubidium-Kation beträgt 98.10(6) pm. Somit stimmen diese Abstände mit Literaturwerten überein. [17, 18] Beim Anion handelt es sich um ein face-on-koordiniertes Tetramethylpyrrolid-Anion. Die Bindungslängen des Anions zum Rubidiumkation liegen zwischen 306.4(2) pm und 328.1(2) pm. Aufgrund der höheren Elektronendichte am Stickstoffatom sind erwartungsgemäß die Bindungsabstände vom Stickstoffatom und von den direkt benachbarten Kohlenstoffatomen kürzer als die der weiter entfernten Kohlenstoffatome. Allerdings ist die Bindungslängendifferenz von 21.7 pm so gering, dass man die Koordination noch als unsymmetrisch η^5 einordnen kann. Der Abstand des Rubidium-Kations zur besten Ebene des Tetramethylpyrrolid-Liganden beträgt 291.7(1) pm. Die beiden Liganden 18-Krone-6 und das Tetramethylpyrrolid sind nicht genau parallel zueinander angeordnet, sondern bilden eine Abwinkelung von 167.8°. Diese Abwinkelung wurde ebenfalls bei der Verbindung

B. Ergebnisse und Diskussion

Rubidiumpyrrolid—18-Krone-6 beobachtet (155.6°)^[8] und ist vermutlich auf das Vorhandensein einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem N-Atom des Tetramethylpyrrolid-Anions und einem Wasserstoffatom des Kronenethers (N1—H16A-Abstand 273.9 pm) zurückzuführen (Abb. 44). Beim Vergleich von Rubidiumpyrrolid—18-Krone-6 und Verbindung **23** stellt man fest, dass die beiden Verbindungen bis auf einen Punkt identisch gebaut sind. In Rubidiumpyrrolid—18-Krone-6 wird das Pyrrolid-Anion über eine η^3 -Koordination an das Kation gebunden, wogegen es sich bei **23** um eine unsymmetrische η^5 -Koordination handelt. Der Vergleich

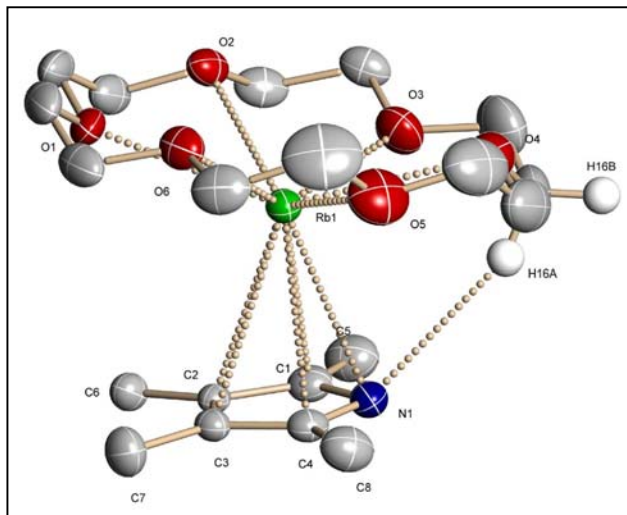


Abb. 44: Wasserstoffbrückenbindung N1-H16a

zu der rein carbocyclischen Verbindung Rubidiumpentamethylcyclopentadienid—18-Krone-6—THF(1/1/0.5)^[53] ergibt, dass nur die Art der Bindung des Metallkations zum anionischen Rest unterschiedlich ist. Es handelt sich bei Rubidiumpentamethylcyclopentadienid—18-Krone-6—THF(1/1/0.5) um eine symmetrische η^5 -Koordination und bei Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**23**) um eine unsymmetrische η^5 -Koordination mit einer Bindungslängendifferenz zwischen den kürzesten Rb1-N1 und den längsten Rb1-C2 von 22 pm. Dieser Abstand beträgt bei Rubidiumpyrrolid—18-Krone-6 43 pm und bei Rubidiumpentamethylcyclopentadienid—18-Krone-6—THF(1/1/0.5) 14 pm. Dieser Befund ist auch zu erwarten, da im Cyclopentadienid-Anion eine gleichmäßige Ladungsverteilung über den ganzen Ring vorliegt, entsprechend wird auch eine η^5 -Bindung gebildet. Dagegen hat im Pyrrolid-Anion bzw. Tetramethylpyrrolid-Anion das N-Atom die höchste Elektronendichte und den kleinsten Atomradius, was eine Verkürzung der Stickstoff-Metall-Bindung zur Folge hat und sogar zu einer Haptizitätsänderung führen kann.

3.8 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**24**)

Einkristalle der Verbindung Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**24**) wurden durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan nach einigen Tagen bei RT erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.30 * 0.25 * 0.20 mm verwendet.

Die dimere Verbindung **24** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5-Einheit. Das dimere Molekül der Verbindung ist in der Abbildung 45 dargestellt.

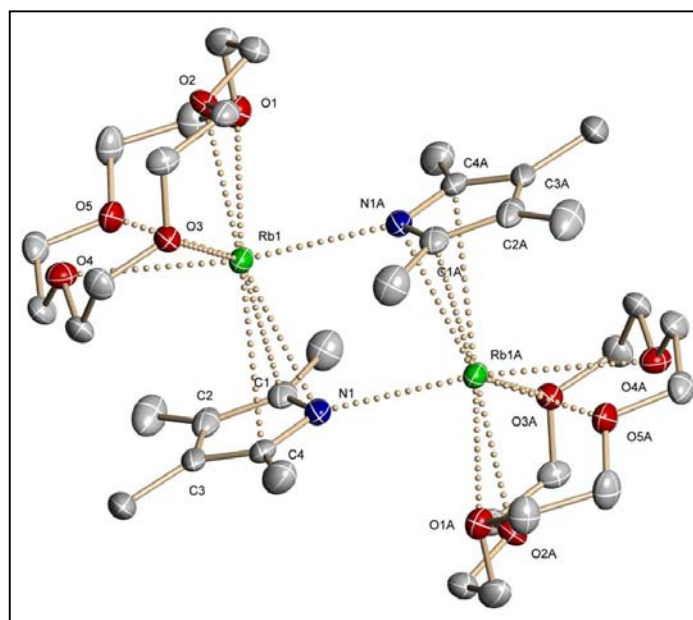


Abb. 45: Dimere Einheit von **24**

In dieser Verbindung wird das Rubidium-Kation durch die fünf Sauerstoffatome des Kronenetherliganden koordiniert. Da der Durchmesser des Rubidium-Kations deutlich zu groß ist um in der besten Ebene der Sauerstoffatome des Neutralliganden zu liegen, ist es um 190.9(1) pm aus dieser Ebene herausgeschoben. Die Metall-Sauerstoff-Bindungslängen sind in der Tabelle 20 aufgelistet. Zum Vergleich werden die Sauerstoff-Metall-Bindungslängen der Verbindungen Rubidium-carbazolid—15-Krone-5 (**31**) aufgelistet, bei der die Bindungslängen geringfügig kleiner sind.

B. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 20: Abstände (pm) des Zentralkations zu den Sauerstoffatomen des Neutralliganden

Rb-O-Bindung	24	31
Rb-O1	299.7(2)	294.8(2)
Rb-O2	301.7(2)	294.5(2)
Rb-O3	301.9(2)	300.9(2)
Rb-O4	317.1(2)	294.3(2)
Rb-O5	297.3(2)	288.3(2)
Rb-O-Ebene	190.9(1)	178.2(1)

Die Koordinationssphäre des Kations wird dadurch abgesättigt, dass jedes Tetramethylpyrrolid-Anion sowohl η^3 an dem Rubidium-Kation der zugehörigen Einheit als auch η^1 an das Rubidium-Kation der nächsten asymmetrischen Einheit koordiniert und damit als verbrückender Ligand vorliegt. Somit wird im Gegensatz zu der Verbindung Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**22**) der typische N_2M_2 -Ring für die Überbrückung ausgebildet, der auch bei vergleichbaren Amiden beobachtet werden kann.

Die η^3 -Bindung erfolgt mit den π -Orbitalen des Anions über die Stickstoffatome und die direkt benachbarten Kohlenstoffatome, mit einem Stickstoff-Rubidium-Abstand von 303.4(2) pm. Die Kohlenstoffatome weisen erwartungsgemäß einen längeren Abstand von 316.1(3) pm und 330.2(3) pm auf. Bei der η^1 -Bindung an das Rubidium-Kation der nächsten asymmetrischen Einheit beträgt der Stickstoff-Rubidium-Abstand 294.0(2) pm und somit deutlich kürzer als die η^3 -Bindung. Für diese $\sigma(N)$ -Bindung wird das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom benutzt. Die Ebene des planaren Tetramethylpyrrolid-Anions und die des neutralen Kronenether-Liganden haben eine Abwinkelung von 150.5° zueinander.

3.9 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5—THF (1/2/1) (**25a**)

Einkristalle der Verbindung Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5—THF (1/2/1) (**25a**) wurden durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung von Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (**25**) mit *n*-Hexan nach einigen Tagen bei -20°C erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe $0.72 * 0.12 * 0.05$ mm verwendet.

Die Verbindung (**25a**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur der Verbindung ist in der Abbildung 46 dargestellt, wobei auf die Abbildung des freien Solvens-THF-Moleküls verzichtet wurde.

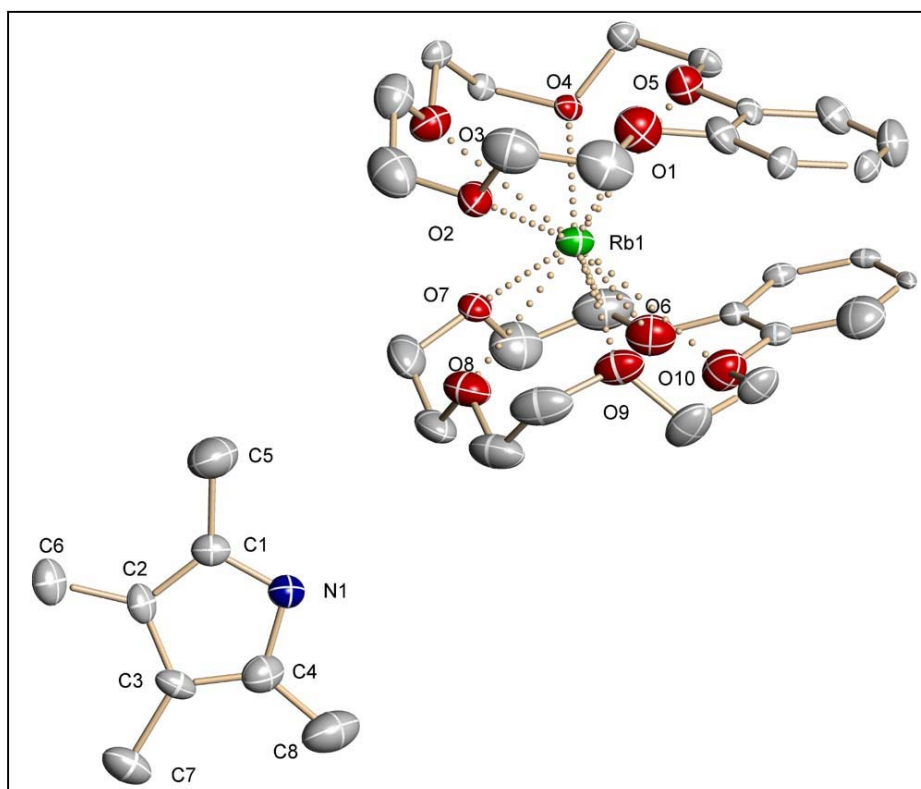


Abb. 46: Struktur von **25a**. Das THF-Molekül ist nicht gezeichnet.

Die Verbindung kristallisiert salzartig mit einem $[\text{Rb}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]^+$ Sandwich-Kation und einem freien Anion. Das zentrale Rubidium-Kation wird oberhalb und unterhalb seiner äquatorialen Ebene von zwei Benzo-15-Krone-5-Liganden sandwichartig komplexiert. Die Rb-O-Abstände reichen von 288.6(3)-309.4(3) pm. Der Abstand

B. Ergebnisse und Diskussion

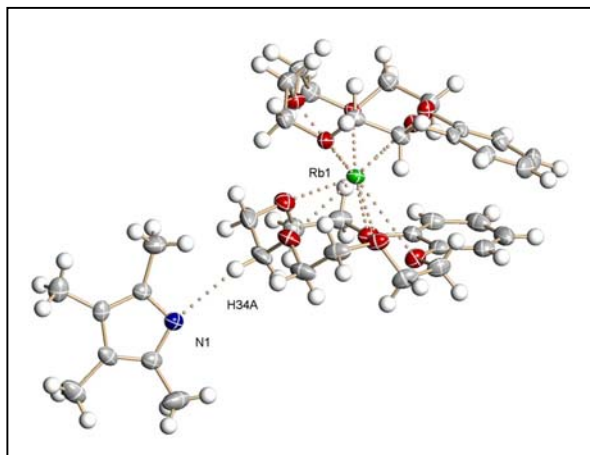


Abb. 47: Wasserstoffbrückenbindung in **25a**

Tetramethylpyrrolid-Anion enthält. Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5—THF (1/2/1) (**25a**) stellt das erste literaturbekannte Beispiel einer Verbindung dar, dessen Tetramethylpyrrolid-Anion an kein Metallzentrum koordiniert ist. Die einzige Wechselwirkung, die auftritt, ist eine Wasserstoffbrückenbindung der Länge 256.5 pm zwischen dem Stickstoffatom N1 und dem Wasserstoffatom H34A des Benzo-15-Krone-5-Liganden (Abb. 47).

In den Abbildungen 48 und 49 sind die Bindungslängen und -winkel des nackten Tetramethylpyrrolid-Anions dargestellt. Die größte Bindungslänge liegt zwischen dem C2- und C3-Atom. Aufgrund des größeren Raumbedarfs des "freien Elektronenpaares" am N-Atom ergibt sich hier mit 104.2° der kleinste Winkel. Der größte Winkel des Tetramethylpyrrolid-Anions liegt mit 112.4° am C1-Atom. Es zeigt sich kaum ein Unterschied zu den $\sigma(\text{N})$ -gebundenen Anionen in Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (**20**). Hier sind lediglich die Winkel (C8C4N1) bzw. (C5C1N1) minimal größer, da die ortho-ständigen Methylreste durch die Koordination der $(\text{Na-Krone})^+$ -Einheit abgestoßen werden.

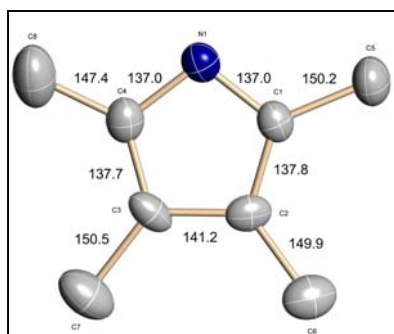


Abb. 48: Bindungslängen (pm) im Tetramethylpyrrolid-Anion

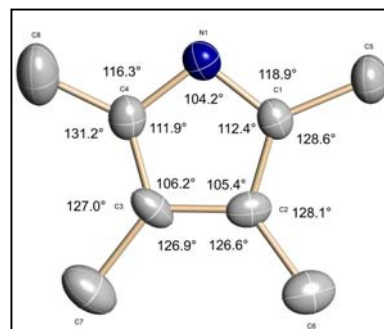


Abb. 49: Bindungswinkel ($^\circ$) im Tetramethylpyrrolid-Anion

3.10 Röntgenstrukturanalyse von Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5) (**26**)

Einkristalle der polymeren Verbindung Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5) (**26**) wurden durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan nach einen Tagen bei RT erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.29 * 0.24 * 0.22 mm verwendet. Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5) (**26**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5)-Einheit. In der Abbildung 50 ist die asymmetrische Einheit der Verbindung dargestellt. Die Verbindung bildet im festen Zustand polymere Ketten aus, die parallel zueinander angeordnet sind (Abb. 51). Die Caesium-Kationen bilden eine Zickzack-Kette entlang der kristallographischen *a*-Achse.

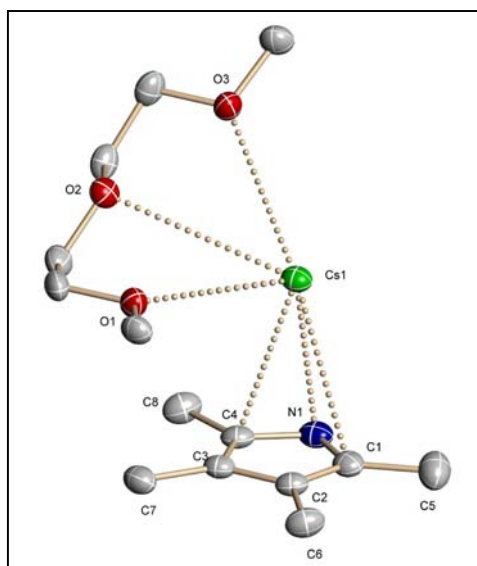


Abb. 50: Asymmetrische Einheit von **26**

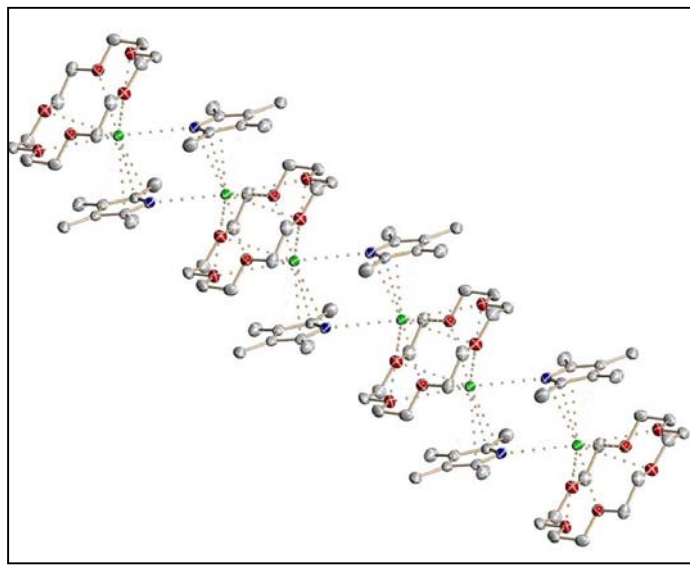


Abb. 51: Polymere Kette von der Verbindung **26**

In dieser Verbindung koordiniert der 18-Krone-6-Ligand über alle sechs Sauerstoffatome einmal oberhalb seiner Ebene an einem Caesiumkation und einmal unterhalb an einem zweiten Kation. Die Abstände der einzelnen Sauerstoffatome zum Caesium-Kation in dieser $\mu^2-\eta^6$ -Koordination variieren zwischen 327.5(2) pm und 362.9(1) pm und der Abstand der besten Ebene des Kronenethers zum Kation beträgt 208.2(1) pm. In der Tabelle 21 sind die Cs-O-Abstände in der Verbindung **26** und

B. Ergebnisse und Diskussion

Caesiumcarbazolid—18-Krone-6 (**32**), die keine verbrückende Krone hat, zum Vergleich aufgelistet. Durch die Verbrückung des Kronenethers in Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5) (**26**) findet man erwartungsgemäß eine Verlängerung der Cs-O-Abstände.

Tab. 21: Abstand (pm) des Zentralkations zu den Sauerstoffatomen des Neutralliganden

Atom	26	32
O1	345.9(1)	342.5(4)
O2	362.9(1)	314.8(4)
O3	334.7(2)	318.5(4)
O4	347.6(1)	309.7(4)
O5	327.5(1)	317.3(4)
O6	353.6(2)	313.6(4)
Ebene	208.2(1)	154.1(2)

Die Verbrückung des Kationenkomplexes $[\text{Cs}_2\text{-18-Krone-6}]^{2+}$ erfolgt über zwei Tetramethylpyrrolid-Anionen. Dabei koordiniert jedes Tetramethylpyrrolid-Anion sowohl η^3 mit einer $\pi(\text{C-N-C})$ -Bindung an das Caesium-Kation der selben Einheit als auch η^1 mit einer $\sigma(\text{N})$ -Bindung an das Kation der nächsten asymmetrischen Einheit. Es wird ein bei ähnlichen Verbindungen häufig beobachteter N_2M_2 -Ring ausgebildet (siehe Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**24**)). Die Abstände des Caesiumkations zum Tetramethylpyrrolid-Anion sind in der Tabelle 22 aufgelistet. Die η^3 -Koordination erfolgt wie erwartet über das Stickstoffatom und die zwei direkt benachbarten Kohlenstoffatome. Erstaunlicherweise ist die η^1 -Bindung des Stickstoffatoms zum Caesium-Kation der nächsten asymmetrischen Einheit mit 318.8 pm minimal länger als die Cs-N-Bindung bei der η^3 -Koordination (316.7 pm).

Tab. 22: Abstand (pm) Caesium-Tetramethylpyrrolid

Atom	Abstand
N1	316.7(2)
C1	334.8(2)
C2	356.5(2)
C3	350.6(2)
C4	324.7(2)
N1a	318.8(2)

4. Synthese, Eigenschaften und Struktur von Alkalimetallcarbazoliden und deren Kronenether-Komplexen

4.1 Einleitung

Im folgenden Kapitel wird die Synthese und Struktur der Alkalimetallcarbazolide und einige Basenaddukte der Alkalimetallcarbazolide beschrieben. Carbazol ist im Steinkohlen-Hochtemperaturteer enthalten und fällt bei der Anthracengewinnung aus Teer als Nebenprodukt an. Dies demonstriert die bemerkenswerte Stabilität des anellierten Heterens. Es gibt viele Darstellungsmethoden für die Carbazolherstellung, aber die technischen Synthesen haben keine Bedeutung, da die natürlichen Vorkommen aus Teer den Bedarf decken. Carbazole haben als Dibenzopyrrole ähnliche Eigenschaften wie Pyrrole, so z.B. die N-H-Acidität.

Carbazol ist eine schwache Säure (pK_a 19.9 [in Dimethylsulfoxid]) und hat ähnlich wie Indol (pK_a 20.9) und Pyrrol (pK_a 23.1) eine zur Salzbildung geeignete NH-Gruppe. ^[54] Das Carbazolid-Anion ist verwandt mit dem Pyrrolid- und dem Indolid-Anion (Abb. 52). Wie Pyrrolid und Indolid ist auch Carbazolid fähig, über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom eine dative N-Metall- σ -Bindung zu bilden. Daneben ist aber auch eine Metall-Koordination über das π -Elektronensystem des Carbazolids möglich, oder es können freie, unkoordinierte Carbazolid-Anionen in Alkalimetallsalzen auftreten.

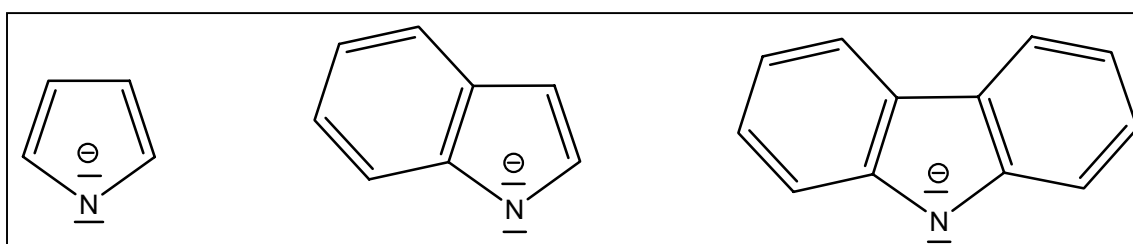


Abb. 52: Pyrrolid-Anion (links), Indolid-Anion (Mitte) und Carbazolid-Anion (rechts)

Die Strukturen von unsolvatisierten Alkalimetallcarbazoliden waren bisher völlig unbekannt. Wie bei anderen Alkalimetall-amiden sind polymere Aggregate zu erwarten, die sich nur von koordinierenden Lösungsmitteln (z.B. Ether und Amine) zu löslichen niedermolekularen Solvat-Komplexen abbauen lassen. Bisher wurde über die Struktur von zwölf solvatisierten Alkalimetallcarbazolid-Komplexen berichtet. Lithium-

B. Ergebnisse und Diskussion

carbazolid-bis(thf) ^[55], Natriumcarbazolid(triglyme) ^[56], Natriumcarbazolid(diglyme) ^[56], Natriumcarbazolid-1.5(glyme) ^[56], Kaliumcarbazolid(pmdta) ^[57] und Caesiumcarbazolid(pmdta) ^[57] sind dimer aufgebaut und haben einen zentralen M₂N₂-Vierring. Jedes Metallatom M wechselwirkt gleichzeitig mit dem freien Elektronenpaar am N-Atom des einen Rings und mit dem π-Orbital am Stickstoffatom des anderen Rings (optimale Ausnutzung der Elektronendichte des delokalisierten π-Systems und des freien N-Elektronenpaares). Die Komplexe Natriumcarbazolid-bis(hmpta) ^[58], Natriumcarbazolid(15-Krone-5) ^[56] und Natriumcarbazolid(tetraglyme) ^[56] sind monomer mit einer dativen Stickstoff-Metall-σ-Bindung. Salzartig aufgebaut sind schließlich die Verbindungen [Li(thf)₂(t-BuOH)₂]⁺[C₁₂H₈N] ^[59], [Na(2.2.1-Kryptand)]⁺[Na(C₁₂H₈N)₂(thf)₂] ^[60] und [Na(2.2.1-Kryptand)]⁺₂[Na(C₁₂H₈N)₃]₂ ^[60].

4.2 Synthese von Alkalimetallcarbazoliden und deren Kronenether-Komplexen

In dieser Arbeit werden erstmalig die Strukturen des solvatfreien K-, Rb und Cs-Carbazolids und von den Kronenether-Komplexen des Kalium-, Rubidium- und Caesiumcarbazolids aufgeklärt. Durch Metallierung (z.B. mit Butyllithium ^[55], metallischem Natrium ^[56], Kaliumhydrid ^[57] oder Alkalimetall-*tert*-butoxid ^[57, 59]) lassen sich leicht Lösungen der Alkalimetallsalze gewinnen. Auf diesem Wege konnten die Alkalimetallcarbazolide, M(C₁₂H₈N) (M = Li (**35**), Na (**36**), K (**37**), Rb (**38**), Cs (**39**)), durch Metallierung von Carbazol mit Butyllithium, Kaliumhydrid bzw. Na-, Rb- und Cs-hexamethyldisilazid in Tetrahydrofuran dargestellt werden. Die dargestellten Alkalimetallcarbazolide konnten alle isoliert und charakterisiert werden. Anhand der Pulverdiffraktometrie konnte die Festkörperstruktur von K-, Rb-, und Cs-Carbazolid (**37**, **38**, **39**) aufgeklärt werden. Die Struktur von Li- und Na-Carbazolid (**35**, **36**) konnte auf diese Weise nicht geklärt werden. Auf die Ergebnisse der durchgeführten Pulverdiffraktometrie wird in Kapitel 4.9 näher eingegangen. Zu Darstellung der Kronenether-Komplexe wurden die Lösungen der Alkalimetallcarbazolide in THF direkt mit 18-Krone-6 bzw. 15-Krone-5 umgesetzt, wobei die gebildeten Komplexe direkt aus der Lösung ausfielen. Die Reaktion von Kaliumcarbazolid und 15-Krone-5 lieferte

B. Ergebnisse und Diskussion

keinen definierten Komplex. In reiner, kristalliner Form konnten die folgenden farblosen Verbindungen isoliert werden: Lithiumcarbazolid—15-Krone-5 (**27**), Natriumcarbazolid—18-Krone-6 (**28**), Kaliumcarbazolid—18-Krone-6 (**29**), Rubidiumcarbazolid—18-Krone-6 (**30**), Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5 (**31**), Caesiumcarbazolid—18-Krone-6 (**32**) und Caesiumcarbazolid—15-Krone-5 (1/2) (**33**). Von den Komplexen Kaliumcarbazolid—18-Krone-6 (**29**), Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5 (**31**), Caesiumcarbazolid—18-Krone-6 (**32**) und Caesiumcarbazolid—15-Krone-5 (1/2) (**33**) konnte die Struktur röntgenographisch bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass die Struktur von Caesiumcarbazolid—15-Krone-5 (1/2) (**33**) stark fehlgeordnet war. Deshalb wurde eine analog zusammengesetzte Verbindung mit Benzo-15-Krone-5 synthetisiert, nämlich Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (**34**). Leider gelang es jedoch auch bei diesem Komplex nicht, brauchbare Einkristalle zu gewinnen. Aus der Mutterlauge bei der Synthese von Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (**34**) konnten aber einige größere Kristalle erhalten werden, die sich später bei der Röntgenstrukturanalyse als Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5—Carbazol (1/2/0.5) (**34a**) herausstellten. Eine gezielte Synthese von diesem Komplex gelang nicht, da sich aus THF-Lösung auch bei Anwesenheit von überschüssigem Carbazol immer nur die Verbindung Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (**34**) mit *n*-Hexan fällen ließ.

4.3 Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetallcarbazolide und der solvatfreien Alkalimetallcarbazolide

Alle Kronenether-Addukte der Alkalimetallcarbazolide sind farblose Substanzen, die in kaltem Tetrahydrofuran nur mäßig löslich sind und sich an der Luft rasch zersetzen. Die Resonanzen der Kronenether-Liganden 18-Krone-6 und 15-Krone-5 erscheinen in den Komplexen **29** - **32** im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett in einem engen Bereich von 3.32 bis 3.46 ppm. Da freie 18-Krone-6 und 15-Krone-5 jeweils ein Singulett bei 3.57 ppm aufweisen, wird eine leichte Hochfeldverschiebung des Kronenethersignals durch die Metall-Koordination beobachtet. Für den Bis(15-Krone-5)-Komplex **33** liegt die Kronenether-Protonenresonanz praktisch unverändert bei 3.61 ppm. Die literaturbekannten Hoch- aber auch Tieffeldverschiebungen für die Protonenresonanzen findet man beim Übergang vom neutralen Carbazol (zwei Triplet-ähnliche Signale bei 7.11 (H4) und 7.32 ppm (H5), zwei Dublett-ähnliche Signale bei 7.38 (H6) und 8.04 ppm (H3) [NH bei 10.26 ppm] in THF- d_8) zum Carbazolid-Anion. ^[55, 58] Hier beobachtet man zwei Triplett bei 6.70-6.81 (H4) und 7.03-7.10 ppm (H5) und zwei Dubletts bei 7.45-7.55 (H6) und 7.88-7.93 (H3) ppm. Für das nicht-kordinierte Carbazolid-Anion (synthetisiert in Form des Tetra-*n*-butylammonium-Salzes) wurden sehr ähnliche Resonanzen bei 6.63, 7.00, 7.31 und 7.84 ppm beobachtet. ^[61] In den ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet man die bekannte charakteristische Hochfeldverschiebung des *para*-Kohlenstoffatoms C(4) und die Tieffeldverschiebung des quartären C-Atoms C(1) beim Übergang vom Carbazol in sein Anion. ^[55, 58, 61] Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale wurde durch ^1H - ^{13}C -korrelierte NMR-Spektroskopie getroffen. Die solvatfreien Alkalimetallcarbazolide sind ebenfalls farblose Substanzen, die in Tetrahydrofuran gut löslich sind. Die Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte der Verbindungen liegen zwischen 190 - 299 °C. Die Protonenresonanzen der Verbindungen zeigen beim Übergang vom neutralen Carbazol zum Carbazolid-Anion die gleiche Tendenz wie bei den Kronenether-Addukten. Man beobachtet zwei Triplett bei 6.75-6.98 (H4) und 7.12-7.22 ppm (H5) und zwei Dubletts bei 7.43-7.55 (H6) und 7.92-7.98 (H3) ppm. Die genauen Daten der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und die IR-Daten sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

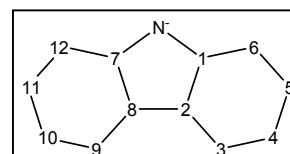


Abb. 53: Nummerierung des Anions

4.4 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumcarbazolid—18-Krone-6 (**29**)

Einkristalle der Verbindung Kaliumcarbazolid—18-Krone-6 (**29**) wurden durch Überschichten einer gesättigten Lösung des Produktes in THF mit *n*-Hexan erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.72 * 0.29 * 0.24 mm verwendet. Verbindung **29** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht, wie in Abbildung 54 dargestellt, aus eine Kaliumcarbazolid—18-Krone-6-Einheit.

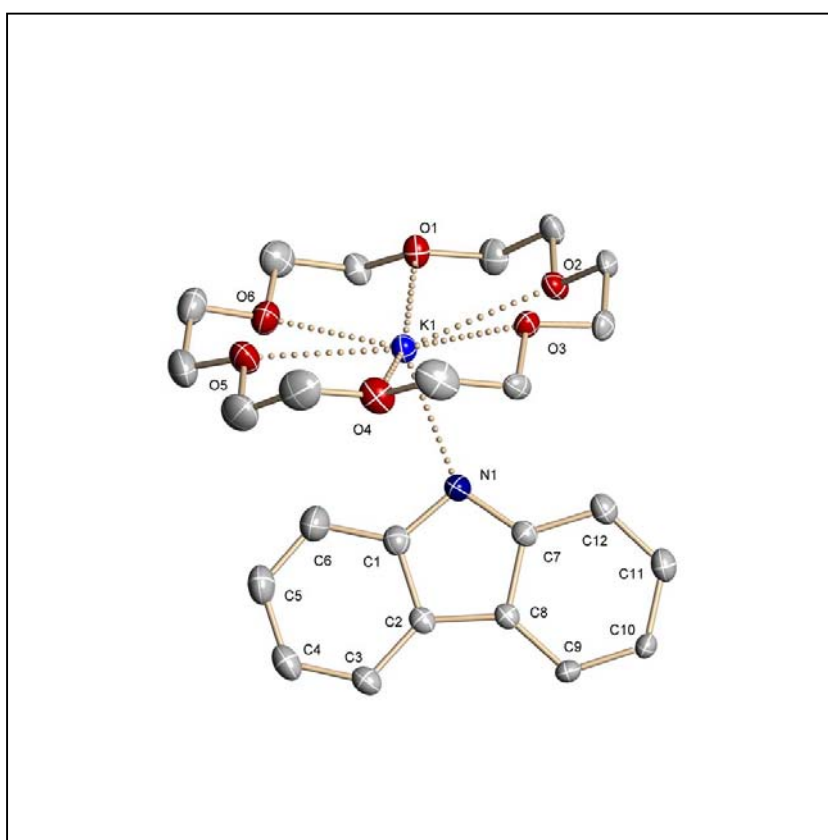


abb. 54: Struktur von Verbindung **29**

Kaliumcarbazolid—18-Krone-6 (**29**) liegt im festen Zustand als Monomer vor, wobei das zentrale Kalium-Ion oberhalb seiner äquatorialen Ebene von den sechs Sauerstoffatomen des 18-Krone-6-Liganden komplexiert wird. Der Kronenether liegt dabei in der üblichen Konformation vor, in der sich die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers alternierend etwa 18.1(1) pm bis 23.1(1) pm unter- und oberhalb der O₆-Ebene

B. Ergebnisse und Diskussion

befinden. Die K-O-Abstände variieren zwischen 277.1(1) pm und 291.2(1) pm. Der Abstand der besten Ebene der sechs Sauerstoffatome des Kronenethers zum Kalium-Kation (K-O₆-Ebenen-Abstand) beträgt 50.1(1) pm und ist damit wesentlich kleiner als bei den vergleichbaren komplexen Kaliumpyrrolid—18-Krone-6 und Kaliumpyrazolid—18-Krone-6, hier liegen die Abstände bei 71.3(1) pm und 83.3(1) pm und somit befindet sich das Kation tiefer in der Ebene des Kronenetherliganden. [17] Das Carbazolid-Anion ist η^1 über das Stickstoffatom mit 277.4(2) pm an das Kalium-Kation koordiniert, wobei das Anion zum Kronenetherligand gewinkelt ist. Die besten Ebenen zwischen den beiden Liganden schneiden sich in einem Winkel von 61.45(2)°. Durch diese Abwinkelung wird erreicht, dass die einzelnen Einheiten besser in einander geschoben werden und somit eine höhere Packungsdichte erfolgen kann. Außerdem kann sich dadurch eine Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen dem H-Atom am Carbazolid-C-Atom C(6) und dem O-Atom O(6) der Krone ausbilden [H(6)...O(6) 267 pm].

Kaliumpyrrolid—18-Krone-6 ist ähnlich aufgebaut wie der hier beschriebene Carbazolid-Komplex. Im Kalium-Pyrrolid-Komplex sind allerdings die K-O-Abstände um 4 pm länger, dafür aber ist die K-N-Bindung um 6 pm kürzer. Hier stehen die Krone und das Pyrrolid-Anion annähernd senkrecht (80.8°) zu einander. Interessant sind die Veränderungen der Bindungslängen und -winkel beim Übergang vom neutralen Carbazol [62] zum koordinierten Carbazolid-Anion. So beobachtet man für die N-C-Bindungen eine Verkürzung von 138.7 pm (Carbazol) auf 136.8 pm (**29**), ebenso eine Verkürzung der Bindung, die die beiden Benzo-Ringe verknüpft (C2-C8 von 145.1 auf 143.1 pm). Eine Verlängerung findet man für C1-C2 im Fünfring (von 140.1 auf 143.0 pm).

Insgesamt wird somit eine Angleichung der C-C-Bindungslängen im Fünfring beobachtet, also eine Zunahme seines aromatischen Charakters. Die C-N-Bindung ist wegen des im Vergleich zum C-Atom kleineren N-Atoms naturgemäß kürzer. Die Bindungslängen der Benzo-Ringe ändern sich nur geringfügig beim Übergang vom neutralen Carbazol zum Carbazolid-Anion (Tab. 23 und 24). Bei den Winkeln ändert sich insbesondere der C-N-C-Wert (108.7° im Carbazol, 104.2° im Carbazolid-Anion). Dieser Winkel wird also beim Übergang ins Anion kleiner, der Winkel N-C-C wird entsprechend größer (109.0° im Carbazol, 113.2° im Anion).

B. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 23: Bindungslängen (pm) für das neutrale Carbazol^[62] und für das Carbazolid-Anion im Kalium-Komplex **29** (über chemisch äquivalente Bindungen gemittelt)

Atome	N1-C1	C1-C2	C2-C8	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C1
Carbazol	138.7(3)	140.1(3)	145.1(3)	138.8(3)	137.9(3)	139.4(3)	137.3(3)	139.3(3)
Carbazolid-Anion	136.8(2)	143.0(3)	143.1(3)	139.8(3)	138.4(3)	140.5(3)	138.4(3)	140.6(3)

Tab. 24: Winkel (°) für das neutrale Carbazol^[62] und für das Carbazolid-Anion im Kalium-Komplex **29** (über chemisch äquivalente Winkel gemittelt)

Atome	C1-N1-C7	N1-C1-C2	C1-C2-C8	C6-C1-C2	C1-C2-C3	C2-C3-C4
Carbazol	108.7(2)	109.0(2)	106.6(2)	122.3(2)	119.7(2)	118.4(2)
Carbazolid-Anion	104.2(2)	113.2(2)	104.7(2)	119.3(2)	120.4(2)	119.3(2)

Atome	C3-C4-C5	C4-C5-C6	C5-C6-C1	N1-C1-C6	C3-C2-C8
Carbazol	121.0(2)	122.0(2)	116.7(2)	128.7(2)	133.7(2)
Carbazolid-Anion	120.4(2)	121.5(2)	119.0(2)	127.5(2)	134.8(2)

Die deutliche Verkleinerung des Winkels am N-Atom beim Übergang ins Anion lässt sich leicht mit Hilfe des VSEPR-Modells erklären, das vorhersagt, dass ein freies Elektronenpaar am N-Atom, wie im Carbazolid-Anion, einen größeren Raumbedarf als die Elektronenwolke der N-H-Bindung im neutralen Carbazol hat. Bisher sind drei ähnlich gebaute Alkalimetall-Carbazolid-Komplexe in der Literatur beschrieben worden, nämlich die Molekülstruktur von Natriumcarbazolid-bis(hmpta)^[58], Natriumcarbazolid(15-Krone-5)^[56] und Natriumcarbazolid(tetraglyme)^[56], die alle eine dative Stickstoff-Metall- σ -Bindung haben.

4.5 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5 (**31**)

Einkristalle der Verbindung Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5 (**31**) wurden durch Umkristallisation aus einer Lösung in heißem THF nach drei Tagen bei -20 °C erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe $0.24 \times 0.19 \times 0.14\text{ mm}$ verwendet. Die Verbindung **31** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P-1$ mit zwei

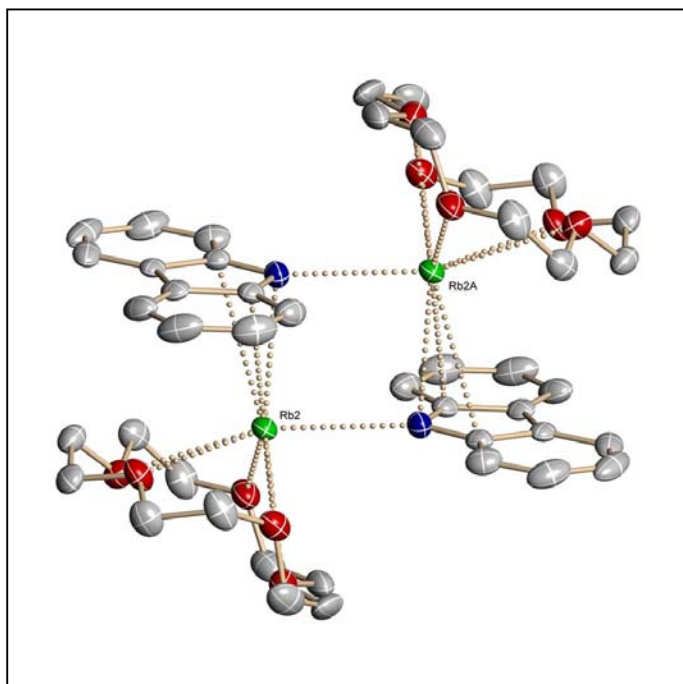


Abb. 55: Dimere Einheit von **31**

Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei symmetrie-unabhängigen Rubidium-carbazolid—15-Krone-5-Einheiten, die beide auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe liegen und damit strenge C_i -Symmetrie haben. In Abbildung 55 ist die dimere Einheit der Verbindung dargestellt. Die Verbindung ist ein zweikerniger Komplex, wobei das zentrale Rubidium-Kation von den Sauerstoffatomen des 15-Krone-5-Liganden

komplexiert wird. Die Abstände der einzelnen Sauerstoffatome zum Rubidium-Kation liegen zwischen $288.3(2)\text{ pm}$ und $300.9(2)\text{ pm}$. Der Abstand der besten Ebene des Kronenethers zum Rubidium-Kation beträgt in der einen Einheit $178.2(1)\text{ pm}$ und in der zweiten Einheit $182.0(1)\text{ pm}$. Der Ionenradius des Rubidium-Ions ist zu groß, um in den Hohlraum des Kronenethers zu passen, so dass der Kronenetherligand wie eine „Krone“ oberhalb des Metall-Ions sitzt.

Jedes Carbazolid-Anion ist sowohl η^3 an das eine Rubidium-Kation als auch η^1 an das Rubidium-Kation der nächsten asymmetrischen Einheit koordiniert und liegt damit als verbrückender Ligand vor.

Die η^3 -Bindung erfolgt über die Stickstoffatome der Carbazolid-Anionen und die direkt benachbarten Kohlenstoffatome, mit einem Stickstoff-Rubidium-Abstand von $310.8(2)\text{ pm}$ (Molekül 1) bzw. $306.8(2)\text{ pm}$ (Molekül 2). Die Kohlenstoffatome weisen

B. Ergebnisse und Diskussion

erwartungsgemäß einen längeren Abstand von 323.6(3) pm und 356.2(3) pm (Molekül 1) bzw. 330.3(3) pm und 341.7(3) pm (Molekül 2) auf.

Bei der η^1 -Bindung an das Rubidium-Kation der nächsten asymmetrischen Einheit beträgt der Stickstoff-Rubidium-Abstand 294.1(2) pm (Molekül 1) bzw. 298.2(2) pm (Molekül 2). Somit wird ein zentraler Rb_2N_2 -Ring, gebildet, der planar und fast quadratisch ist. Die Abstände der Ligandenebenen zum Metall-Ion und die Bindungslängen des Anions zum Rubidium-Kation sind in der Tabelle 25 aufgelistet.

Tab. 25: Ausgewählte Abstände (pm)

Atom	Abstand
Rubidium–Carbazolid-Anion-Ebene	307.3(1) (Molekül 1); 306.9(1) (Molekül 2)
Rubidium–15-Krone-5–Ebene	178.2(1) (Molekül 1); 182.0(1) (Molekül 2)
Rubidium–N- σ -Bindungen	294.1(2) (Molekül 1); 298.2(2) (Molekül 2)
Rubidium–N- π -Bindungen	310.8(2) (Molekül 1); 306.8(2) (Molekül 2)
Rubidium–C- π -Bindungen	323.6(3), 356.2(3) (Molekül 1); 330.3(3), 341.7(3) (Molekül 2)

In der Literatur sind sechs ähnlich aufgebaute Carbazolid-Komplexe bisher beschrieben worden: Lithiumcarbazolid-bis(thf) ^[55], Natriumcarbazolid(triglyme) ^[56], Natriumcarbazolid(diglyme) ^[56], Natriumcarbazolid-1.5(glyme) ^[56], Kaliumcarbazolid(pmdta) ^[57] und Caesiumcarbazolid(pmdta) ^[57]. Alle Verbindungen sind dimer aufgebaut und haben ebenfalls einen zentralen M_2N_2 -Vierring.

4.6 Röntgenstrukturanalyse von Caesiumcarbazolid—18-Krone-6 (**32**)

Einkristalle der Verbindung Caesiumcarbazolid—18-Krone-6 (**32**) wurden durch Umkristallisation aus einer gesättigten, heißen Toluol-Lösung erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.24 * 0.19 * 0.07 mm verwendet.

Verbindung **32** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit der dimeren Verbindung besteht aus einer Caesiumcarbazolid—18-Krone-6-Einheit.

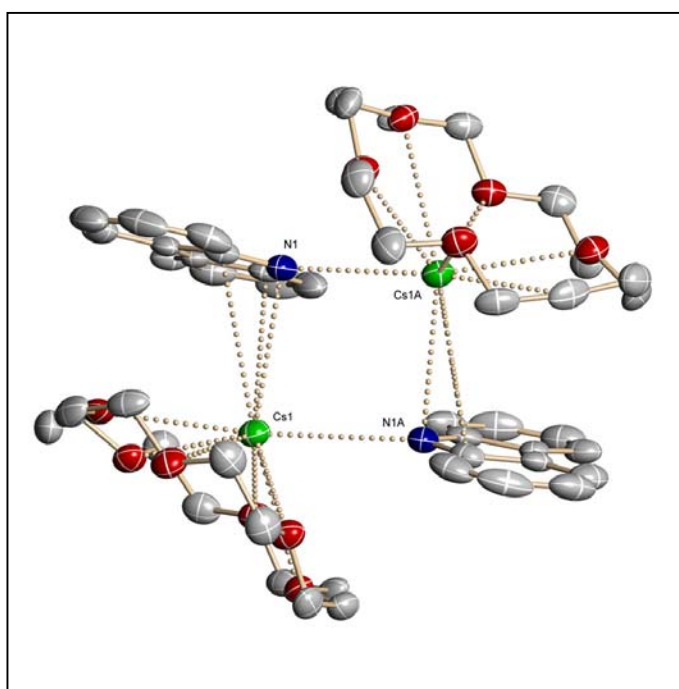


Abb. 56: Struktur von **32**

Die Verbindung ist wie das Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5 (**31**) ein zweikerniger Komplex, wobei das zentrale Caesium-Kation unsymmetrisch η^6 -artig von den Sauerstoffatomen des 18-Krone-6-Liganden komplexiert wird (Abb. 56). Fünf Sauerstoffatome haben einen Abstand zwischen 309.7(4) und 318.5(4) pm zum Cs-Kation, das sechste O-Atom ist deutlich weiter entfernt (342.5(4) pm). Der Abstand der besten Ebene des Kronenethers zum Caesium-Kation beträgt 154.1(2) pm. Jedes Carbazolid-Anion ist sowohl η^3 an das eine Caesium-Kation als auch η^1 an das Caesium-Kation der nächsten asymmetrischen Einheit koordiniert und bildet einen

B. Ergebnisse und Diskussion

zentralen Cs₂N₂-Ring. Das Molekül befindet sich auf einer zweizähligen Drehachse, hat also strenge C₂-Symmetrie.

Die η^3 -Bindung erfolgt über die Stickstoffatome der Carbazolid-Anionen und die direkt benachbarten Kohlenstoffatome. Die N–Cs- σ -Bindung (330.6(6) pm) ist geringfügig kürzer als die N–Cs- π -Bindung (332.9(5) pm). Einige ausgewählte Abstände sind in der Tabelle 26 aufgelistet.

Tab. 26: Ausgewählte Abstände (pm) in Verbindung **32**

Atom	Abstand
Caesium–Carbazolid-Anion-Ebene	334.6(3)
Caesium–18-Krone-6–Ebene	154.1(2)
Caesium–N- σ -Bindung	330.6(6)
Caesium–N- π -Bindung	332.9(5)
Caesium–C- π -Bindungen	C7 360.8(6); C1 369.1(6)

4.7 Röntgenstrukturanalyse von Caesiumcarbazolid—15-Krone-5 (1/2) (33)

Einkristalle der Verbindung Caesiumcarbazolid—15-Krone-5 (1/2) (**33**) wurden durch Überschichten einer gesättigten Lösung des Produktes in THF mit *n*-Hexan erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.79 * 0.38 * 0.1 mm verwendet.

Die Strukturbestimmung des Caesiumcarbazolid—15-Krone-5 (1/2)-Komplexes ergab, dass wesentliche Strukturteile fehlgeordnet sind. Immerhin konnte aber der Aufbau der Verbindung zweifelsfrei ermittelt werden (Abb. 57). Es liegt ein Salz mit einem komplexen, sandwich-artig gebauten Kation $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ vor und als Gegenion ein freies, also unkoordiniertes Carbazolid-Anion. Dabei bilden jeweils drei symmetrieunabhängige Kationen und Anionen die asymmetrische Einheit. Die Struktur des komplexen $[\text{Cs}(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Kations ist in der Literatur schon mehrfach beschrieben worden, und von einer Verbindung mit einem unkoordinierten Carbazolid-Anion wurde auch schon berichtet. [63, 64]

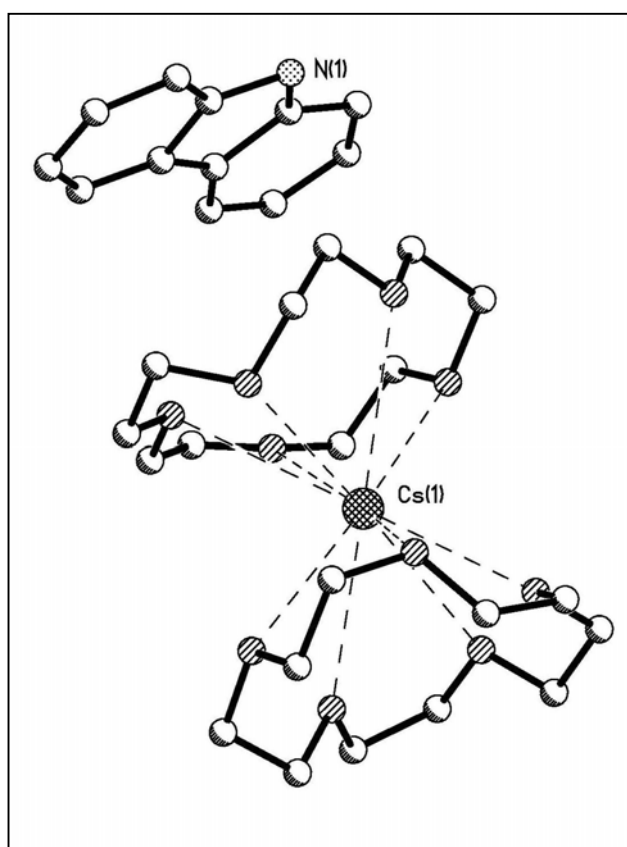


Abb. 57: Struktur von Verbindung **33**

B. Ergebnisse und Diskussion

4.8 Röntgenstrukturanalyse von Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5—Carbazol (1/2/0.5) (**34a**)

Einkristalle der Verbindung Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5—Carbazol (1/2/0.5) (**34a**) wurden durch Überschichten des Reaktionsansatzes in THF mit *n*-Hexan erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Einkristall der Größe 0.79 * 0.38 * 0.1 mm verwendet. Die Verbindung **34a** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit der ionischen Verbindungen besteht, wie in der Abbildung 58 dargestellt, aus zwei symmetrieunabhängigen, sandwichartig gebauten $[\text{Cs}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]^+$ -Kationen, einem unkoordinierten Carbazolidanion und einem Hydrogencarbazolid-Anion.

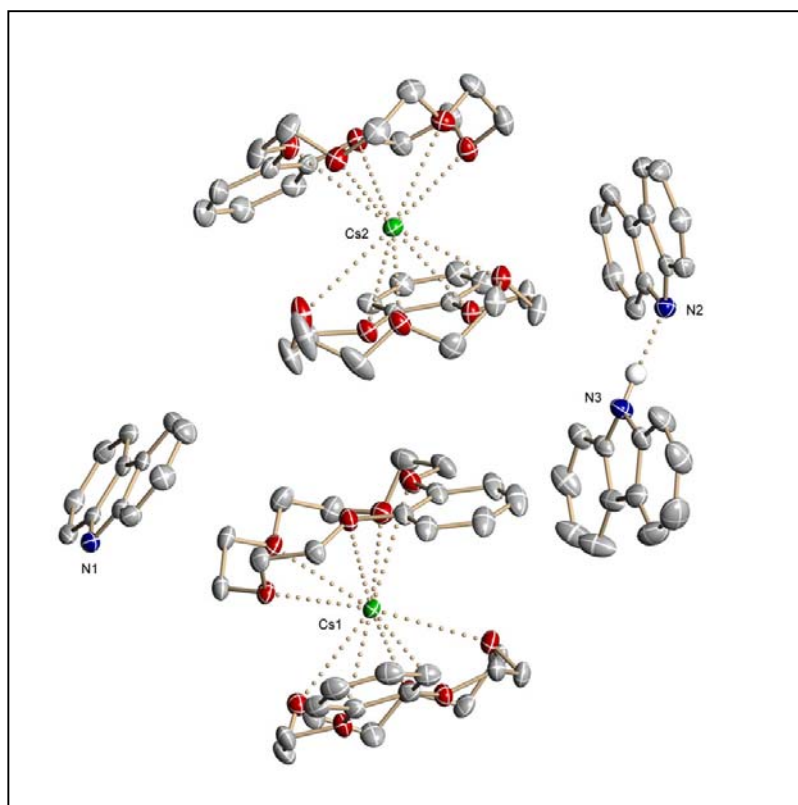


Abb. 58: Struktur von Verbindung **34a**

Da der Ionenradius vom Caesiumkation zu groß ist um in der Mitte des Kronenliganden zu liegen und die Krone somit das Kation nicht vollständig nach außen abschirmen kann, komplexiert ein zweiter Neutralligand das Caesiumkation und die vorliegende „Sandwich“-Struktur wird gebildet.

B. Ergebnisse und Diskussion

So ist das Kation vollständig eingeschlossen und das sterisch anspruchsvolle Anion hat keine Möglichkeit mehr direkt an das Kation zu koordinieren.

Die Abstände der zehn beteiligten Sauerstoffatome zum Metall variieren zwischen 300.86(2) und 331.05(2) pm. Der Abstand des Caesiumkations zur besten Ebene, gelegt durch die Sauerstoffe O1 bis O5 bzw. O6 bis O10 beträgt 207.80(1) bzw. -207.86(1) pm. Das Kaliumatom liegt somit ziemlich genau zwischen den beiden Ebenen. Diese liegen in einem Winkel von $14.50(1)^\circ$ zueinander, also beinahe parallel, wobei die kondensierten Benzoreste zueinander *gauche* stehen. Die Struktur stimmt mit in der Literatur schon mehrfach beschriebenen Struktur eines komplexen $[\text{Cs}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]^+$ -Kations gut überein. ^[65]

Bei dem Anion handelt es sich um ein nacktes Carbazolid-Anion und eine Hydrogencarbazolid-Einheit. Die beiden Anionen stehen sich gegenüber und schirmen den Kationenkomplex von zwei Seiten ab. Die Lage der Anionen zum Kationenkomplex ist so ausgerichtet, dass die Anionen und die benzokondensierten Reste des Kronenethers am weitesten von einander entfernt sind.

In der Hydrogencarbazolid-Einheit sind ein neutrales Carbazol-Molekül und ein Carbazolid-Anion über eine Wasserstoff-Brückenbindung miteinander verbunden (N...N-Abstand 284.7 pm); die Fünfring-Ebenen stehen in einem Winkel von 15.6° zueinander. Um das neutrale Carbazol-Molekül vom Carbazolid-Anion der Hydrogencarbazolid-Einheit zu unterscheiden, wurden den jeweiligen N-Atomen ein Wasserstoffatom zugeordnet. Es ergab sich hierbei, dass N3 ein H-Atom trägt, N2 dagegen nicht. Damit liegt zumindest keine größere Fehlordnung im Hydrogen-Anion vor. Die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich etwas zwischen Carbazolid-Anion und neutralem Carbazol. Im Hydrogencarbazolid-Anion ist insbesondere der C–N–C-Winkel im Anion (104.4°) kleiner als im neutralen Carbazol (107.9°). In der Literatur ist ein Hydrogencarbazolid-Anion noch nicht bekannt, aber die Struktur des Hydrogendipyrrolid-Anions ^[8], das mit dem Hydrogencarbazolid-Anion verwandt ist, wurde schon untersucht. Im Hydrogendipyrrolid-Anion ist die NH...N-Wasserstoffbrücken-Bindung kürzer (N...N-Abstand nur 269.7 pm, im Hydrogencarbazolid-Anion 284.7 pm).

4.9 Festkörperstruktur der solvutfreien Alkalimetallcarbazolide

Nach der Untersuchung der Kronenetheraddukte der Alkalimetallcarbazolide war es auch interessant die Struktur der basenfreien Alkalimetallcarbazolide zu bestimmen, um Unterschiede in der Koordinationsweise beim Fehlen von Solvensmolekülen festzustellen. Da keine Einkristalle von den basenfreien Alkalimetallcarbazoliden erhalten werden konnten, musste die Strukturaufklärung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie vorgenommen werden. Diese Methode stellt hohe Anforderungen an die Reinheit und Qualität der verwendeten Proben. Es muß sicher gestellt werden, dass die Proben absolut keine Lösungsmittelmoleküle enthalten, aus nur einer Phase bestehen und gleichzeitig nicht amorph sind. Um für die Pulverdiffraktometrie ein geeignetes Kristallpulver zu erhalten, wurden die Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt, sehr sorgfältig vom Lösungsmittel getrennt, und anschließend vermessen. Hierfür wurden die Pulver unter Schutzgas in 0.5 mm Glaskapillaren (Markröhrchen) eingeschmolzen. Es zeigte sich, dass die aus THF dargestellten bzw. umkristallisierten Verbindungen am besten geeignet waren. Durch den Vergleich der IR-Spektren der in THF dargestellten Pulver mit den in Toluol oder Hexan dargestellten Verbindungen konnte das Vorhandensein von THF-Solvat-Molekülen ausgeschlossen werden. Es wurden von allen Alkalimetallcarbazoliden (Li-Cs) bei Raumtemperatur und bei -100 °C Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Erstaunlicherweise wurde beobachtet, dass die Tieftemperatur- und Raumtemperatur-Diffraktogramme von nur Rubidium- und Caesiumcarbazolid identisch waren. Die anderen Verbindungen zeigten zum Teil große Unterschiede auf, die auf eine andere Modifikation hindeuten. Durch die Auswertung der Tieftemperaturdiffraktogramme in Zusammenarbeit mit Dr. Dinnebier, MPI Stuttgart konnte die Struktur von K- (**37**), Rb- (**38**) und Cs-carbazolid (**39**) aufgeklärt werden. Die Pulverdiffraktogramme von Li- (**35**) und Na-carbazolid (**36**) (Tief- und Raumtemperatur) und die Raumtemperaturmessung von K-carbazolid (**37**) zeigten, dass die Verbindungen einen zu hohen amorphen Anteil besitzen und somit keine Strukturaufklärung auf diesem Weg vorgenommen werden konnte. Die Messung von den in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellten Verbindungen brachte ebenfalls keinen Erfolg.

B. Ergebnisse und Diskussion

Es zeigte sich, dass die Verbindungen Kaliumcarbazolid (**37**) und Rubidiumcarbazolid (**38**) isostrukturell sind.

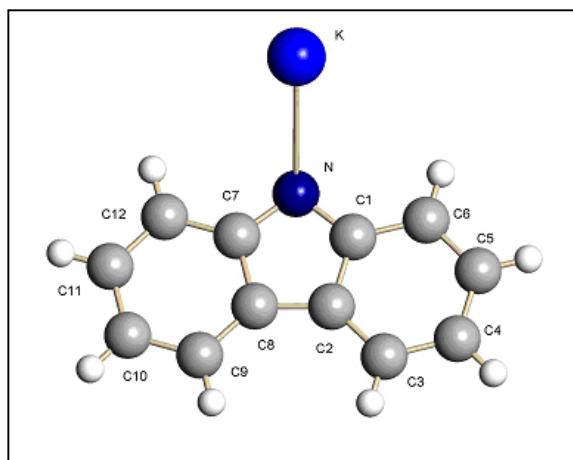


Abb. 59: Asymmetrische Einheit von **37**

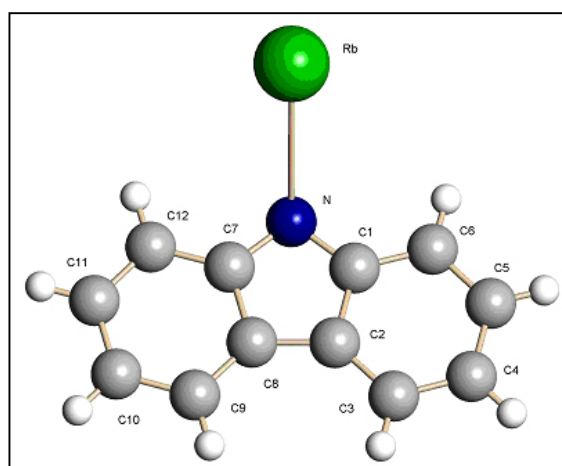


Abb. 60: Asymmetrische Einheit von **38**

Für die Verbindungen konnte eine trigonale Zelle mit der Raumgruppe $R3c$ indiziert werden. Die asymmetrische Einheit besteht, wie in Abbildung 59 und 60 dargestellt, aus einer Metallcarbazolid-Einheit, die achtzehnmal in der hexagonal aufgestellten Zelle vorkommt. Die Dichte der Verbindungen wurde für Kaliumcarbazolid (**37**) mit 1.44 g/cm^3 und für Rubidiumcarbazolid (**38**) mit 1.71 g/cm^3 errechnet.

Die Verbindungen weisen eine sehr komplex aufgebaute, polymere Festkörperstruktur auf. Die Metallkationen und die Stickstoffatome der Carbazolid-Anionen bilden durch die vorhandene 3_1 -Schraubung der Raumgruppe entlang der kristallographischen c -Achse helixförmige Spiralen (Abb. 61). Dabei koordiniert jedes Stickstoffatom gleichzeitig an zwei Metallkationen. Die Stickstoff-Metall-Abstände betragen: K1-N1: 287.0 pm; K1-N1a: 289.2 pm; Rb1-N1:

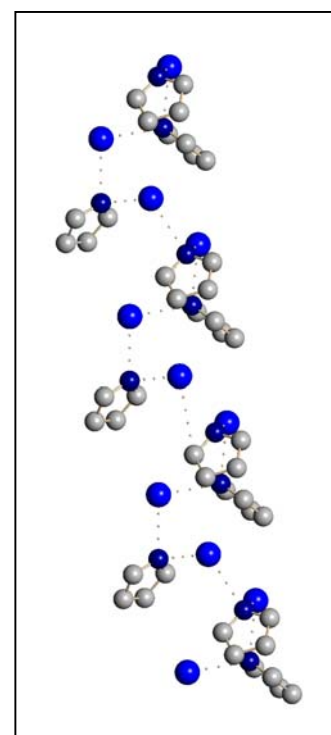


Abb. 61: Spiralbildung ohne Darstellung der Carbazolid-Sechsringe

297.1 pm und Rb1-N1a: 302.0 pm. Erwähnenswert bei dieser Struktur ist, dass die Verbrückung nicht wie bei aromatischen Alkalimetallamiden üblich über eine $\sigma(\text{N})$ -Bindung und eine dazu senkrechte $\pi(\text{N})$ -Bindung stattfindet, sondern eine für

B. Ergebnisse und Diskussion

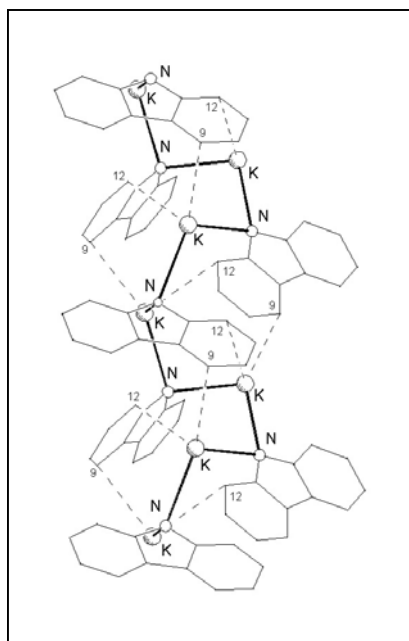


Abb. 62: Wechselwirkung der Ringkohlenstoffatome zum Kation

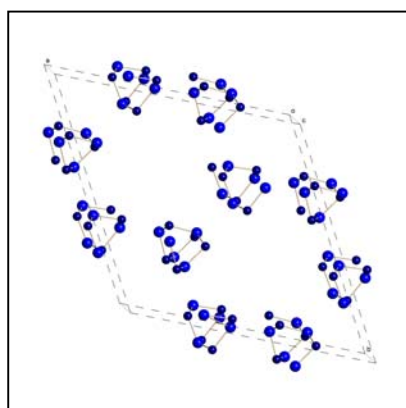


Abb. 63: Spiralenverteilung auf der a-b-Fläche

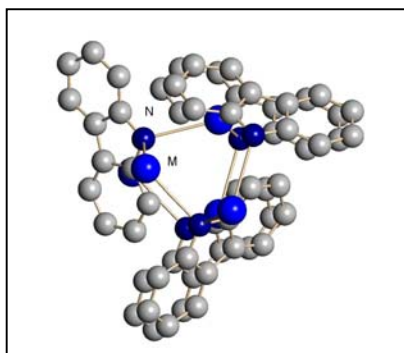


Abb. 64: Spiralbildung mit Blick entlang der c-Achse

Amide typische Koordination über ein sp^3 -hybridisiertes Stickstoffatom. Somit ist die Aromatisierung über den ganzen Carbazolid-Ring aufgehoben, so dass zwei Benzosysteme entstehen. Hier sind die M-N-Abstände mit einer Differenz von 2-5 pm fast gleich lang, wohingegen in Verbindungen mit der klassischen Verbrückung, die π -Bindung deutlich länger als die σ -Bindung ist. Diese Beobachtung wurde ebenfalls bei der Verbindung Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**22**) gemacht und im Kapitel 3.6 ausführlich diskutiert. Die Carbazolid-Anionen stabilisieren ihre Lage durch Ausbildung weiterer Kontakte über die C9 (K: 320.9 pm; Rb: 333.3 pm) und C12 (K: 329.3 pm; Rb: 327.9 pm) -Kohlenstoffatome zu den Kationen der nächsten asymmetrischen Einheiten der selben Helix (Abb. 62). Die Spiralen sind, wie in der Abbildung 63 dargestellt, auf der ab-Ebene verteilt. Sie sind untereinander so verbunden, dass die Kationen der einen Spirale eine Bindung zu den C9-Kohlenstoffatomen der benachbarten Spirale der Länge 299.6 pm ausbilden. Die Koordinationsphäre des Kalium- bzw. Rubidium-Kations ist tetragonal pyramidal mit dem Stickstoffatom an der axialen Position. In einer Umdrehung der Helix befinden sich jeweils drei Metallcarbazolid-Einheiten, wobei der Abstand zwischen einer vollständigen Drehungen 783.6 pm bei der Kaliumverbindung bzw. 819.3 bei der Rubidiumverbindung beträgt. In der Abbildung 64 ist eine Spirale mit dem Blick entlang der kristallographischen c-Achse dargestellt. Die azentrischen Verbindungen beinhalten gleich viele rechtsdrehende wie linksdrehende Helices.

B. Ergebnisse und Diskussion

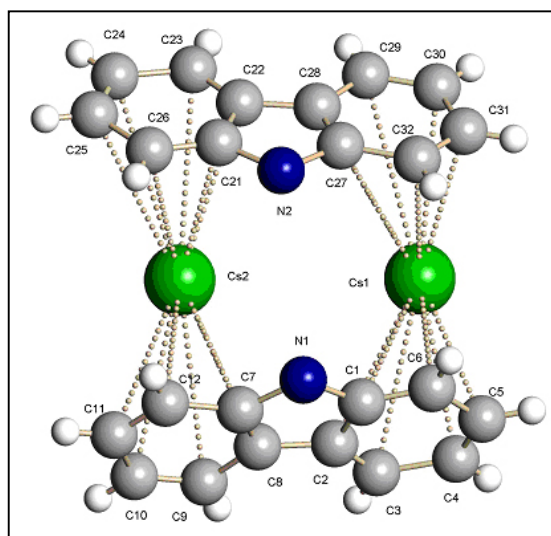


Abb. 65: Asymmetrische Einheit von **39**

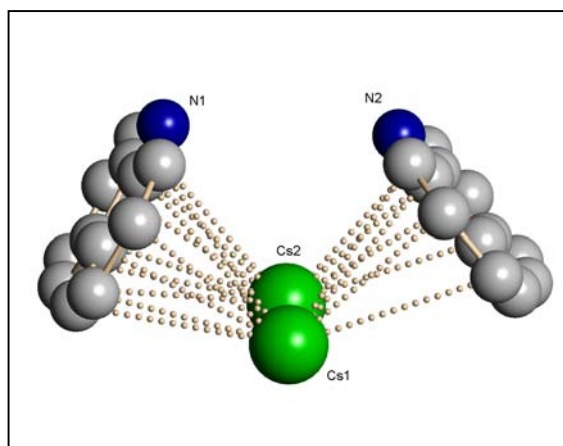


Abb. 66: Asymmetrische Einheit von der Verbindung **39** ohne Wasserstoffatome

Für die Verbindung Caesiumcarbazolid (**39**) wurde eine monokline Zelle mit der azentrischen Raumgruppe *Ia* indiziert (nicht-Standardaufstellung der Raumgruppe *Cc*). Die asymmetrische Einheit besteht, wie in Abbildung 65 dargestellt, aus zwei Carbazolid-Anionen und zwei Metall-Kationen, wobei die asymmetrische Einheit achtmal in der Zelle vorkommt. Die Dichte der Verbindung wurde mit 1.830 g/cm^3 berechnet. Die beiden Caesium-Kationen werden von zwei Carbazolid-Anionen über die beiden Sechsringe asymmetrisch komplexiert. Das Cs1-Atom ist dermaßen nach außen verschoben, dass der Abstand zu den äußeren Sechsring-Kohlenstoffatomen (C4, C5, C6, C30, C31 und C32) deutlich kürzer ist als zu den inneren Kohlenstoffatomen. Das Cs2-Atom ist nach innen verschoben, wobei die Ring-inneren Kohlenstoffatome C7, C8, C12, C27, C28 und C32 einen kürzeren Abstand

zum Cs2-Kation vorweisen als die äußeren. Die Bindungslängen der einzelnen Kohlenstoffatome zu den Kationen sind in der Tabelle 25 aufgelistet. Die Carbazolid-Ringe stehen dabei auf Deckung zueinander, so dass beide Stickstoffatome eine cis-Position aufzeigen. Die beiden Anionen sind wie in Abbildung 66 dargestellt mit einem Winkel von 112.2° zueinander gewinkelt.

Tab. 27: Caesium-Kohlenstoff Abstände (pm) innerhalb der asymmetrischen Einheit

Cs1	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C27	C28	C29	C30	C31	C32
pm	381.8	378.7	360.7	344.1	347.0	366.1	386.8	403.3	392.6	364.2	346.2	358.3
Cs2	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C21	C22	C23	C24	C25	C26
pm	358.5	362.4	370.2	373.9	370.4	362.7	333.6	362.7	397.4	405.6	380.5	344.1

B. Ergebnisse und Diskussion

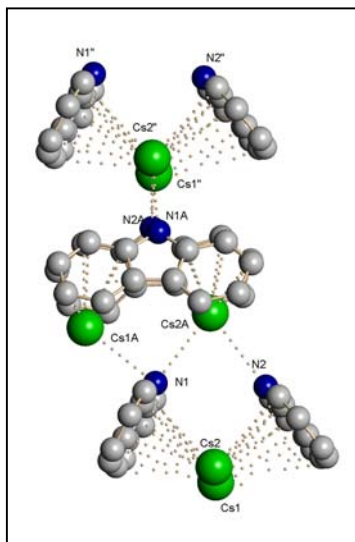


Abb. 67: Strangbildung entlang der kristallographischen c-Achse

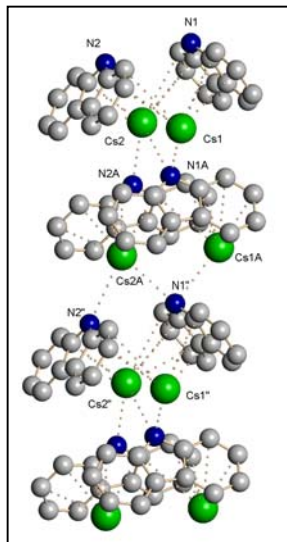


Abb. 68: Strangbildung entlang der kristallographischen c-Achse

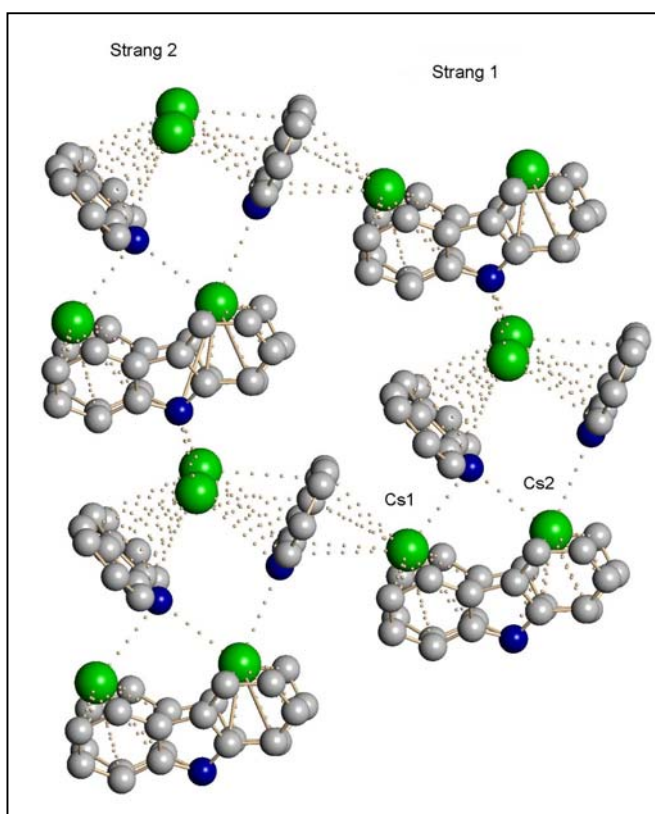


Abb. 69: Verknüpfung der einzelnen Stränge über das Cs1-Atom

Die Festkörperstruktur der Verbindung ist so aufgebaut, dass entlang der kristallographischen c-Achse Stränge gebildet werden, bei denen die asymmetrische Einheit immer um 90° versetzt ist. Die Verknüpfung der einzelnen Einheiten entlang des Stranges findet über die Koordination des Stickstoffatoms N1 an das Cs1a- und Cs2a-Atom und des N2-Atoms an das Cs2a-Atom der nächsten asymmetrischen Einheit statt (Abb. 67, 68). (N1-Cs1a: 315.9 pm; N1-Cs2a: 315.2 pm; N2-Cs2a: 328.3 pm). Das Cs1-Atom wird von der freien Seite von einem Sechsring der Carbazolid-Anionen der benachbarten Stränge koordiniert. Somit wird die Vernetzung der einzelnen Stränge miteinander erreicht (Abb. 69). Relevante Bindungslängen sind in der Tabelle 28 aufgelistet.

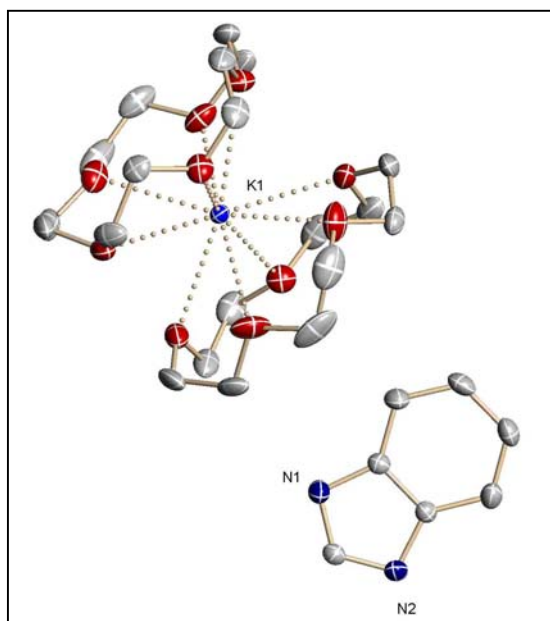
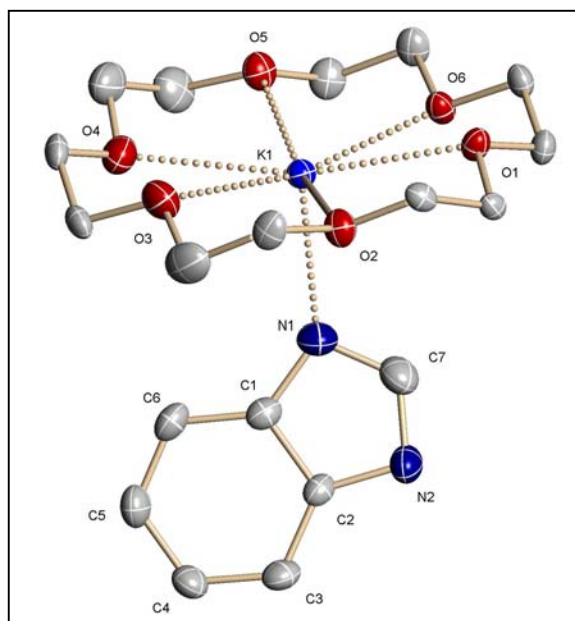
Tab. 28: Caesium-Kohlenstoff Abstände (pm) zum benachbarten Strang

Cs1	C21	C22	C23	C24	C25	C26
pm	352.1	333.8	347.4	377.0	393.3	382.0

B. Ergebnisse und Diskussion

Wie erwartet weisen alle drei basenfreie Alkalimetallcarbazolide in ihrer Festkörperstruktur polymere Aggregate auf. Für die Polymerbildung werden sowohl dative N-Metall- σ -Bindungen über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom als auch das π -Elektronensystem des Carbazolids benutzt. Allerdings wird in keiner der drei Verbindungen die für aromatische Alkalimetallamide typische und bei den solvathaltigen Alkalimetallcarbazoliden oft beobachtete Bildung eines M_2N_2 -Ringes beobachtet. [55-60]

5. Zusammenfassung

Abb. 70: Struktur von **4**Abb. 71: Struktur von **3**; **5** hat eine analoge Struktur

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese, den Eigenschaften und der Struktur von Alkalimetallazoliden. Es konnten sowohl solvatfreie Verbindungen, als auch durch den Einsatz makrocyclischer Polyether Basenaddukte der Alkalimetallazolide dargestellt werden. Viele Strukturen der erhaltenen Verbindungen konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Arbeit gliedert sich in vier Bereiche, wobei in jeden Bereich die Untersuchungen an einem anderen Anion vorgestellt werden. Es wurden die NH-aciden Heterocyclen Benzimidazol, Benzotriazol, Tetramethylpyrrol und Carbazol zu den Alkalimetallkomplexen umgesetzt.

Im ersten Teil der Arbeit wird auf die Untersuchungen an Kronenether-Komplexen der Alkalimetallbenzimidazolide eingegangen. Mit dem Komplex Kaliumbenzimidazolid—15-Krone-5(1/2) konnte hier erstmalig eine Verbindung mit einem „nackten“ Benzimidazolid-Anion dargestellt werden (Abb. 70). Außerdem konnten die Kristallstrukturen der monomeren Verbindungen Kaliumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**3**) und Rubidiumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**5**), die sehr ähnlich gebaut sind, aufgeklärt werden (Abb. 71). Bei der Umsetzung von Caesiumbenzimidazolid mit 18-Krone-6 ergab sich die Verbindung Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6—THF (1/1/1) (**6a**), die

B. Ergebnisse und Diskussion

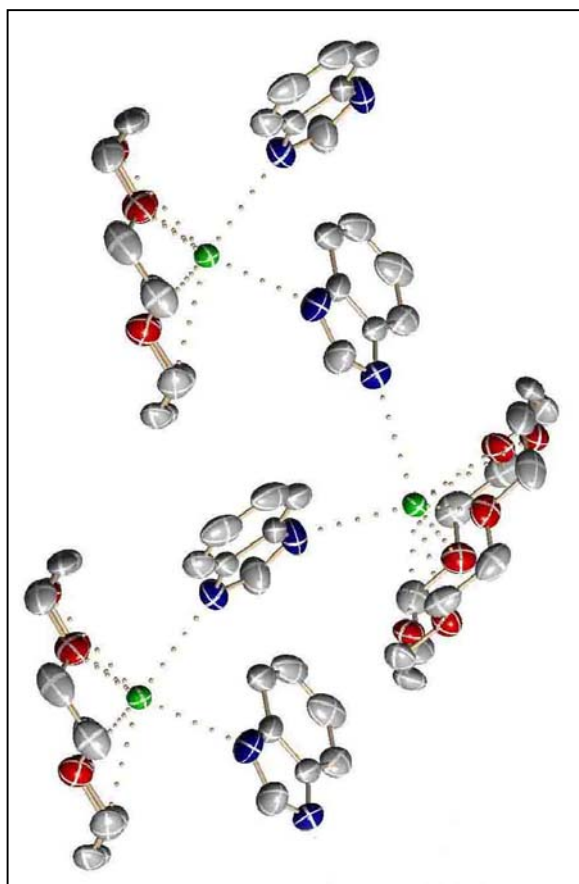


Abb. 72: Kettenbildung bei **6a**

Hydrogenbis(benzotriazolid)-Einheit in Form von Kaliumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5—Benzotriazol (1/2/0.5) (**11a**) dargestellt (Abb. 74).

polymere Ketten ausbildet (Abb. 72). Dabei koordiniert das Benzimidazolid-Anion über beide Stickstoffatome an Caesium-Kationen. Die Kationen sind noch zusätzlich jeweils von einem 18-Krone-6-Liganden komplexiert.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Synthese, Eigenschaften und Struktur der Alkalimetallbenzotriazole. Hier wird die Vielfältigkeit der Koordinationmöglichkeiten dieses Liganden deutlich. Neben der monomer aufgebauten Verbindung Kaliumbenzotriazolid—18-Krone-6 (**9**) (Abb. 73), bei der das Benzotriazolid-Anion über zwei Stickstoffatome an das Kalium-Kation koordiniert ist, wurde in dieser Arbeit erstmalig eine Verbindung mit einer

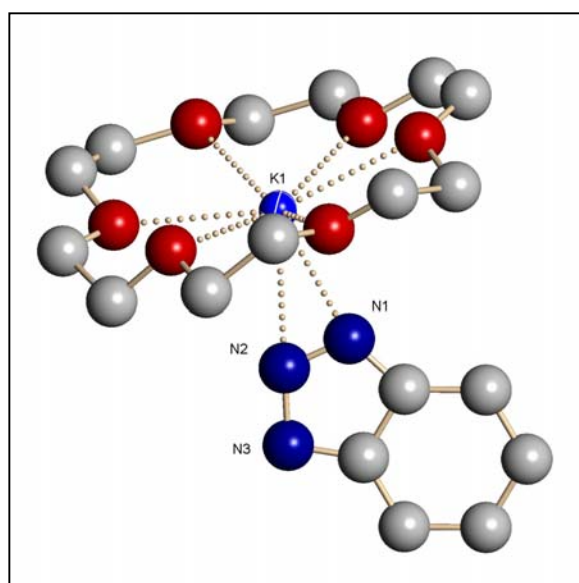


Abb. 73: Struktur von **9**

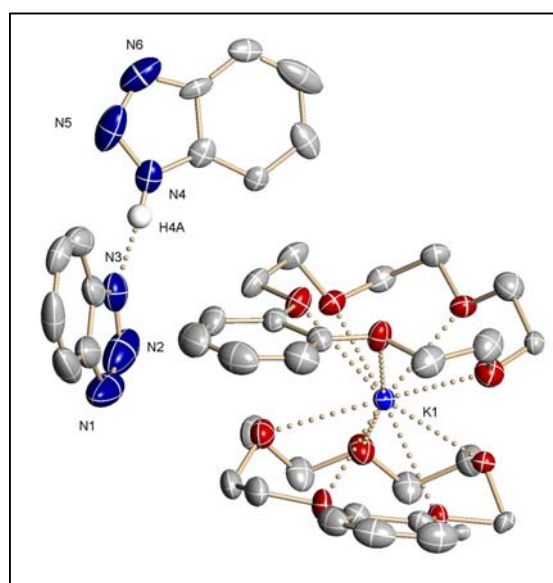


Abb. 74: Struktur von **11a**

B. Ergebnisse und Diskussion

Eine unerwartete Kristallstruktur weist auch die Verbindung Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (**14**) auf (Abb. 75). Sie besteht aus $[\text{Rb}(\text{15-Krone-5})_2]^+$ -Sandwichkationen und einen polymeren Anionen-Band aus Rubidiumkationen und Benzotriazolidanionen.

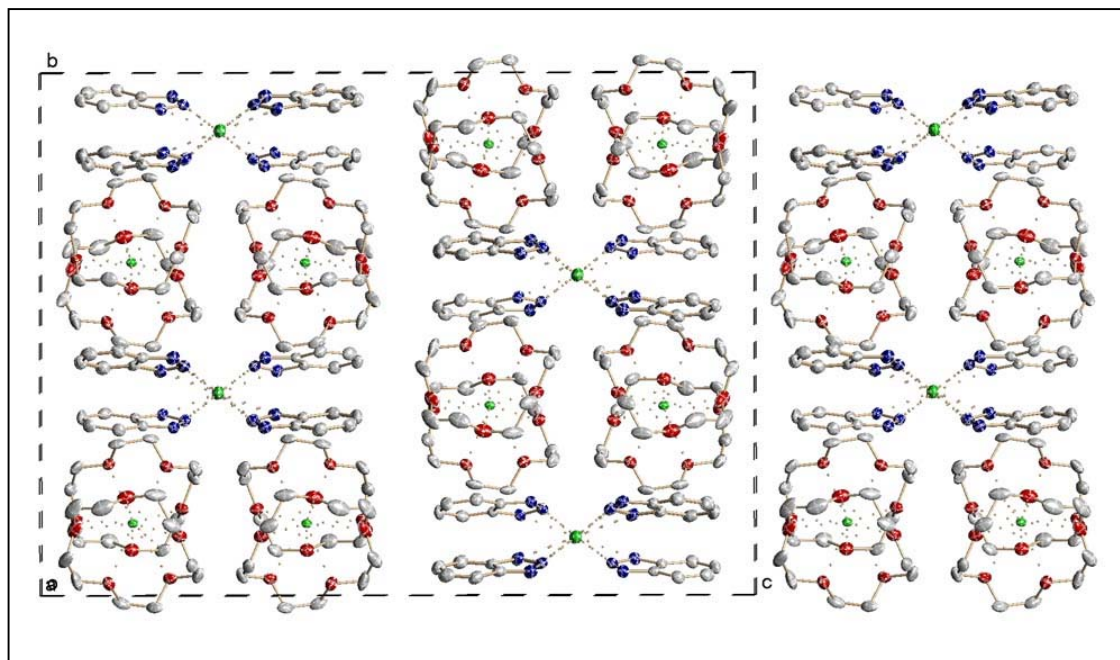


Abb. 75: Struktur von **14**

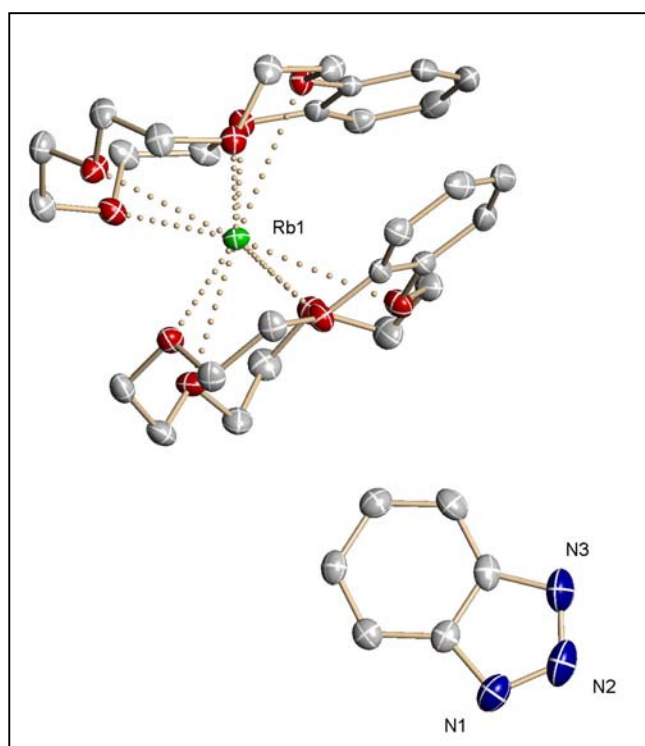


Abb. 76: Struktur von **15**

Die Darstellung eines „nackten“ Benzotriazolid-Anions ist bei der Verbindung Rubidiumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (**15**) gelungen (Abb. 76). Die salzartige Verbindung besteht aus einem $[\text{Rb}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]^+$ -Kation und einem nackten Benzotriazolid-Anion. Eine komplexe polymere Struktur bildeten die isostrukturellen Verbindungen Caesiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) (**17**) und Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) (**13**) (Abb. 77: Cs-Verbindung). Die

B. Ergebnisse und Diskussion

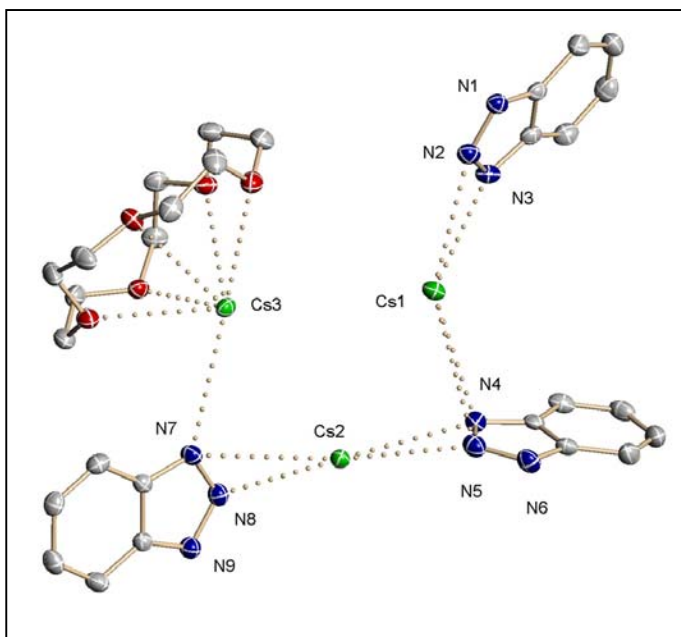


Abb. 77: Asymmetrische Einheit von **17**; **13** hat eine analoge Struktur

Verbindungen haben eine sehr komplizierte Schichtstruktur. Eine η^3 -Koordination des Benzotriazolid-Anions über drei Stickstoffatome wurde bei Caesiumbenzotriazolid—18-Krone-6 (**16**) (Abb. 78) vorgefunden.

Im dritten Teil werden die Alkali-metalltetramethylpyrrolide näher untersucht. Es gelang in diesem Teil der Arbeit Verbindungen mit verschiedenen Koordinations-formen des Anions zum Metallzentrum dar-zustellen. Bei den monomeren Ver-

bindungen Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (**20**) und Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**21**) (Abb. 79) koordiniert das Tetramethylpyrrolid über eine $\sigma(\text{N})$ -Bindung an das Metallatom.

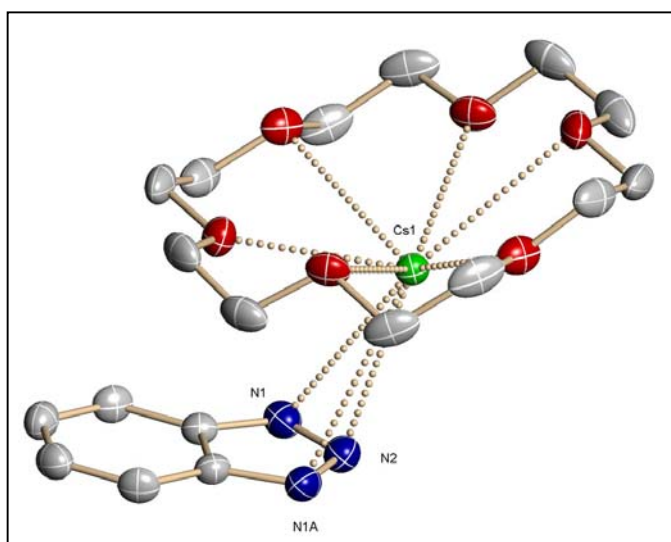


Abb. 78: Struktur von **16**

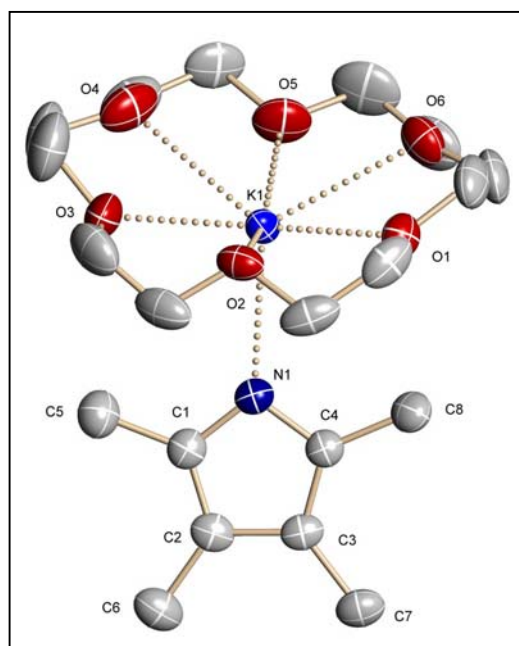


Abb. 79: Struktur von **21**

B. Ergebnisse und Diskussion

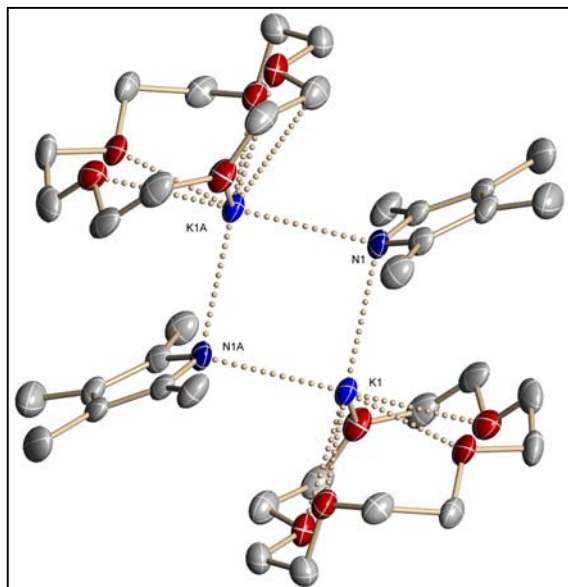


Abb. 80: Dimere Einheit von **22**

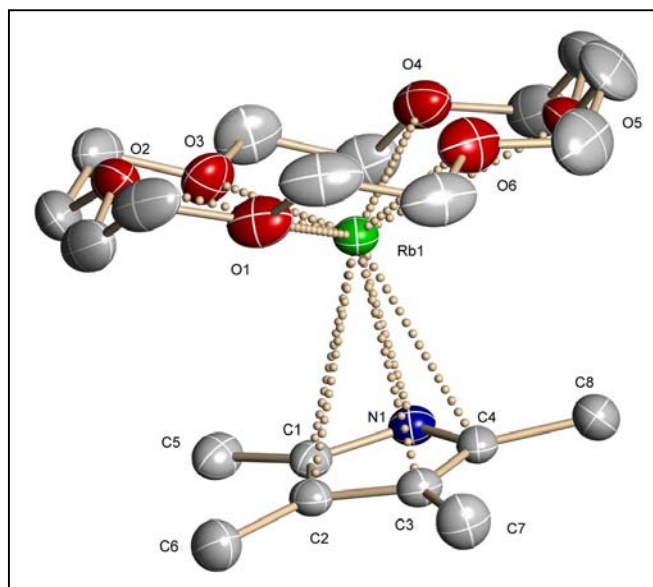


Abb. 81: Struktur von **23**

Die Umsetzung zu Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**22**) lieferte eine dimere Verbindung, wobei jedes Anion jeweils als verbrückender Ligand zwischen zwei Kationen dient und mit den Kaliumionen einen ebenen K_2N_2 -Ring bildet (Abb. 80).

Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**23**) (Abb. 81) liegt im festen Zustand monomer vor. Das Anion ist face-on angeordnet, so dass eine unsymmetrische η^5 -Koordination vorliegt. Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**24**) (Abb. 82) zeigt eine dimere Struktur.

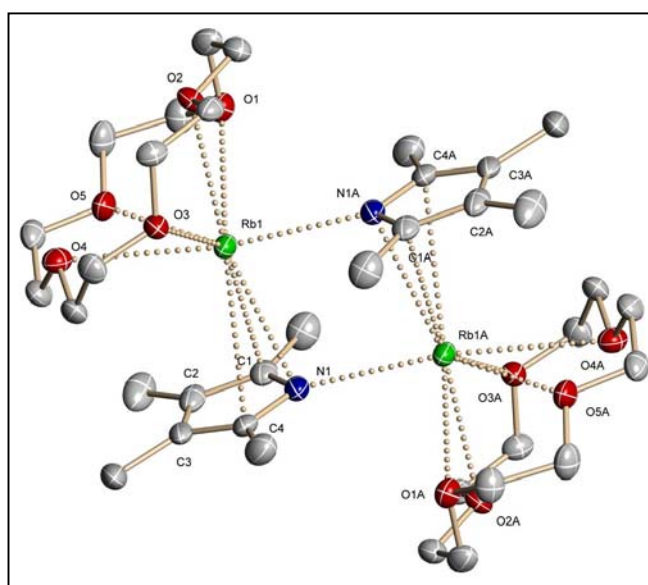


Abb. 82: Dimere Einheit von **24**

B. Ergebnisse und Diskussion

Ebenfalls gelang die Darstellung einer Verbindung mit einem „nackten“ Tetramethylpyrrolid-Anion in Form von Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5—THF (1/2/1) (**25a**).

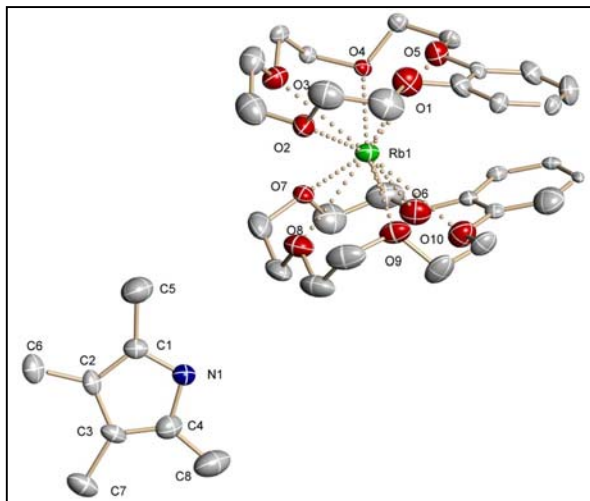


Abb.83: Struktur von **25a** ohne THF

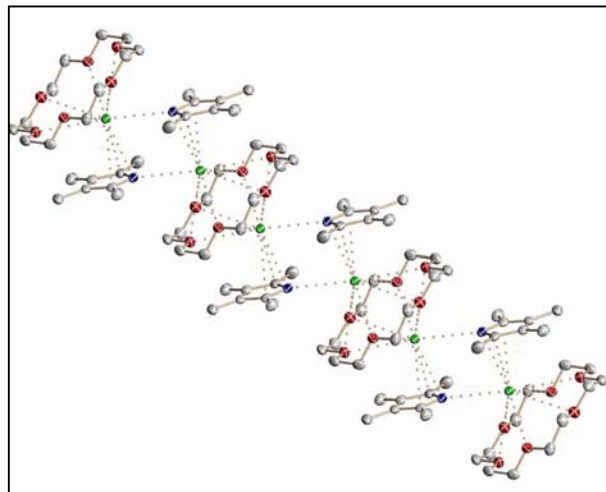


Abb. 84: Polymere Kette von der Verbindung **26**

Die salzartige Verbindung besteht aus einem $[\text{Rb}(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]^+$ -Sandwich-Kation und einem nicht-kordinierenden Tetramethylpyrrolid-Anion (Abb. 83). Interessant war auch das Ergebnis bei der Umsetzung von Caesiumtetramethylpyrrolid mit 18-Krone-6. Dabei wurde eine Verbindung der Zusammensetzung Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5) (**26**) erhalten, die im festen Zustand parallel zueinander angeordnete, polymere Ketten ausbildet. In dieser Verbindung

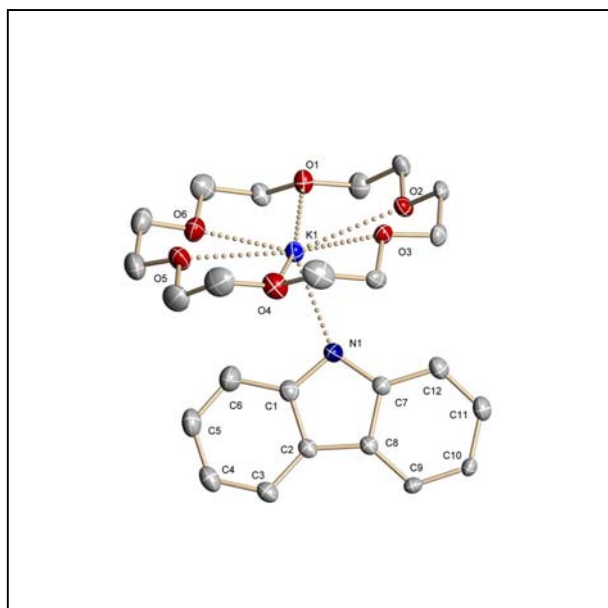


Abb. 85: Struktur von **29**

koordiniert der 18-Krone-6-Ligand über alle sechs Sauerstoffatome einmal oberhalb seiner Ebene an ein Cs^+ -Kation und einmal unterhalb an ein zweites Kation. Die Verbrückung des Kationenkomplexes $[\text{Cs}_2\text{-18-Krone-6}]^{2+}$ erfolgt über zwei Tetramethylpyrrolid-Anionen (Abb. 84).

Im letzten Kapitel der Arbeit werden die Synthese, Eigenschaften und Struktur von Alkalimetallcarbazoliden und deren Kronenether-Komplexen untersucht. Bei

B. Ergebnisse und Diskussion

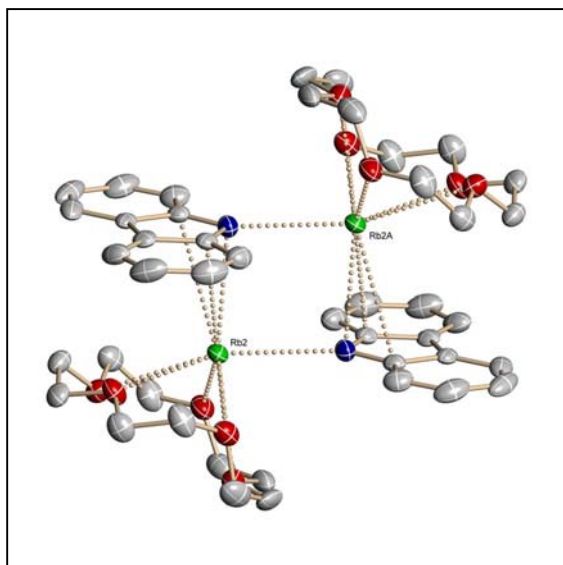


Abb. 86: Dimere Einheit von **31**

den Basenaddukten der Alkalimetallcarbazolide wurde die monomere Verbindung Kaliumcarbazolid—18-Krone-6 (**29**) (Abb. 85) erhalten. Des Weiteren wurden zwei ähnlich aufgebaute Verbindungen Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5 (**31**) und Caesiumcarbazolid—18-Krone-6 (**32**) dargestellt (Abb. 86: Rb-Verbindung). Hier ist jedes Carbazolid-Anion sowohl η^3 an das eine Kation als auch η^1 an das zweite Kation koordiniert, wobei ein M_2N_2 -Ring ausgebildet wird. Mit Caesiumcarbazolid und 15-Krone-5 wurden Einkristalle der Zusammensetzung Caesiumcarbazolid—5-Krone-5 (1/2) (**33**) (Abb. 87) erhalten. Die Verbindung liegt als Salz mit einem komplexen, sandwichartig gebauten $[Cs(15\text{-Krone-5})_2]^+$ -Kation und einem freien Carbazolid-Anion vor. Die Umsetzung mit Benzo-15-Krone-5 lieferte Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5—Carbazol (1/2/0.5) (**34a**) (Abb. 88). Die Verbindung besteht, aus zwei symmetrieunabhängigen, sandwichartig gebauten $[Cs(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]^+$ -Kationen, einem unkoordinierten Carbazolid-anion und einem Hydrogencarbazolid-Anion.

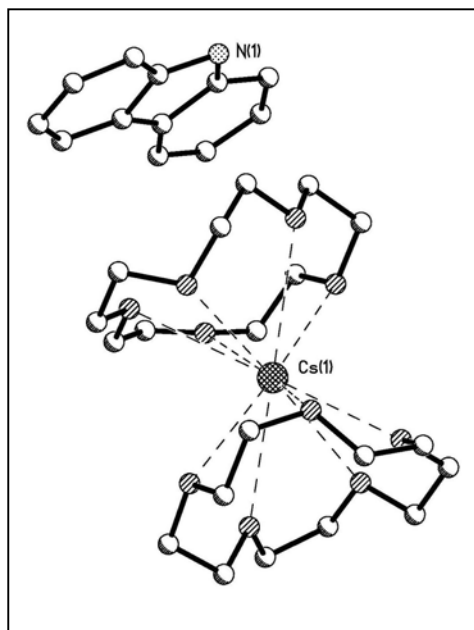


Abb. 87: Struktur von **33**

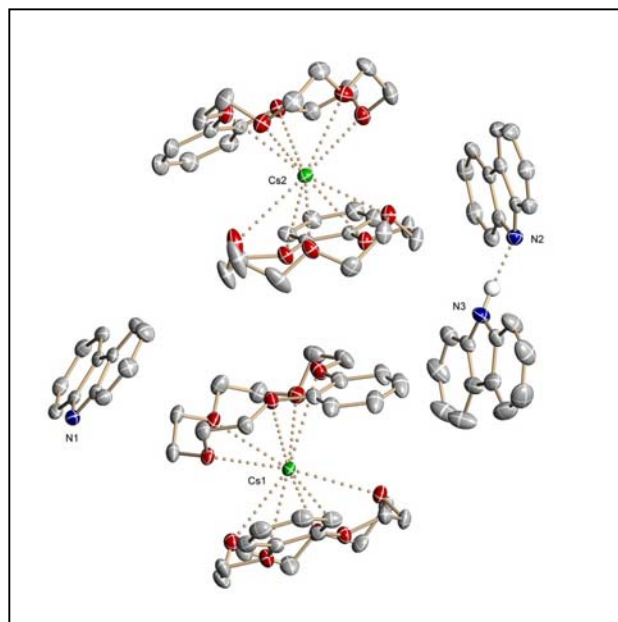


Abb. 88: Struktur von **34a**

B. Ergebnisse und Diskussion

Nach Untersuchung der Kronenetheraddukte war es auch interessant die Struktur der basenfreien Alkalimetallcarbazolide zu bestimmen, um Unterschiede in der Koordinationsweise beim Fehlen von Solvensmolekülen festzustellen. Die Strukturauflösung von solvatfreiem K- (**37**), Rb- (**38**) und Cs-Carbazolid (**39**) konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie vorgenommen werden. Es zeigte sich, dass die Verbindungen Kaliumcarbazolid und Rubidiumcarbazolid isostrukturell sind. Die Metallkationen und die Stickstoffatome der Carbazolid-Anionen bilden durch die vorhandene 3_1 -Schraubung der Raumgruppe entlang der kristallographischen c-Achse helixförmige Spiralen (Abb. 89).

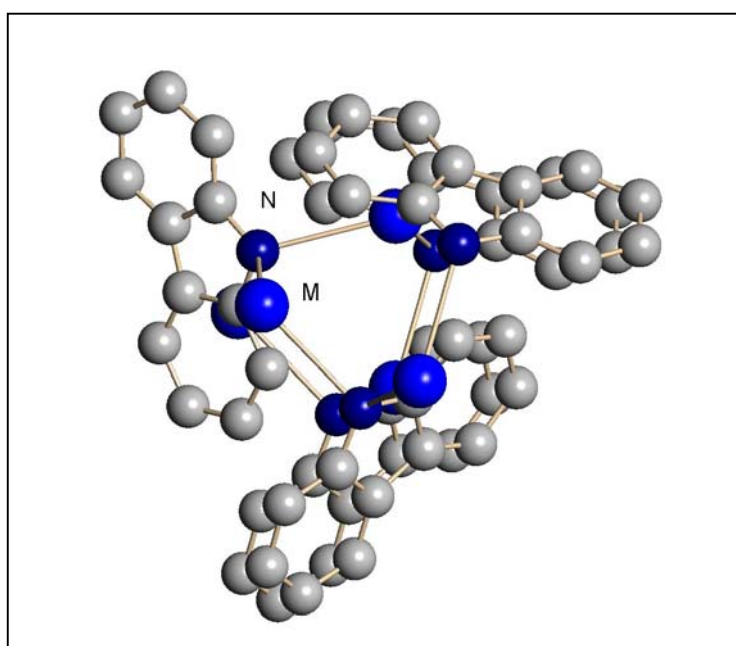


Abb.89: Spiralbildung bei **37** und **38** mit Blick entlang der c-Achse

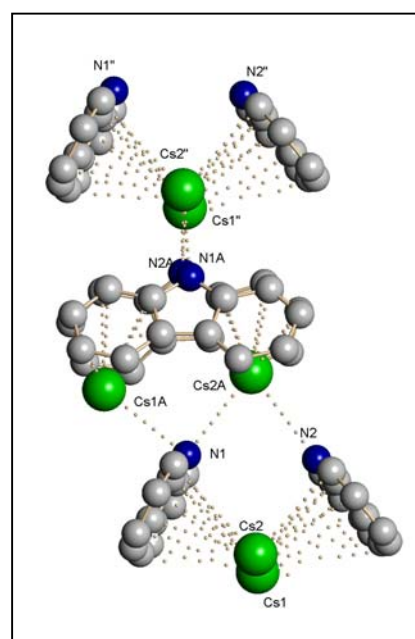
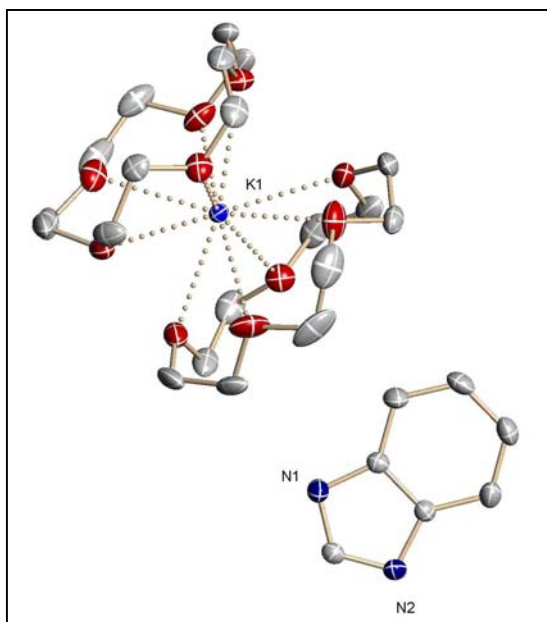
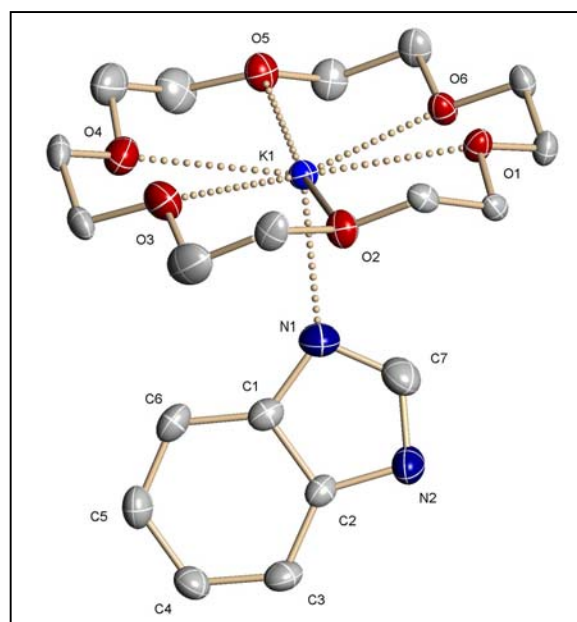


Abb. 90: Strangbildung entlang der kristallographischen c-Achse bei **39**

Der Festkörperstruktur von Caesiumcarbazolid ist so aufgebaut, dass entlang der kristallographischen c-Achse Stränge gebildet werden, bei denen die asymmetrische Einheit immer um 90° versetzt ist (Abb. 90). Alle drei Verbindungen weisen wie erwartet eine sehr komplex aufgebaute, polymere Festkörperstruktur auf.

Diese Arbeit bietet eine systematische Untersuchung der Kristallstrukturen einiger Alkalimetallazolide, die bislang nur wenig erforscht worden sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielfalt faszinierender Strukturen dieser Verbindungsgruppe untersucht, wobei zum Teil sehr überraschende und interessante Ergebnisse erhalten werden konnten.

6. Summary

Fig. 91: Structure of **4**Fig. 92: Structure of **3**; **5** has a similar structure

The present work concerns in the synthesis, properties and structures of alkali metal azolide compounds. Base free compounds and base adducts, by using macrocyclic polyethers, of the alkali metal azolide have been presented. A lot of structures of the synthesized products have been determined by X-ray diffraction. The work consists of four parts. In every part another anion comes to examination. The N-H-acidic heterocyclic ligands benzimidazole, benzotriazole, tetramethylpyrrole and carbazole have been converted to the alkali metal complexes.

The first part of the work is about the examination of the alkali metal benzimidazolid crown ether complexes. With the complex potassium-benzimidazolid—15-crown-5 (**4**) for the first time a compound with a "naked" benzimidazolid anion could have been presented here (Fig. 91). In addition, the crystal structures of the monomeric compounds potassium-benzimidazolid—18-crown-6 (**3**) and rubidium-benzimidazolid—18-crown-6 (**5**), which are built similar, have been resolved (Fig. 92). By the reaction of cesium-benzimidazolid with 18-crown-6 the complex cesium-benzimidazolid—18-crown-6—THF (**6 a**) arose, which produced polymer chains (Fig. 93). The benzimidazolid anion coordinates via the two nitrogen atoms to the cesium cations. The cations still are, in addition, coordinated by a 18-crown-6 ligand.

B. Ergebnisse und Diskussion

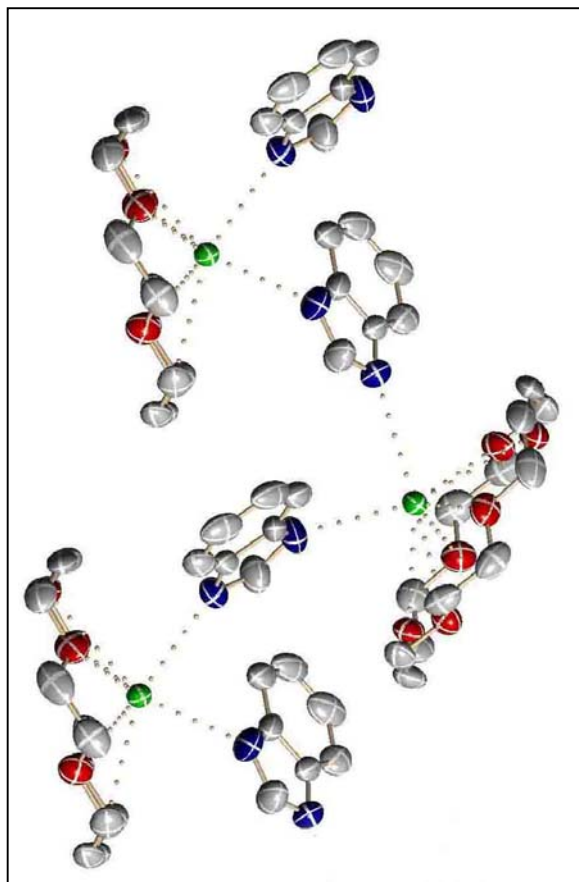


Fig. 93: Structure of **6a**

The second part of this work concerns with the synthesis, properties and structures of the alkali metal benzotriazolides. Here, the variousness of the coordination possibilities of the ligand gets clear. Beside the monomeric compound potassium-benzotriazole—18-crown-6 (**9**) (Fig. 94), coordinated with two nitrogen atoms to the potassium cation, a compound with a hydrogenbis(benzotriazole)-unit in the form of potassium-benzotriazole—benzo-15-crown-5—benzotriazole (1/2/0.5) (**11a**) has been presented in this work for the first time. (Fig. 95).

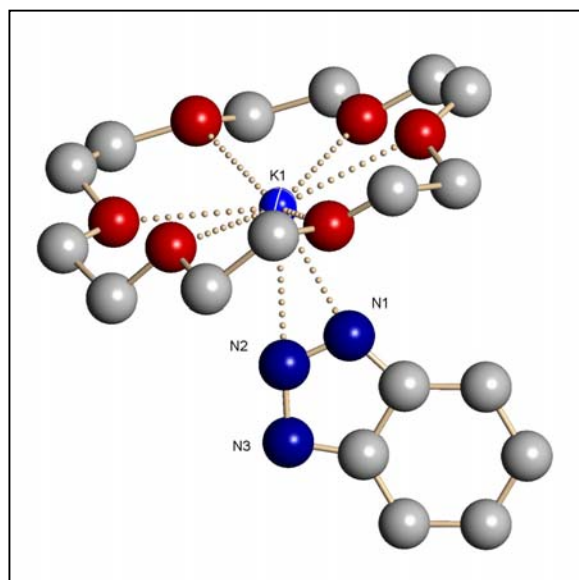


Fig. 94: Structure of **9**

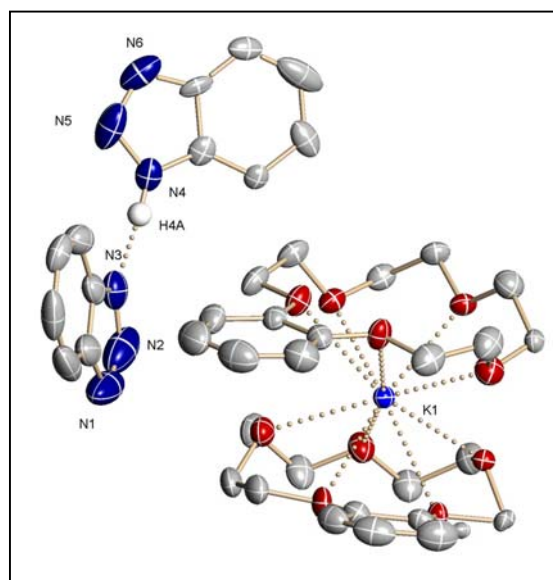


Fig. 95: Structure of **11a**

B. Ergebnisse und Diskussion

An unexpected result has been found with rubidium-benzotriazolide—15-crown-5 (**14**) (Fig. 96). This compound consists of a $[\text{Rb}(\text{15-crown-5})_2]^+$ -sandwich cation and a polymeric anionic band of rubidium cations and benzotriazolide anions.

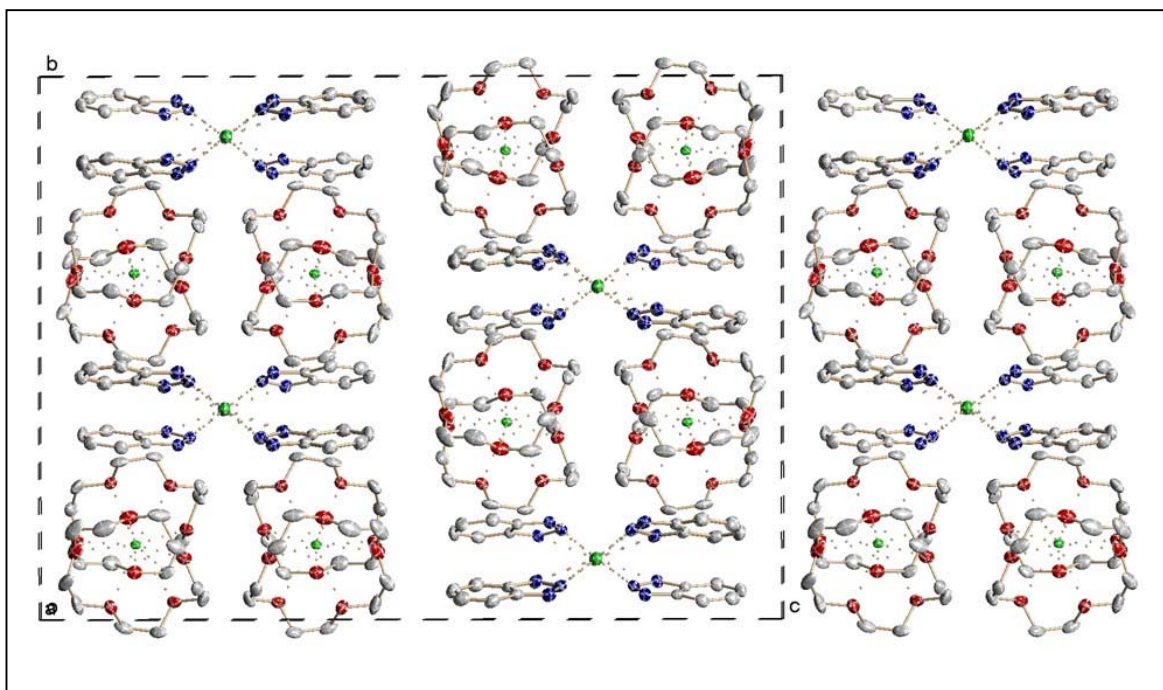


Fig. 96: Structure of **14**

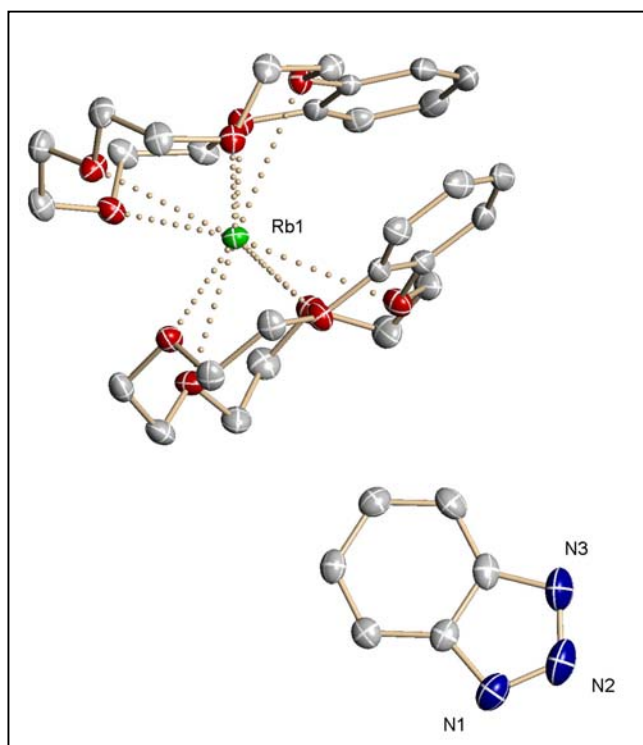


Fig. 97: Structure of **15**

The synthesis of a "naked" benzotriazolide anion has been achieved with the compound rubidium-benzotriazolide—benzo-15-crown-5 (1/2) (**15**) (Fig. 97). The salt like complex consists of one $[\text{Rb}(\text{benzo-15-crown-5})_2]^+$ cation and a naked benzotriazolide anion. The polymeric, isostructural compounds cesium-benzotriazolide—15-crown-5 (3/1) (**17**) and rubidium-benzotriazolide—15-crown-5 (3/1) (**13**) have been formed a very complicated layer structure (Fig. 98: Cs-compound). At the compound

B. Ergebnisse und Diskussion

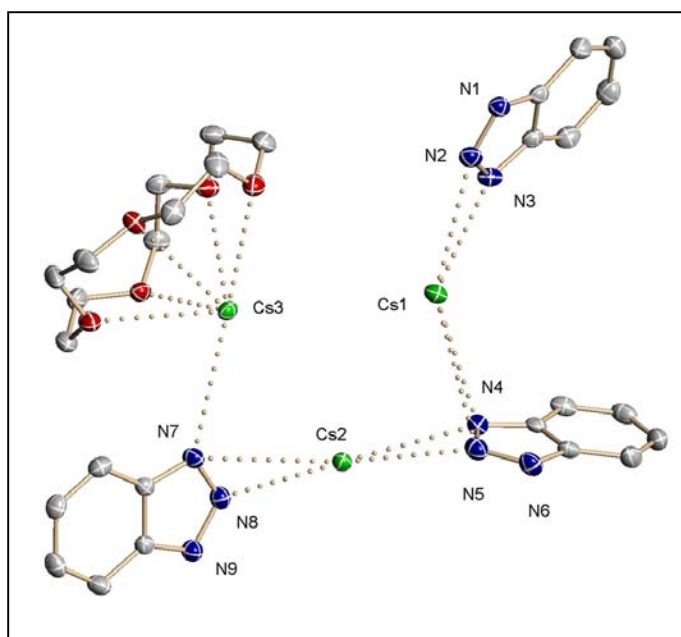


Fig. 98: Asymmetric unit of **17**; **13** has a similar structure

cesiumbenzotriazolide—18-crown-6 (**16**) a η^3 coordination of the benzotriazolide anion over three nitrogen atoms and the alkali metal has been found (Fig. 99).

In the third part, the alkali metal tetramethylpyrrolides have been examined more precisely. Here it was possible to synthesize complexes with different coordination modes of the anion to the metal center. In the monomeric compounds sodium-tetramethylpyrrolide—benzo-15-crown-5 (**20**) and potassium-tetramethylpyrrolide—18-crown-6 (**21**)

(Fig. 100) the tetramethylpyrrolide anion coordinates with a $\sigma(\text{N})$ -bonding to the metal atom.

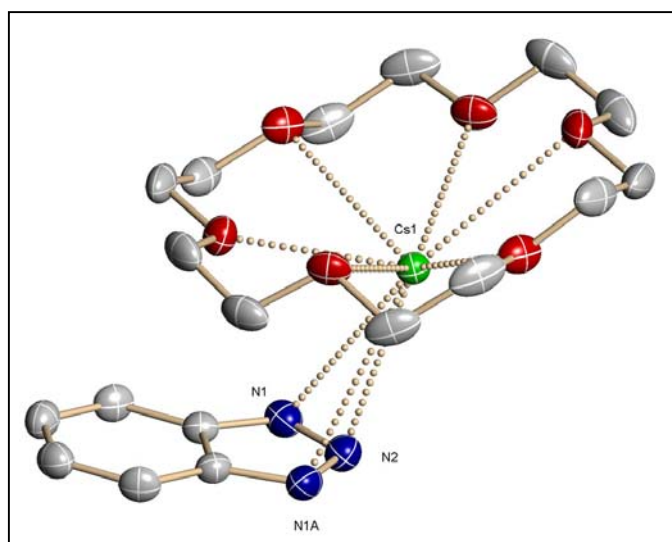


Fig. 99: Structure of **16**

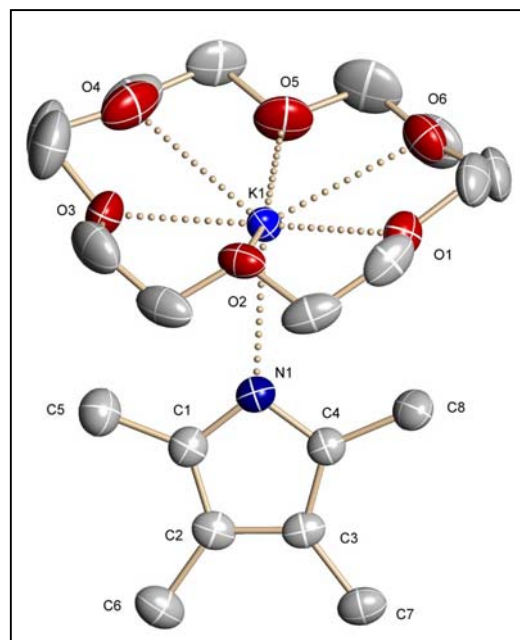


Fig. 100: Structure of **21**

B. Ergebnisse und Diskussion

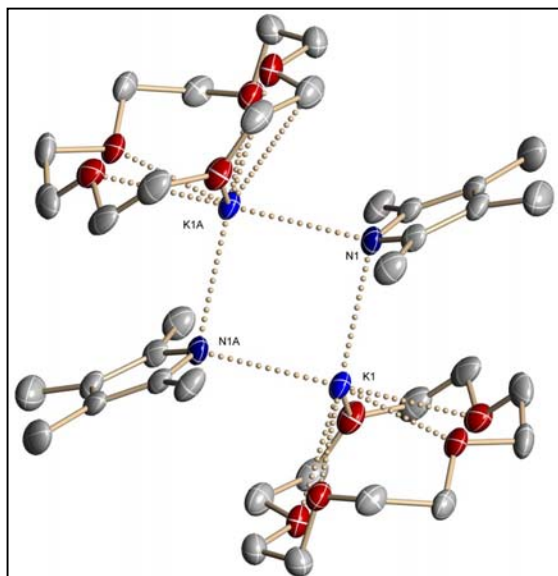


Fig. 101: Structure of **22**

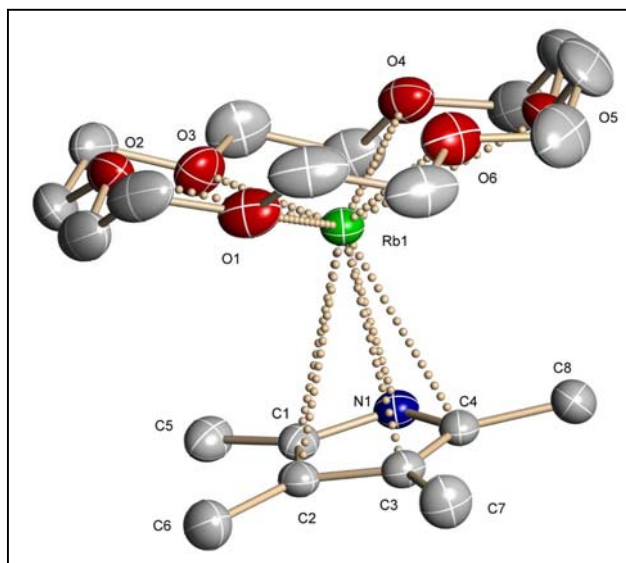


Fig. 102: Structure of **23**

A dimeric compound was obtained by the synthesis of potassium-tetramethylpyrrolide—15-crown-5 (**22**). Every anion serves as a bridging ligand between two cations and forms a planar K_2N_2 ring with the potassium ions (Fig. 101). The compound rubidium-tetramethylpyrrolide—18-crown-6 (**23**) has a monomeric structure. The anion is face-on ordered delivering an unsymmetric η^5 coordination (Fig. 102). Rubidium-tetramethylpyrrolide—15-crown-5 (**24**) shows a dimeric structure (Fig. 103). It was also possible to prepare a compound with a "naked" tetramethylpyrrolide anion in the kind of rubidium-tetramethylpyrrolide—benzo-15-crown-5-THF (1/2/1) (**25a**).

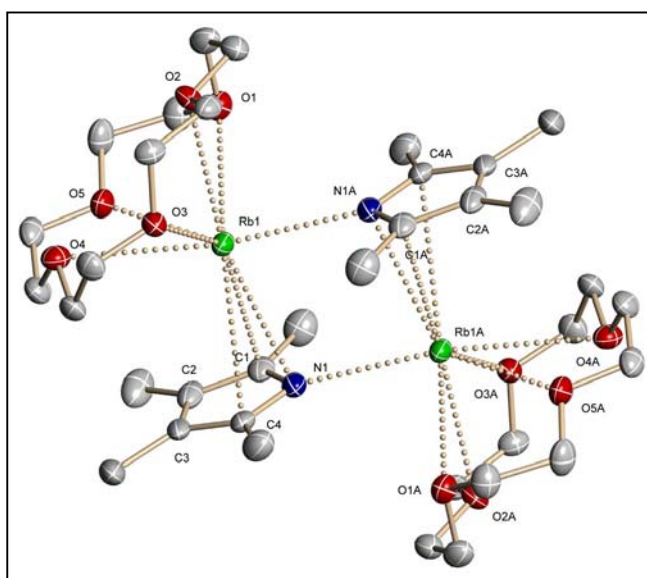


Fig. 103: Structure of **24**

The salt-like compound consists of a $[Rb(\text{benzo-15-crown-5})_2]^+$ -sandwich cation and a non-coordinating tetramethylpyrrolide anion (Fig. 104). The result by the reaction of cesium-tetramethylpyrrolide with 18-crown-6 was also interesting. A compound of the composition cesium-tetramethylpyrrolide—18-crown-6 (1/0.5) (**26**) could be obtained. The solid state structure shows parallel polymeric chains. In this compound the

B. Ergebnisse und Diskussion

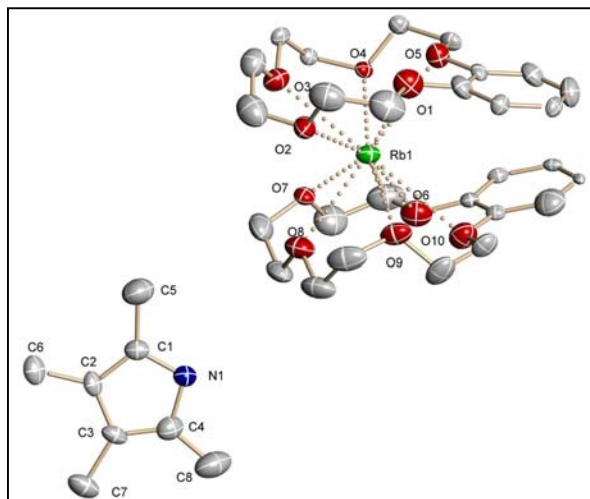


Fig. 104: Structure of **25a**

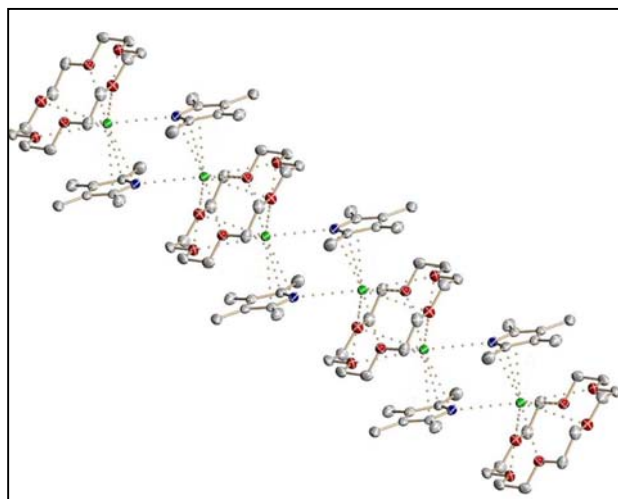


Fig. 105: Structure of **26**

18-crown-6 ligand coordinates over all six oxygen atoms to a cesium cation above its plane and to a second Cs-cation below its plane. The bridging of the cationic complexes plane and to a second Cs-cation below its plane. The bridging of the cationic complexes $[\text{Cs}_2\text{-18-crown-6}]^{2+}$ is performed via two tetramethylpyrrolide anions (Fig.105).

The synthesis, properties and structure of alkali metal carbazolides and their crown ether complexes is examined in the last part of this work. The monomeric compound potassium-carbazolide—18-crown-6 was received by the base adducts of the alkali metal carbazolides (**29**) (Fig. 106). Furthermore two similar built compounds, rubidium-carbazolide—15-crown-5 (**31**) (Fig. 107: Rb-compound) and cesium-

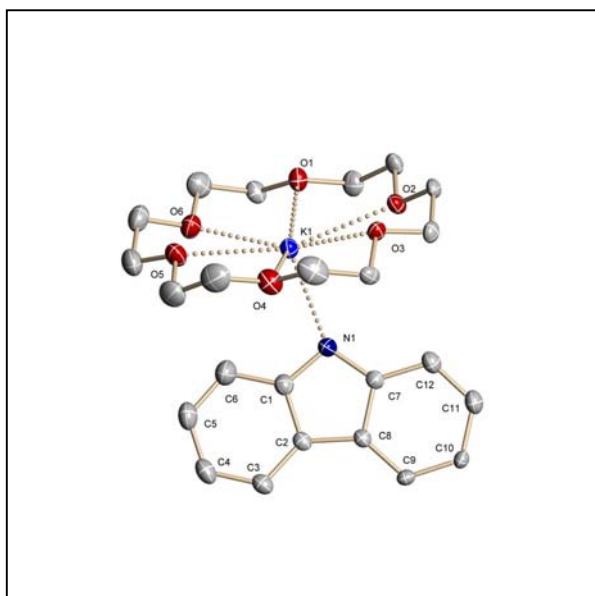


Fig. 106: Structure of **29**

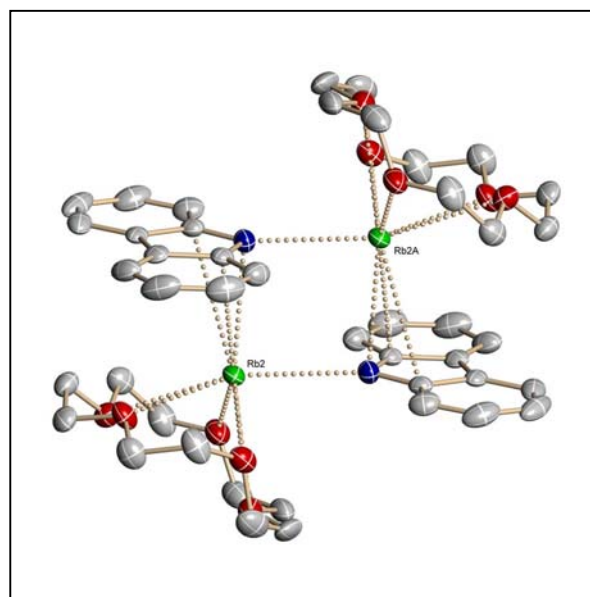


Fig. 107: Structure of **31**

B. Ergebnisse und Diskussion

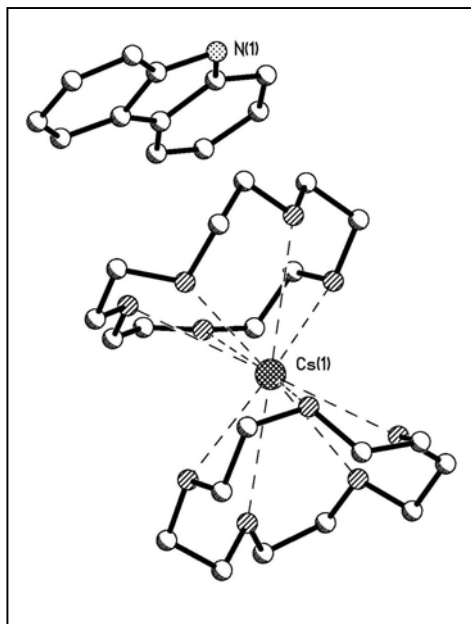


Fig. 108: Structure of **33**

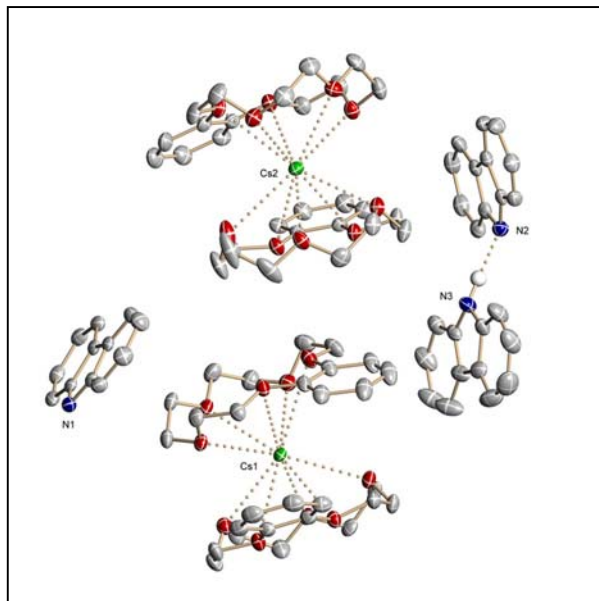


Fig. 109: Structure of **34a**

carbazolidide—18-crown-6 (**32**) have been presented. The carbazolidide anions are η^3 -bonded to one cation and η^1 -bonded to a second metal cation and a M_2N_2 ring is formed. With cesium-carbazolidide and 15-crown-5 single crystals of the composition cesium-carbazolidide—15-crown-5 (1/2) (**33**) have been obtained (Fig. 108). The salt-like complex has a $[Cs(15\text{-crown-5})_2]^+$ cation and a free carbazolidide anion. The reaction with benzo-15-crown-5 yielded cesium-carbazolidide-benzo-15-crown-5—carbazole (1/2/0.5) (**34a**) (Fig. 109). The compound consists of two symmetric independent salt-like $[Cs(\text{benzo-15-crown-5})_2]^+$ cations, a non-coordinated carbazolidide anion and a

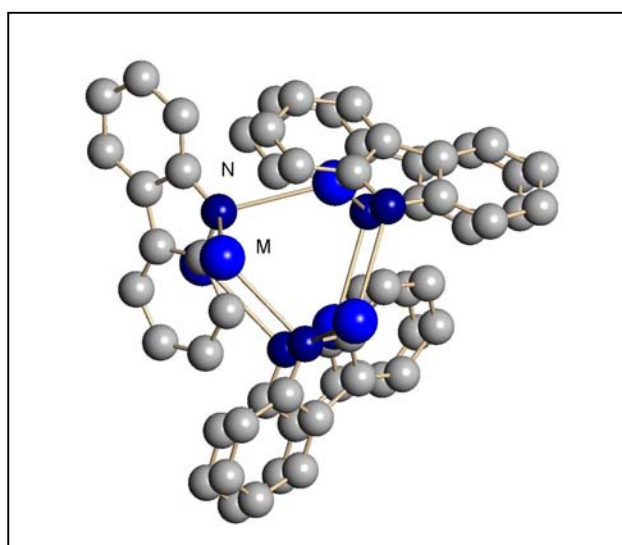


Fig. 110: Structure of **37** and **38**

hydrogendicarbazolidide anion.

After the study of these crown ether adducts, the structures of the base-free alkali metal carbazolidide were also interesting to establish differences in the coordination when solvents molecules are lacking. The structure of solvate-free K, Rb and Cs-carbazolidide have been resolved by X-ray powder diffraction. It turned out that the compounds potassium-carbazolidide (**37**) and

B. Ergebnisse und Diskussion

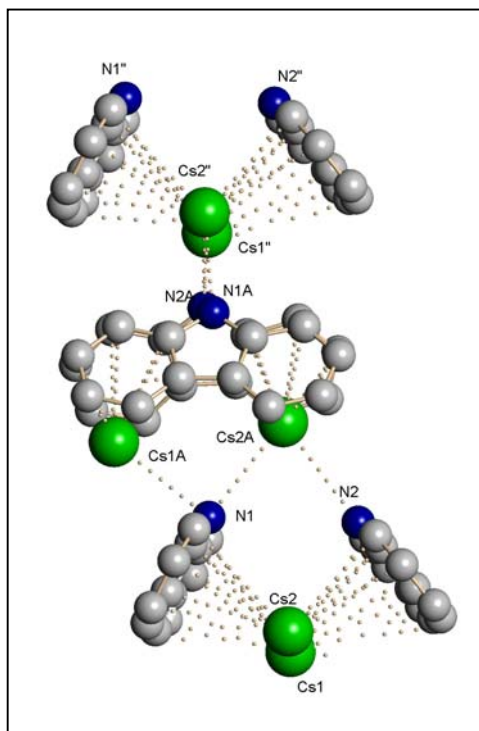


Fig. 111: Structure of

rubidium-carbazolide (**38**) are isostructural. The metal cations and nitrogen atoms build helical loops as a result of the existing 3_1 -screw of the space group (Fig. 110). The solid state structure of cesium-carbazolide build strings along the c-axis where the asymmetric unit is twisted by 90° (Fig. 111). All three compounds build up a complex polymer solid structure as expected.

This paper offers a systematic investigation of crystal structures of some alkali metal azolides, which were rarely investigated in the past. A fascinating structural diversity of this compound group has been investigated in this work. Partly unexpected and very interesting results could be obtained.

C. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechniken

1.1 Präparative Methoden

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Darstellungen sowie weitere an den Präparaten durchgeführte Arbeiten erfolgten durch Anwendung der Schlenk-Technik ^[66] in Apparaturen mit Paraffinöl-Überdruckventil und nachgereinigtem Argon (Oxisorp Anlage, Fa. *Messer Griesheim*) als Schutzgas. Die verwendeten Glasgeräte wurden mehrmals im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftfön ausgeheizt.

1.2 Käuflich erworbene Verbindungen und deren Trocknung

Die folgenden Chemikalien wurden von der Firma *Merck KGaA* (Darmstadt) bezogen: Benzimidazol, Benzophenon, *n*-BuLi/Hexan-Lösung, Carbazol, Diethylether, Dimethoxyethan, Hexamethyldisilazan, *n*-Hexan, Isopropanol, Kalium, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrid, 15-Krone-5, Benzo-15-Krone-5, 18-Krone-6, Magnesiumsulfat, Methyljodid, Natrium, Pentan-2,4-dion, Phosphorpentoxid, Tetrahydrofuran, TMS, Toluol. 1H-Benzotriazol wurde bei der Firma *Acros* bestellt. Tetrahydrofuran-*d*₈ wurde bei der Firma *Isocom AG* (Landshut), Rubidium und Caesium wurden bei der Firma *ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH* und Schweiß-Argon bei der Firma *Linde* bezogen.

Die Befreiung der verwendeten Lösemittel von Wasser- und Sauerstoffspuren geschah in üblichen Umlaufdestillationsapparaturen. Als Trockenmittel wurde entweder eine Natrium-Kalium-Legierung (Diethylether, Dimethoxyethan) oder Kalium eingesetzt.

Benzimidazol, Benzotriazol, Tetramethylpyrrol und Carbazol wurden drei Tage bei 22°C und 10⁻² Torr getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. 15-Krone-5 wurde drei Tage unter Rückfluß mit Calciumhydrid getrocknet und anschließend destilliert. 18-Krone-6 und Benzo-15-Krone-5 wurden mehrere Wochen über Phosphorpentoxid unter vermindertem Druck getrocknet. Das Inertöl für die Präparation der Einkristalle bei der Röntgenstrukturanalyse sowie das Nujol, welches bei der Aufnahme der IR-Spektren verwendet wurde, wurde mehrfach entgast und über Phosphorpentoxid gelagert. Die Ausgangsverbindungen Natriumhexamethyldisilazid

C. Experimenteller Teil

(NaN(SiMe₃)₂), Rubidiumhexamethyldisilazid (RbN(SiMe₃)₂), Caesiumhexamethyldisilazid (CsN(SiMe₃)₂) wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert [67-71].

2. Untersuchungsmethoden

2.1 IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte an einem FT-IR-Gerät der Firma *Perkin-Elmer* mit der Bezeichnung FT-IR PE 1720. Die festen Substanzen wurden als Verreibung in getrocknetem, sauerstofffreiem Nujol zwischen KBr-Platten aufgenommen.

2.2 NMR-Spektroskopie

Die Spektren wurden an einem Gerät der Firma *Varian* (Gemini-2000 BB) bei 200 MHz (¹H-NMR), bei 50.3 MHz (¹³C-NMR) aufgenommen. Zur Identifizierung einiger Verbindungen wurden auch ¹H,¹H-COSY-Spektren aufgenommen und für die Zuordnung der Multiplizität der ¹³C-Signale zusätzlich ein PENDANT-Pulsprogramm verwendet. Als interne Standards dienten Referenzsignale des jeweils verwendeten absolutierten Lösemittels oder des zugesetzten Tetramethylsilans.

2.3 Elementaranalysen

Die Gehalte der dargestellten Verbindungen an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden durch Mikroverbrennungsanalyse auf einem Gerät mit der Bezeichnung CHN-O-RAPID der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* bestimmt. Die Einwaage erfolgte bei allen Verbindungen unter Schutzgas.

2.4 Schmelzpunktbestimmung

Die unkorrigierten Schmelzpunkte (Zersetzungspunkte) wurden in abgeschmolzenen Kapillaren unter Argon mit einem Schmelzpunktapparat nach *Dr. Tottoli (Firma Büchi)* bestimmt.

2.5 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Unter Schutzgasatmosphäre wurde ein Teil der gezüchteten Kristalle in ein inertes, viskoses Paraffinöl (Firma *Burmah Oil*) gegeben, in welchem die stark luft- und hydrolyseempfindlichen Kristalle eine Haltbarkeit von 5 bis 20 Minuten aufwiesen. In dieser Zeit geschah unter dem Polarisationsmikroskop die Kristallauswahl. Ein geeigneter Kristall wurde mit Hilfe eines zähflüssigen Öls auf die Spitze einer dünn ausgezogenen Glaskapillare geheftet und die Kapillare in den Goniometerkopf eingespannt. Der Goniometerkopf wurde umgehend auf das Diffraktometer montiert. Durch den Stickstoffstrom der Tieftemperaturanlage erstarrte das Öl, dadurch befand sich der Kristall bis zum Ende der Messung in inerter Umgebung.

Zur Verfügung stand ein Einkristalldiffraktometer (Bezeichnung: SMART-CCD der Firma Bruker) mit Flächenzähler. Als Röntgenstrahlung wurde eine Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.07$ pm) verwendet.

Der Kristall wurde zentriert und zur Ermittlung der Streufähigkeit wurde ein Rotationsbild aufgenommen. Nach Bestimmung der Gitterparameter erfolgte die Messung der Intensität der Reflexe nach der $\omega/2\theta$ -Scan-Technik. Nach Beendigung der Messung auf dem SMART-CCD wurden die aufgenommenen Frames mit dem Programm SAINT ^[73] ausgelesen. Mit dem Programm SADAB ^[74] erfolgte die Absorptionskorrektur. Anschließend erfolgte die Auswertung mit dem Programmpaket SHELXTL V 5.1 ^[75]. Die Bestimmung der Raumgruppe wurde aufgrund der systematischen Auslöschungsbedingungen mit dem Programm XPREP ^[76] vorgenommen und das Phasenproblem konnte mit Hilfe der direkten Methoden durch das Programm SHELXS-97 ^[76] gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL ^[77] verwendet. Fehlende Atomlagen aus der Strukturlösung wurden durch Differenz-Fourier-Rechnungen ergänzt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit individuellen, anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden jeweils in logischen Gruppen zusammengefasst und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren nach dem „Reitermodell“ gemeinsam geometrisch positioniert.

Die Molekülstrukturzeichnungen wurden mit dem Programm XSHELL ^[78] und XP erstellt. Die in den „kristallographischen Daten“ angegebenen Gütefaktoren R und wR sind wie folgt definiert:

C. Experimenteller Teil

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)}{\sum wF_0^4}}$$

Für alle vermessenen Verbindungen sind die kristallographischen Daten und jeweils ein Strukturmodell in dieser Arbeit aufgeführt.

2.6 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Pulverdiagramme wurden mit einem Stadi-P-Gerät der Firma *STOE Cie GmbH* (Debye-Scherrer-Geometrie, $\text{CuK}\alpha_1$, Ge (111) Monochromator) aufgenommen. Die Datensammlung und Indizierung erfolgte mit dem Programm GUF1 (Dinnebier, Finger, 1998) [79] und ITO (Visser, 1969) [80]. Für die weitere Auswertung und Verfeinerung wurden das Programm GSAS (Larson, von Dreele, 1994) [81] benutzt.

Die Proben wurden in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0.5 mm unter Argonatmosphäre eingefüllt und anschließend abgeschmolzen.

2.7 MO-Rechnungen

Die Optimierung der Strukturen der berechneten Verbindungen geschah mit dem Softwarepaket Spartan `04 der Firma Wavefunktion. Dazu wurde zunächst mit dem implementierten Moleküleditor ein Modell erstellt und dessen minimale Energie berechnet. Zur Berechnung der Geometrie mit der minimalen Energie wurde eine DFT-Rechnung mit der B3LYP-Methode auf dem 6-31G*-Niveau für alle Atome durchgeführt.

3. Entsorgung und Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen [82]

3.1 Entsorgung

Die Entsorgung der dargestellten Alkalimetallazolide geschah durch vorsichtige Hydrolyse durch ein Ethanol/Wasser-Gemisch. Die organische Phase wurde mit Hexan ausgeschüttelt und in den Sammelbehälter für organische, halogenfreie Lösemittel entsorgt. Die wässrige Phase wurde nach dem Neutralisieren in den Abguss gegeben.

C. Experimenteller Teil

Verwendete Lösemittel wurden in die entsprechenden Sammelbehälter für halogenhaltige und halogenfreie Lösemittel entsorgt. Die Reste von Alkalimetallen oder Alkalimetallhydriden wurden unter Schutzgas in einem inerten Lösemittel durch vorsichtiges Zutropfen von Isopropanol und anschließender Zugabe von Wasser entsorgt.

3.2 Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen

	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Argon	-	-	3, 7
Benzimidazol	-	-	24/25
Benzophenon	N	50/53	61
Benzo-15-Krone-5	Xi	36/37/38	24/25
Benzotriazol	T	21/22, 23, 36/37/38	26, 28A, 36/37/39, 45
<i>n</i> -Butyllithium	C, F	14/15, 17, 34, 48/20, 62	6.1, 26, 33, 36/37/39, 45
Carbazol	Xn	40	36/37, 45
Caesium	F, C	14/15, 34	8, 26, 43.7
Diethylether	Xn, F+	12, 19, 22, 66, 67	9, 16, 29, 33
Dimethoxyethan	F, T	60, 61, 11, 19, E20	53, 16, 24/25, 37, 45
Ethanol	F	11	7, 16
Hexamethyldisilazan	F, Xn	11, 20/21/22, 36/37/38	16, 36/37
<i>n</i> -Hexan	Xn, F, N	11, 38, 48/20, 51/53, 62, 65, 67	9, 16, 29, 33, 36/37, 61, 62
Isopropanol	F, Xi	11, 36, 67	7, 16, 24/25, 26
Kalium	C, F	14/15, 34	5.3, 8, 43.6, 45
Kaliumhydrid	F, C	15, 34	7/8, 26, 36/37/39, 43.6, 45
15-Krone-5	Xn	22	25
18-Krone-6	Xn	22	24/25
Magnesiumsulfat	-	-	-
Methyliodid	T	21, 23/25, 37/38, 40	36/37/38, 45

C. Experimenteller Teil

Natrium	F, C	14/15, 34	5.3, 8, 43.7, 45
Pentan-2,4-dion	Xn	10, 22	21, 23, 24/25
Phosphorpentoxid	C	35	22, 26, 45
Rubidium	F, C	14/15, 34	8, 26, 43.7
Tetrahydrofuran	F, Xi	11, 19, 36/37	16, 29, 33
TMS	F+	12	9,16,29,43.3
Toluol	Xn, F	11, 20	16, 25, 29, 33

Die dargestellten polaren Organometallverbindungen stellen durch ihre Reaktivität gegenüber allen wasserhaltigen Stoffen eine Gefahrenquelle dar. Es sollte außerdem jeglicher Hautkontakt vermieden werden.

4. Synthese der Verbindungen

4.1 Versuch der Synthese von Lithiumbenzimidazolid—15-Krone-5

Butyllithium (0.32 g; 0.46 mL; 5.0 mmol einer 15%igen Lösung in *n*-Hexan) und Benzimidazol (0.59 g; 5.0 mmol) wurden in 20 mL THF zusammen gegeben, wobei sich ein Niederschlag bildete. Nach der Zugabe von 15-Krone-5 (1.1 g; 1.0 mL; 5.0 mmol) blieb die Lösung trüb. Die Lösung wurde abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und das Produkt anschließend mit *n*-Hexan gefällt, filtriert, gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Charakterisierung: farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: schlecht löslich in THF, *n*-Hexan, Toluol und Diethylether.

Schmelzpunkt: 142 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	59.30	7.32	8.14
Bestimmt: (%)	65.81	4.06	19.05

IR (Nujol): ν (in cm^{-1}) 3148, 11616, 1353, 1273, 1249, 1121, 1042, 941, 857, 694.

$^1\text{H-NMR}$, (200 MHz, THF- d_8): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF- d_8 nicht aufgenommen werden.

$^{13}\text{C-NMR}$, (50.3 MHz, THF- d_8): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF- d_8 nicht aufgenommen werden.

Die Verbindung konnte nicht in einer sauberen Zusammensetzung erhalten werden.

C. Experimenteller Teil

4.2 Synthese von Natriumbenzimidazolid—18-Krone-6 (1)

Natriumhexamethyldisilazid (0.24 g; 1.3 mmol) und Benzimidazol (0.20 g; 1.7 mmol) wurden in 10 mL THF zusammen gegeben, wobei sich die Lösung trübte. Nach der Zugabe von 18-Krone-6 (0.39 g; 1.5 mmol) löste sich der Niederschlag wieder auf. Die Lösung wurde abfiltriert, das Produkt durch Zugabe von etwa 5 mL *n*-Hexan gefällt, filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung des Produktes mit *n*-Hexan, wurde ein Teil der Lösung zuerst vorsichtig damit überschichtet und stehen gelassen. Es konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.32 g (0.80 mmol) Natriumbenzimidazolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 62% bezogen auf NaHMDS.

Charakterisierung: Natriumbenzimidazolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: gut in THF; schlecht löslich in *n*-Hexan, Toluol und Diethylether.

Schmelzpunkt: 150 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₉H₂₉O₆N₂Na

Molare Masse (in g/mol): 404.44

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	56.43	7.23	6.93
Bestimmt: (%)	54.51	7.14	6.50

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 3035, 1599, 1353, 1272, 1225, 1107, 1060, 956, 738, 431.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.55 (s, 24H, CH₂-Krone); 6.78 (dd, 2H, H4, H5 Benzimidazolid); 7.46 (dd, 2H, H3, H6 Benzimidazolid); 7.87 (s, 1H, H7 Benzimidazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 70.98 (CH₂-Krone); 117.04 (C3, C6 Benzimidazolid); 129.22 (C4, C5 Benzimidazolid); 147.87 (C1, C2 Benzimidazolid); 154.04 (C7 Benzimidazolid).

C. Experimenteller Teil

4.3 Synthese von Natriumbenzimidazolid—15-Krone-5 (2)

Natriumhexamethyldisilazid (0.42 g; 2.3 mmol) und Benzimidazol (0.28 g; 2.4 mmol) wurden in 10 mL THF zusammen gegeben, wobei sich die Lösung trübte. Bei der Zugabe von 15-Krone-5 (0.50 g; 0.45 mL; 2.3 mmol) löste sich der Niederschlag. Die Lösung wurde über eine G4-Fritte filtriert und das Produkt anschließend mit *n*-Hexan gefällt, filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung des Produktes mit *n*-Hexan, wurde ein Teil der Lösung zuerst vorsichtig damit überschichtet. Es konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.68 g (1.9 mmol) Natriumbenzimidazolid—15-Krone-5 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 82% bezogen auf NaHMDS.

Charakterisierung: Natriumbenzimidazolid—15-Krone-5 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: gut in THF; schlecht löslich in *n*-Hexan, Toluol und Diethylether.

Schmelzpunkt: 155 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₇H₂₅O₅N₂Na

Molare Masse (in g/mol): 360.39

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	56.66	6.99	7.7
Bestimmt: (%)	55.79	6.68	8.68

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 3035, 1599, 1353, 1273, 1227, 1116, 947, 744, 429.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.63 (s, 20H, CH₂-Krone); 6.79 (dd, 2H, H4, H5 Benzimidazolid); 7.46 (dd, 2H, H3, H6 Benzimidazolid); 7.86 (s, 1H, H7 Benzimidazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 70.96 (CH₂-Krone); 118.42 (C3, C6 Benzimidazolid); Resonanzen für die weiteren Benzimidazolid-Kohlenstoffatome im Untergrund.

C. Experimenteller Teil

4.4 Synthese von Kaliumbenzimidazolid—18-Krone-6 (3)

Kaliumhydrid (0.06 g; 1.6 mmol) und Benzimidazol (0.21 g; 1.78 mmol) wurden jeweils in 5 mL THF mit einander versetzt. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag, der sich nach Zugabe von 18-Krone-6 (0.39 g; 1.5 mmol) zum größten Teil wieder löste. Die Suspension wurde über eine G4-Fritte filtriert und das Produkt aus dem Filtrat mit *n*-Hexan gefällt und filtriert. Nach dem Waschen mit weiterem *n*-Hexan wurde es im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung des Produktes mit *n*-Hexan, wurde ein Teil der Lösung zuerst vorsichtig damit überschichtet und stehen gelassen. Es bildeten sich nach einigen Tagen bei RT blockartige Kristalle.

Ausbeute: Es wurden 0.40 g (0.95 mmol) Kaliumbenzimidazolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 60% bezogen auf Kaliumhydrid.

Charakterisierung: Kaliumbenzimidazolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff und bildet blockartige Kristalle, die bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb werden.

Löslichkeit: mäßig löslich in THF; schlecht in *n*-Hexan und Diethylether.

Schmelzpunkt: 185 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₉H₂₉O₆N₂K

Molare Masse (in g/mol) : 420.55

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	54.26	6.95	6.66
Bestimmt: (%)	53.39	6.98	6.95

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 3035, 2746, 1749, 1597, 1351, 1285, 1272, 1252, 1179, 1104, 962, 838, 742.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.61 (s, 24H, CH₂-Krone); 6.74 (dd, 2H, H4, H5 Benzimidazolid); 7.45 (dd, 2H, H3, H6 Benzimidazolid); 7.85 (s, 1H, H7 Benzimidazolid).

C. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR, (50.3 MHz, THF- d_8): δ (in ppm) 71.22 (CH_2 -Krone); 118.07 (C3, C6 Benzimidazolid); 129,22 (C4, C5 Benzimidazolid); Resonanzen für die weiteren Benzimidazolid-Kohlenstoffatome im Untergrund.

Pulverröntgendiffraktogramm:

Das simulierte Diffraktogramm stimmt mit dem gemessenen überein.

4.5 Synthese von Kaliumbenzimidazolid—15-Krone-5 (1/2) (4)

Kaliumhydrid (0.05 g; 1.3 mmol) und Benzimidazol (0.15 g; 1.29 mmol) wurden in 10 mL THF zusammen gegeben, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Nachdem keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war (20h, Raumtemperatur), wurde durch die Zugabe von 15-Krone-5 (0.56 g; 0.50 mL; 2.5 mmol) der Niederschlag wieder in Lösung gebracht. Diese Lösung wurde abfiltriert, das Produkt mit *n*-Hexan gefällt, filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung des Produktes mit *n*-Hexan, wurde ein Teil der Lösung zuerst vorsichtig damit überschichtet. Es bildeten sich nach einer Stunde bei RT blockartige Kristalle.

Ausbeute: Es wurden 0.38 g (0.64 mmol) Kaliumbenzimidazolid—15-Krone-5 (1/2) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 49% bezogen auf Kaliumhydrid.

Charakterisierung: Kaliumbenzimidazolid—15-Krone-5 (1/2) ist ein farbloser Feststoff und bildet blockartige Kristalle, die bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb werden.

Löslichkeit: gut in THF; schlecht löslich in *n*-Hexan, Toluol und Diethylether.

Schmelzpunkt: 160 °C (Zersetzung)

Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{K}$

Molare Masse (in g/mol): 596.76

C. Experimenteller Teil

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	54.34	7.60	4.69
Bestimmt: (%)	53.46	7.54	4.64

IR (Nujol): ν (in cm^{-1}) 3187, 1595, 1360, 1271, 1247, 1120, 1092, 939, 858, 747.

$^1\text{H-NMR}$, (200 MHz, THF- d_8): δ (in ppm) 3.58 (s, 40H, CH_2 -Krone); 6.65 (dd, 2H, H4, H5 Benzimidazolid); 7.38 (dd, 2H, H3, H6 Benzimidazolid); 7.74 (s, 1H, H7 Benzimidazolid).

$^{13}\text{C-NMR}$, (50.3 MHz, THF- d_8): δ (in ppm) 71.22 (CH_2 -Krone); 118.07 (C3, C6 Benzimidazolid); 129.22 (C4, C5 Benzimidazolid); 149.01 (C1, C2 Benzimidazolid); 154.54 (C 7 Benzimidazolid).

Pulverröntgendiffraktogramm:

Das simulierte Diffraktogramm stimmt mit dem gemessenen nicht überein.

4.6 Synthese von Rubidiumbenzimidazolid—18-Krone-6 (5)

Zur einer Lösung von Rubidiumhexamethyldisilazid (0.10 g; 0.40 mmol) in ca. 10 mL THF wurde Benzimidazol (0.05 g ; 0.45 mmol) gegeben, wobei sich nach einigen Stunden Rühren bei Raumtemperatur ein weißer Niederschlag bildete. Dieser Niederschlag löste sich nach der Zugabe von 18-Krone-6 (0.13 g; 0.50 mmol). Die Lösung wurde abfiltriert, das Produkt mit *n*-Hexan gefällt, filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Kristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.08 g (0.18 mmol) Rubidiumbenzimidazolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 43% bezogen auf RbHMDS.

C. Experimenteller Teil

Charakterisierung: Rubidiumbenzimidazolid—18-Krone-6 ist ein farbloser, kristalliner Feststoff und bildet blockartige Kristalle, die bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb werden.

Löslichkeit: gut in THF; schlecht löslich in *n*-Hexan, Toluol und Diethylether.

Schmelzpunkt: 156 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₉H₂₉O₆N₂Rb

Molare Masse (in g/mol): 466.92

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	48.88	6.26	6.00
Bestimmt: (%)	48.79	6.51	5.94

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 3044, 2710, 1743, 1596, 1351, 1266, 114, 1103, 957, 835, 749.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.52 (s, 24H, CH₂-Krone); 6.74 (dd, 2H, H₄, H₅ Benzimidazolid); 7.43 (dd, 2H, H₃, H₆ Benzimidazolid); 7.81 (s, 1H, H₇ Benzimidazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.14 (CH₂-Krone); 117.55 (C₃, C₆ Benzimidazolid); 129.21 (C₄, C₅ Benzimidazolid); Resonanzen für die weiteren Benzimidazolid-Kohlenstoffatome im Untergrund.

Pulverröntgendiffraktogramm:

Das gemessene Diffraktogramm stimmt mit dem simulierten überein.

4.7 Synthese von Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6 (6)

Caesiumhexamethyldisilazid (0.13 g; 0.44 mmol) und Benzimidazol (0.06 g; 0.51 mmol) wurden jeweils in 5 mL THF gelöst und zusammen gegeben, wobei sich die Lösung trübte. Nach Zugabe von 18-Krone-6 (0.13 g; 0.50 mmol) löste sich der Niederschlag langsam auf und die Lösung verfärbte sich leicht gelblich. Anschließend wurde die

C. Experimenteller Teil

Lösung filtriert und das Produkt mit *n*-Hexan gefällt. Der farblose, voluminöse Niederschlag, wurde dann abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan wurden Kristalle der Zusammensetzung Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6—THF für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.15 g (0.29 mmol) Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 66% bezogen auf CsHMDS.

Charakterisierung: Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb werden.

Löslichkeit: gut in THF; schlecht in *n*-Hexan und Toluol.

Schmelzpunkt: 158 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₉H₂₉O₆N₂Cs

Molare Masse (in g/mol): 514.36

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	44.37	5.68	5.45
Bestimmt: (%)	43.61	5.54	5.27

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 3056, 1587, 1351, 1270, 1251, 1109, 961, 840, 743.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.58 (s, 24H, CH₂-Krone); 6.69 (dd, 2H, H₄, H₅ Benzimidazolid); 7.41 (dd, 2H, H₃, H₆ Benzimidazolid) 7.77 (s, 1H, H₇ Benzimidazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 70.99 (CH₂-Krone); 117.04 (C₃, C₆ Benzimidazolid); Resonanzen für die weiteren Benzimidazolid-Kohlenstoffatome im Untergrund.

Pulverröntgendiffraktogramm:

Das simulierte Diffraktogramm stimmt mit dem gemessenen nicht überein.

C. Experimenteller Teil

4.8 Versuch der Synthese von Lithiumbenzotriazolid—15-Krone-5

Zu einer klaren Lösung von Butyllithium (0.32 g; 0.46 mL; 5.0 mmol einer 15%igen Lösung in *n*-Hexan) in 10 mL THF wurde unter Rühren Benzotriazol (0.61 g; 5.10 mmol) gegeben, wobei sich die Lösung trübte. Nach Zugabe von 15-Krone-5 (1.10 g; 1.00 mL; 5.00 mmol) wurde das Produkt aus einer klaren Lösung mit 5 mL *n*-Hexan gefällt und anschließend über eine G4-Fritte filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Es konnten durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.12 g farbloses Pulver erhalten.

Charakterisierung: Farbloses Pulver, das bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun wird.

Löslichkeit: gut in THF; schlecht löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 281 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₆H₂₄N₃O₅Li

Molare Masse (in g/mol): 345.32

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	55.65	7.01	12.17
Bestimmt: (%)	33.81	3.24	132.37

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2742, 2713, 1580, 1354, 1302, 1252, 114, 972, 842, 723, 705.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.58 (s, 20 H, CH₂-Krone); 6.82 (dd, 2H, H4, H5 Benzotriazolid); 7.66 (dd, 2H, H3, H6 Benzotriazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.1 (CH₂-Krone); 117.2 (C3, C6 Benzotriazolid); 119.6 (C4, C5 Benzotriazolid); 147.1 (C1, C2 Benzotriazolid).

Die Verbindung konnte nicht in einer sauberen Zusammensetzung erhalten werden.

C. Experimenteller Teil

4.9 Synthese von Natriumbenzotriazolid—18-Krone-6 (7)

Zu einer klaren Lösung von Natriumhexamethyldisilazid (0.18 g; 1.00 mmol) in 10 mL THF wurde unter Rühren Benzotriazol (0.12 g; 1.00 mmol) gegeben. Der entstandenen Niederschlag löste sich zum größten Teil nach Zugabe von 18-Krone-6 (0.26 g; 1.00 mmol) wieder auf. Das Produkt wurde nach dem Filtrieren mit 5 mL *n*-Hexan aus dem Filtrat gefällt, anschließend über eine G4-Fritte filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Es konnten durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.32 g (0.78 mmol) Natriumbenzotriazolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 78% bezogen auf NaHMDS.

Charakterisierung: Natriumbenzotriazolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: mäßig in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 125 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₈H₂₈N₃O₆Na

Molare Masse (in g/mol): 405.43

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	53.33	6.96	10.36
Bestimmt: (%)	52.83	6.46	13.33

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2721, 1593, 1355, 1251, 1104, 1066, 967, 840, 746.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.58 (s, 4H, CH₂-Krone); 6.89 (dd, 2H, H4, H5 Benzotriazolid); 7.71 (dd, 2H, H3, H6 Benzotriazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.6 (CH₂-Krone); 117.0 (C3, C6 Benzotriazolid); 120.5 (C4, C5 Benzotriazolid); 146.0 (C1, C2 Benzotriazolid).

C. Experimenteller Teil

4.10 Synthese von Natriumbenzotriazolid—15-Krone-5 (8)

Zu einer klaren Lösung von Natriumhexamethyldisilazid (0.18 g; 1.00 mmol) in 10 mL THF wurde unter Rühren Benzotriazol (0.12 g; 1.00 mmol) gegeben, wobei ein Niederschlag entstand. Nach Zugabe von 15-Krone-5 (0.22 g; 0.20 mL; 1.00 mmol) wurde das Produkt aus einer klaren Lösung mit 5 mL *n*-Hexan gefällt und anschließend über eine G4-Fritte filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Es konnten durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.21 g (0.58 mmol) Natriumbenzotriazolid—15-Krone-5 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 58% bezogen auf NaHMDS.

Charakterisierung: Natriumbenzotriazolid—15-Krone-5 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: mäßig in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 82 °C

Summenformel: C₁₆H₂₄N₃O₅Na

Molare Masse (in g/mol): 361.37

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	53.18	6.69	11.63
Bestimmt: (%)	53.19	6.89	10.27

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2731, 1593, 1353, 1250, 1132, 945, 828, 740, 692.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.61 (s, 20 H, CH₂-Krone); 6.81 (dd, 2H, H4, H5 Benzotriazolid); 7.62 (dd, 2H, H3, H6 Benzotriazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.5 (CH₂-Krone); 117.0 (C3, C6 Benzotriazolid); 119.6 (C4, C5 Benzotriazolid); 147.1 (C1, C2 Benzotriazolid).

C. Experimenteller Teil

4.11 Synthese von Kaliumbenzotriazolid—18-Krone-6 (9)

Zu einer Suspension von Kaliumhydrid (0.02 g; 0.50 mmol) in 10 mL THF wurde unter Rühren Benzotriazol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben. Unter starker Gasentwicklung bildete sich ein weißer Niederschlag, der sich bei der Zugabe von 18-Krone-6 (0.13 g; 0.50 mmol) zum größten Teil wieder löste. Nach dem Abfiltrieren wurde das Produkt im Filtrat mit *n*-Hexan gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Eine gesättigte Lösung des Produktes in THF wurde mit *n*-Hexan überschichtet. Es bildeten sich nach einem Tag bei Raumtemperatur Kristalle.

Ausbeute: Es wurden 0.19 g (0.45 mmol) Kaliumbenzotriazolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 90 % bezogen auf Kaliumhydrid .

Charakterisierung: Kaliumbenzotriazolid—18-Krone-6 ist ein weißer Feststoff und bildet nadelartige Kristalle, die bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb werden.

Löslichkeit: mäßig in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 106 °C

Summenformel: C₁₈H₂₈N₃O₆K

Molare Masse (in g/mol): 421.53

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	51.29	6.70	9.97
Bestimmt: (%)	50.50	6.94	7.98

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 1967, 1591, 1352, 1274, 1253, 1108, 955, 836, 745.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₃): δ (in ppm) 3.56 (s, 24 H, CH₂-Krone); 6.96 (dd, 2H, H4, H5 Benzotriazolid); 7.74 (dd, 2H, H3, H6 Benzotriazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₃): δ (in ppm) 71.4 (CH₂-Krone); 116.8 (C3, C6 Benzotriazolid); 121.2 (C4, C5 Benzotriazolid); 145.3 (C1, C2 Benzotriazolid).

C. Experimenteller Teil

4.12 Synthese von Kaliumbenzotriazolid—15-Krone-5 (1/2) (10)

Zu einer Suspension von Kaliumhydrid (0.02 g; 0.50 mmol) in 10 mL THF wurde unter Rühren Benzotriazol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben. Unter starker Gasentwicklung bildete sich ein weißer Niederschlag, der sich bei der Zugabe von 15-Krone-5 (0.22 g; 0.2 mL; 1.00 mmol) zum größten Teil wieder löste. Nach dem Abfiltrieren wurde das Produkt im Filtrat mit *n*-Hexan gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Eine gesättigte Lösung des Produktes in THF wurde mit *n*-Hexan überschichtet. Es bildeten sich nach einem Tag bei Raumtemperatur Kristalle.

Ausbeute: Es wurden 0.18 g (0.30 mmol) Kaliumbenzotriazolid—15-Krone-5 (1/2) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 60 % bezogen auf Kaliumhydrid .

Charakterisierung: Kaliumbenzotriazolid—15-Krone-5 (1/2) ist ein weißer Feststoff und bildet nadelartige Kristalle, die bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb werden.

Löslichkeit: mäßig in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 111 °C

Summenformel: C₂₆H₄₄N₃O₁₀K

Molare Masse (in g/mol): 597.75

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	52.24	7.42	7.03
Bestimmt: (%)	51.12	7.66	5.08

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 1593, 1356, 1280, 1253, 1119, 1091, 1040, 938, 854, 777, 745.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₃): δ (in ppm) 3.53 (s, 40 H, CH₂-Krone); 6.93 (dd, 2H, H4, H5 Benzotriazolid); 7.76 (dd, 2H, H3, H6 Benzotriazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₃): δ (in ppm) 70.2 (CH₂-Krone); 116.9 (C3, C6 Benzotriazolid); 120.6 (C4, C5 Benzotriazolid); 145.6 (C1, C2 Benzotriazolid).

C. Experimenteller Teil

4.13 Synthese von Kaliumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (11)

Zu einer Suspension von Kaliumhydrid (0.02 g; 0.50 mmol) in 10 mL THF wurde unter Rühren Benzotriazol (0.12 g; 1.00 mmol) gegeben. Unter starker Gasentwicklung bildete sich ein weißer Niederschlag, der sich bei der Zugabe von Benzo-15-Krone-5 (0.26 g; 1.00 mmol) zum größten Teil wieder löste. Nach dem Abfiltrieren wurde das Produkt im Filtrat mit *n*-Hexan gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung mit *n*-Hexan wurde die Lösung damit überschichtet. Es bildeten sich nach einem Tag bei Raumtemperatur Kristalle der Zusammensetzung Kaliumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5—Benzotriazol (1/2/0.5).

Ausbeute: Es wurden 0.28 g (0.40 mmol) Kaliumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 81% bezogen auf Kaliumhydrid .

Charakterisierung: Kaliumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) ist ein weißer Feststoff , der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: mäßig in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 93 °C

Summenformel: C₃₄H₄₄N₃O₁₀K

Molare Masse (in g/mol): 693.84

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	58.86	6.39	6.06
Bestimmt: (%)	57.41	6.89	5.60

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2726, 1901, 1772, 1595, 1314, 1255, 1126, 947, 740, 606.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.54 (s, 16 H, CH₂-Krone); 3.74 (m, 8 H, CH₂-Krone); 4.00 (m, 8 H, CH₂-Krone); 6.60 (m, 8 H, (CH-Krone)); 6.83 (dd, 2H, H4, H5 Benzotriazolid); 7.63 (dd, 2H, H3, H6 Benzotriazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 69.4, 70.0, 70.9, 71.5 (CH₂-Krone); 114.8, 122.0 (CH-Krone Benzo-Ring); 116.8 (C3, C6 Benzotriazolid); 122.2 (C4, C5 Benzotriazolid); 144.1 (C1, C2 Benzotriazolid); 150.1 (C-Krone quartär).

C. Experimenteller Teil

4.14 Synthese von Rubidiumbenzotriazolid—18-Krone-6 (12)

Eine Lösung von Rubidiumhexamethyldisilazid (0.12 g; 0.50 mmol) in 5 mL THF wurde über eine G3-Fritte filtriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren Benzotriazol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der bei der Zugabe von 18-Krone-6 (0.13 g; 0.50 mmol) sich wieder löste. Das Produkt wurde mit *n*-Hexan gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Es konnten durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.18 g (0.38 mmol) Rubidiumbenzotriazolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 77% bezogen auf RbHMDS.

Charakterisierung: Rubidiumbenzotriazolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird

Löslichkeit: gut in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 94 °C

Summenformel: C₁₈H₂₈N₃O₆Rb

Molare Masse (in g/mol): 467.91

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	46.21	6.03	8.98
Bestimmt: (%)	47.47	7.92	8.03

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2921, 2140, 1596, 1285, 1250, 1107, 1060, 959, 860, 780.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.58 (s, 24 H, CH₂-Krone); 6.77 (dd, 2H, H4, H5 Benzotriazolid); 7.59 (dd, 2H, H3, H6 Benzotriazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.7 (CH₂-Krone); Resonanzen für die Benzotriazolid-Kohlenstoffatome im Untergrund.

C. Experimenteller Teil

4.15 Synthese von Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) (13)

Eine Lösung von Rubidiumhexamethyldisilazid (0.12 g; 0.50 mmol) in 5 mL THF wurde über eine G3-Fritte filtriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren Benzotriazol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der bei der Zugabe von 15-Krone-5 (0.11 g; 0.10 mL; 0.50 mmol) sich wieder zum größten Teil löste. Das Produkt wurde nach dem Filtrieren mit *n*-Hexan aus dem Filtrat gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Es konnten durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan geeignete Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.18 g (0.22 mmol) Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 44% bezogen auf RbHMDS.

Charakterisierung: Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird

Löslichkeit: mäßig in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 121 °C (Zers.)

Summenformel: C₂₈H₃₂N₉O₅Rb₃

Molare Masse (in g/mol): 831.03

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	40.47	3.88	15.17
Bestimmt: (%)	44.89	4.14	13.44

Trotz mehrfacher Synthese dieser Verbindung konnte keine saubere Elementaranalyse erhalten werden. Bei der Einwaage der Verbindung für die Elementaranalyse kann es zur Zersetzung kommen.

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 3192, 2731, 1593, 1356, 1253, 1119, 1091, 938, 854, 754.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) δ 3.58 (s, 20 H, CH₂-Krone); 6.88 (dd, 6H, H4, H5 Benzotriazolid); 7.65 (dd, 6H, H3, H6 Benzotriazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.7 (CH₂-Krone); 120.4 (C4, C5 Benzotriazolid); Resonanzen für die weiteren Benzotriazolid-Kohlenstoffatome im Untergrund.

C. Experimenteller Teil

4.16 Synthese von Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (14)

Eine Lösung von Rubidiumhexamethyldisilazid (0.12 g; 0.50 mmol) in 5 mL THF wurde über eine G3-Fritte filtriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren Benzotriazol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der bei der Zugabe von 15-Krone-5 (0.22 g; 0.20 mL; 1.00 mmol) zum größten Teil wieder in Lösung ging. Das Produkt wurde nach dem Filtrieren mit 5 mL *n*-Hexan aus dem Filtrat gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung des Produktes mit *n*-Hexan, wurde ein Teil der Lösung zuerst vorsichtig damit überschichtet und stehen gelassen. Es bildeten sich nach einem Tag bei RT nadelartige Kristalle.

Ausbeute: Es wurden 0.17 g (0.40 mmol) Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 80% bezogen auf RbHMDS.

Charakterisierung: Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun wird

Löslichkeit: mäßig in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 141 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₆H₂₄N₃O₅Rb

Molare Masse (in g/mol): 423.85

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	45.34	5.71	9.91
Bestimmt: (%)	45.19	6.32	7.14

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2926, 1970, 1597, 1297, 1252, 1108, 992, 961, 860, 748.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.59 (s, 40 H, CH₂-Krone); 6.77 (dd, 2H, H4, H5 Benzotriazolid); 7.59 (dd, 2H, H3, H6 Benzotriazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.6 (CH₂-Krone); 117.0 (C3, C6 Benzotriazolid); Resonanzen für die weiteren Benzotriazolid-Kohlenstoffatome im Untergrund.

C. Experimenteller Teil

4.17 Synthese von Rubidiumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (15)

Eine Lösung von Rubidiumhexamethyldisilazid (0.12 g; 0.50 mmol) in 5 mL THF wurde über eine G3-Fritte filtriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren Benzotriazol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der bei der Zugabe von Benzo-15-Krone-5 (0.26 g; 1.00 mmol) sich wieder zum größten Teil löste. Das Produkt wurde nach dem Abfiltrieren mit *n*-Hexan aus dem Filtrat gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung des Produktes mit *n*-Hexan, wurde ein Teil der Lösung zuerst vorsichtig damit überschichtet und bei -20°C gelagert. Es bildeten sich nach einigen Tagen nadelartige Kristalle.

Ausbeute: Es wurden 0.21 g (0.28 mmol) Rubidiumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 57% bezogen auf RbHMDS.

Charakterisierung:

Rubidiumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird

Löslichkeit: mäßig in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 83 °C

Summenformel: C₃₄H₄₄N₃O₁₀Rb

Molare Masse (in g/mol): 740.21

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	55.17	5.99	5.68
Bestimmt: (%)	53.37	6.51	7.38

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2726, 2200, 1901, 1772, 1595, 1314, 1255, 1126, 946, 849, 740.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.66 (s, 16 H, CH₂-Krone); 3.81 (m, 8 H, CH₂-Krone); 4.05 (m, 8 H, CH₂-Krone); 6.85 (m, 8 H, (CH-Krone)); 6.92 (dd, 2H, H₄, H₅ Benzotriazolid); 7.66 (dd, 2H, H₃, H₆ Benzotriazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 70.2, 70.7, 71.9, 72.4 (CH₂-Krone); 150.7 (C-Krone quartär); Resonanzen für die weiteren Benzotriazolid- und Benzo-15-Krone-5-Kohlenstoffatome im Untergrund.

C. Experimenteller Teil

4.18 Synthese von Caesiumbenzotriazolid—18-Krone-6 (16)

Eine Lösung von Caesiumhexamethyldisilazid (0.15 g; 0.50 mmol) in 10 mL THF wurde über eine G3-Fritte filtriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren Benzotriazol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der nach Zugabe von 18-Krone-6 (0.13 g; 0.50 mmol) sich wieder zum größten Teil löste. Nach dem Abfiltrieren wurde das Produkt mit *n*-Hexan gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung des Produktes mit *n*-Hexan, wurde die Lösung zuerst vorsichtig damit überschichtet und stehen gelassen. Es bildeten sich nach einem Tag bei RT nadelartige Kristalle.

Ausbeute: Es wurden 0.20 g (0.39 mmol) Caesiumbenzotriazolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 78% bezogen auf CsHMDS.

Charakterisierung: Caesiumbenzotriazolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb werden.

Löslichkeit: mäßig in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 111 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₈H₂₈N₃O₆Cs

Molare Masse (in g/mol): 515.35

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	41.95	5.48	8.15
Bestimmt: (%)	41.91	5.75	8.45

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 3067, 2747, 1967, 1589, 1352, 1254, 1108, 957, 936, 745, 697.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.58 (s, 24 H, CH₂-Krone); 6.88 (dd, 2H, H4, H5 Benzotriazolid); 7.67 (dd, 2H, H3, H6 Benzotriazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.3 (CH₂-Krone); 120.4 (C4, C5 Benzotriazolid); Resonanzen für die weiteren Benzotriazolid-Kohlenstoffatome im Untergrund.

C. Experimenteller Teil

4.19 Synthese von Caesiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) (17)

Eine Lösung von Caesiumhexamethyldisilazid (0.15 g; 0.50 mmol) in 10 mL THF wurde über eine G3-Fritte filtriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren Benzotriazol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach der Zugabe von 15-Krone-5 (0.11 g; 0.10 mL; 0.50 mmol) löste sich dieser Niederschlag zum größten Teil auf. Nach anschließender Filtration wurde das Produkt mit *n*-Hexan gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung des Produktes mit *n*-Hexan, wurde die Lösung zuerst vorsichtig damit überschichtet und stehen gelassen. Es bildeten sich nach einem Tag bei RT nadelartige Kristalle.

Ausbeute: Es wurden 0.23 g (0.24 mmol) Caesiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 47% bezogen auf CsHMDS.

Charakterisierung: Caesiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun werden.

Löslichkeit: mäßig in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 126 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₂₈H₃₂N₉O₅Cs₃

Molare Masse (in g/mol): 973.35

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	34.55	3.31	12.95
Bestimmt: (%)	34.08	2.73	12.55

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 3034, 2731, 1533, 1362, 1251, 1119, 1093, 936, 852, 746, 696.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.58 (s, 20 H, CH₂-Krone); 6.87 (dd, 6H, H4, H5 Benzotriazolid); 7.64 (dd, 6H, H3, H6 Benzotriazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.5 (CH₂-Krone); 117.0 (C3, C6 Benzotriazolid); 120.4 (C4, C5 Benzotriazolid); Resonanzen für die weiteren Benzotriazolid-Kohlenstoffatome im Untergrund.

C. Experimenteller Teil

4.20 Versuch der Synthese von Lithiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5

Zu einer klaren Lösung von Butyllithium (0.12 g; 0.18 mL; 2.00 mmol einer 15%igen Lösung in *n*-Hexan) in 5 mL THF wurde unter Rühren Tetramethylpyrrol (0.24 g; 2.00 mmol) gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach Zugabe von 15-Krone-5 (0.55 g; 0.50 mL; 2.5 mmol) wurde die Suspension bei 60 °C 4 Stunden gerührt. Der Niederschlag wurde über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Es konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produktes keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.12 g eines Pulvers erhalten

Charakterisierung: Farbloses Pulver, das bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun wird.

Löslichkeit: schwer in THF, DME, Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: bis 400 °C keine Veränderung

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	61.88	9.23	4.01
Bestimmt: (%)	59.17	7.65	7.75

IR (Nujol): ν (in cm^{-1}) 2729, 1582, 1378, 1316, 1284, 1274, 1133, 1024, 952, 718.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produktes konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden.

Die Verbindung konnte nicht in einer sauberen Zusammensetzung erhalten werden.

C. Experimenteller Teil

4.21 Synthese von Natriumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (18)

Zu einer klaren Lösung von Natriumhexamethyldisilazid (0.09 g; 0.50 mmol) in 5 mL THF wurde unter Rühren Tetramethylpyrrol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben. Die Lösung blieb klar und leicht gelblich. Nach Zugabe von 18-Krone-6 (0.13 g; 0.50 mmol) bildete sich ein weißer Niederschlag. Das Produkt wurde über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Es konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.19 g (0.46 mmol) Natriumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 92% bezogen auf NaHMDS.

Charakterisierung: Natriumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun wird.

Löslichkeit: gut in DME; schwer in THF, Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 120 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₂₀H₃₆O₆NNa

Molare Masse (in g/mol): 409.50

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	58.66	8.86	3.42
Bestimmt: (%)	56.18	8.55	2.35

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2717, 1593, 1510, 1364, 1262, 1232, 1123, 1051, 940, 741.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 1.81 (s, 6 H, CH₃-TMP); 2.03 (s, 6 H, CH₃-TMP); 3.57 (s, 24 H, CH₂-Krone).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.8 (CH₂-Krone); Resonanzen für die Tetramethylpyrrolid-Kohlenstoffatome im Untergrund.

C. Experimenteller Teil

4.22 Synthese von Natriumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (19)

Zu einer klaren Lösung von Natriumhexamethyldisilazid (0.09 g; 0.50 mmol) in 5 mL THF wurde unter Rühren Tetramethylpyrrol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben. Die Lösung blieb klar und leicht gelblich. Nach Zugabe von 15-Krone-5 (0.11 g; 0.10 mL; 0.50 mmol) bildete sich ein weißer Niederschlag. Das Produkt wurde über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Es konnten durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung des Produktes mit *n*-Hexan, Lagerung bei -20 °C und Umkristallisieren aus heißem DME keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.15 g (0.42 mmol) Natriumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 84% bezogen auf NaHMDS.

Charakterisierung: Natriumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun werden.

Löslichkeit: gut in DME; schwer in THF, Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 106 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₈H₃₂O₅NNa

Molare Masse (in g/mol): 365.45

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	59.16	8.83	3.83
Bestimmt: (%)	56.93	8.44	3.31

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2717, 1613, 1352, 1306, 1246, 1120, 1099, 1097, 944, 862, 828, 711.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 1.86 (s, 6 H, CH₃-TMP); 2.08 (s, 6 H, CH₃-TMP); 3.62 (s, 20 H, CH₂-Krone).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.9 (CH₂-Krone); Resonanzen für die Tetramethylpyrrolid-Kohlenstoffatome im Untergrund.

C. Experimenteller Teil

4.23 Synthese von Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (20)

Zu einer klaren Lösung von Natriumhexamethyldisilazid (0.09 g 0.50 mmol) in 5 mL THF wurde unter Rühren Tetramethylpyrrol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben. Die Lösung blieb klar. Nach Zugabe von Benzo-15-Krone-5 (0.13 g; 0.50 mmol) bildete sich ein weißer Niederschlag. Das Produkt wurde über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisieren des Produktes aus heißem DME nach einer Stunde bei Raumtemperatur erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.17 g (0.41 mmol) Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 82% bezogen auf NaHMDS.

Charakterisierung: Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 ist ein farbloser Feststoff und bildet blockartige Kristalle, die bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun werden.

Löslichkeit: gut in DME; schwer in THF, Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 117 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₂₂H₃₂NO₅Na

Molare Masse (in g/mol): 413.49

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	63.91	7.80	3.39
Bestimmt: (%)	62.93	7.72	3.26

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2713, 1593, 1354, 1323, 1292, 1255, 1125, 1086, 1038, 942, 746.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 1.81 (s, 6 H, CH₃-TMP), 2.03 (s, 6 H, CH₃-TMP), 3.66 (s, 8 H, CH₂-Krone), 3.82 (t, 4 H, CH₂-Krone), 4.05 (t, 4 H, CH₂-Krone), 6.84 (m, 4 H, arom. CH-Krone).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF-d₈ nicht aufgenommen werden.

C. Experimenteller Teil

4.24 Synthese von Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (21)

Zu einer Suspension von Kaliumhydrid (0.02 g; 0.50 mmol) in 5 mL THF wurde unter Rühren Tetramethylpyrrol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben. Unter starker Gasentwicklung bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach Zugabe von 18-Krone-6 (0.13 g; 0.50 mmol) löste sich der Niederschlag zum größten Teil auf. Nach dem Abfiltrieren wurde das Produkt aus dem Filtrat mit *n*-Hexan gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Durch Umkristallisieren des Produktes aus einer gesättigten, heißen Lösung von DME, konnten nach einigen Stunden Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.15 g (0.35 mmol) Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 70% bezogen auf Kaliumhydrid .

Charakterisierung: Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff und bildet blockartige Kristalle, die bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun werden. Die Verbindung ist extrem luftempfindlich.

Löslichkeit: gut in heißem THF und heißem DME; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 216 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₂₀H₃₆NO₆K

Molare Masse (in g/mol): 425.61

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	56.44	8.53	3.29
Bestimmt: (%)	55.17	8.27	3.07

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2709, 1974, 1602, 1351, 1303, 1285, 1248, 1110, 963, 867, 836, 723, 707, 534.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 1.88 (s, 6 H, CH₃-TMP); 2.05 (s, 6 H, CH₃-TMP); 3.57 (s, 24 H, CH₂-Krone).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.3 (CH₂-Krone); Resonanzen für die Tetramethylpyrrolid-Kohlenstoffatome im Untergrund.

C. Experimenteller Teil

4.25 Synthese von Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (22)

Zu einer Suspension von Kaliumhydrid (0.02 g; 0.5 mmol) in 5 mL THF wurden unter Rühren Tetramethylpyrrol (0.06 g; 0.5 mmol) gegeben. Unter starker Gasentwicklung bildete sich ein weißer Niederschlag, der sich bei der Zugabe von 15-Krone-5 (0.11 g; 0.1 mL; 0.5 mmol) zum größten Teil wieder löste. Nach dem Abfiltrieren wurde das Produkt im Filtrat mit *n*-Hexan gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Eine gesättigte Lösung des Produktes in THF wurde mit *n*-Hexan überschichtet. Es bildeten sich nach einem Tag bei Raumtemperatur Kristalle.

Ausbeute: Es wurden 0.25 g (0.66 mmol) Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 66 % bezogen auf Kaliumhydrid .

Charakterisierung: Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 ist ein weiß-gelber Feststoff und bildet blockartige Kristalle, die extrem luftempfindlich sind und bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun werden.

Löslichkeit: gut in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 95 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₈H₃₂NO₅K

Molare Masse (in g/mol): 381.55

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	56.66	8.45	3.67
Bestimmt: (%)	56.32	8.65	3.10

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2728, 1948, 1612, 1613, 1357, 1304, 1249, 1121, 1040, 941, 857, 830, 714.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 1.87 (s, 6 H, CH₃-TMP); 2.13 (s, 6 H, CH₃-TMP); 3.54 (s, 24 H, CH₂-Krone).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.4 (CH₂-Krone); 11.4, 15.2 (CH₃-Gruppe Tetramethylpyrrolid); 109.6, 126.4 (Ringkohlenstoffatome Tetramethylpyrrolid).

4.26 Synthese von Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (23)

Eine Lösung von Rubidiumhexamethyldisilazid (0.12 g; 0.50 mmol) in 5 mL THF wurde über eine G3-Fritte filtriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren Tetramethylpyrrol (0.06 g; 0.50 mmol) gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der bei der Zugabe von 0.13 g (0.50 mmol) 18-Krone-6 sich wieder löste. Das Produkt wurde mit *n*-Hexan gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung des Produktes mit *n*-Hexan, wurde ein Teil der Lösung zuerst vorsichtig damit überschichtet und stehen gelassen. Es bildeten sich nach einem Tag bei RT blockartige Kristalle.

Ausbeute: Es wurden 0.20 g (0.42 mmol) Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 84% bezogen auf RbHMDS.

Charakterisierung: Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff und bildet blockartige Kristalle, die bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun werden.

Löslichkeit: gut in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 163 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₂₀H₃₆NO₆Rb

Molare Masse (in g/mol): 471.98

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	50.90	7.69	2.97
Bestimmt: (%)	50.60	7.66	2.67

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2712, 1972, 1602, 1352, 1300, 1285, 1250, 1109, 960, 869, 836, 803, 723, 702, 664, 529.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 1.83 (s, 6 H, CH₃-TMP); 2.04 (s, 6 H, CH₃-TMP); 3.56 (s, 24 H, CH₂-Krone).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF-d₈ nicht aufgenommen werden.

C. Experimenteller Teil

4.27 Synthese von Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (24)

Eine Lösung von Rubidiumhexamethyldisilazid (0.12 g; 0.5 mmol) in 5 mL THF wurde über eine G3-Fritte filtriert und unter Rühren mit Tetramethylpyrrol (0.06 g; 0.5 mmol) versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Bei der Zugabe von 15-Krone-5 (0.11 g; 0.1 mL; 0.5 mmol) löste sich der Niederschlag auf. Das Produkt wurde mit *n*-Hexan gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung des Produktes mit *n*-Hexan, wurde die Lösung zuerst vorsichtig damit überschichtet und stehen gelassen. Es bildeten sich nach einigen Tagen bei RT blockartige Kristalle.

Ausbeute: Es wurden 0.19 g (0.44 mmol) Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 89% bezogen auf RbHMDS.

Charakterisierung: Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 ist ein farbloser Feststoff und bildet blockartige Kristalle, die bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun werden.

Löslichkeit: gut in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 131 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₈H₃₂NO₅Rb

Molare Masse (in g/mol): 427.93

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	50.52	7.4	3.27
Bestimmt: (%)	50.13	7.57	2.76

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2727, 1952, 1600, 1354, 1303, 1252, 1161, 1127, 1055, 1039, 941, 854, 830, 723, 705.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 1.82 (s, 6 H, CH₃-TMP); 2.03 (s, 6 H, CH₃-TMP); 3.58 (s, 20 H, CH₂-Krone).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF-d₈ nicht aufgenommen werden.

C. Experimenteller Teil

4.28 Synthese von Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (25)

Zur einer Lösung von Rubidiumhexamethyldisilazid (0.12 g; 0.5 mmol) in 5 mL THF wurde unter Rühren Tetramethylpyrrol (0.06 g; 0.5 mmol) gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Bei der Zugabe von Benzo-15-Krone-5 (0.26 g, 1.0 mmol) und 10 mL THF löste sich der Niederschlag zum größten Teil. Nach dem Abfiltrieren wurde das Produkt im Filtrat mit *n*-Hexan gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung des Produktes mit *n*-Hexan, wurde die Lösung zuerst vorsichtig damit überschichtet und stehen gelassen. Es bildeten sich nach einigen Tagen bei -20°C blockartige Kristalle der Zusammensetzung Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5—THF (1/2/1).

Ausbeute: Es wurden 0.26 g (0.35 mmol) Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 70% bezogen auf RbHMDS.

Charakterisierung: Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) ist ein farbloser Feststoff und bildet blockartige Kristalle, die bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun werden.

Löslichkeit: gut in heißem THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 101°C (Zersetzung)

Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{NO}_{10}\text{Rb} \cdot \text{THF}$

Molare Masse (in g/mol): 744.28

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	58.10	7.04	1.88
Bestimmt: (%)	57.04	7.26	1.25

C. Experimenteller Teil

IR (Nujol): ν (in cm^{-1}) 2726, 1596, 1506, 1411, 1346, 1336, 1294, 1256, 1232, 1127, 1092, 1074, 1045, 937, 852, 777, 742, 703.

$^1\text{H-NMR}$, (200 MHz, THF- d_8): δ (in ppm) 1.82 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{-TMP}$); 2.03 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{-TMP}$); 3.66 (s, 8 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$); 3.81 (t, 4 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$); 4.04 (t, 4 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$); 6.84 (m, 4 H, arom. CH-Krone).

$^{13}\text{C-NMR}$, (50.3 MHz, THF- d_8): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF- d_8 nicht aufgenommen werden.

4.29 Synthese von Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5) (26)

Eine Lösung von Caesiumhexamethyldisilazid (0.07 g; 0.25 mmol) in 5 mL THF wurde über eine G3-Fritte filtriert. Zu dem Filtrat wurde unter Rühren Tetramethylpyrrol (0.03 g; 0.25 mmol) gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach der Zugabe von 18-Krone-6 (0.06 g; 0.13 mmol) und 10 mL THF löste sich der Niederschlag zum größten Teil auf. Nach dem Abfiltrieren wurde das Produkt mit *n*-Hexan gefällt, über eine G4-Fritte filtriert, mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Vor der Fällung des Produktes mit *n*-Hexan, wurde die Lösung zuerst vorsichtig damit überschichtet und stehen gelassen. Es bildeten sich nach einem Tag bei RT blockartige Kristalle.

Ausbeute: Es wurden 0.04 g (0.10 mmol) Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 41% bezogen auf CsHMDS.

Charakterisierung: Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5) ist ein farbloser Feststoff und bildet blockartige Kristalle, die bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit braun werden.

Löslichkeit: mäßig in THF; schwer in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 95 °C (Zersetzung)

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{Cs}$

Molare Masse (in g/mol): 387.26

C. Experimenteller Teil

Elementaranalyse:

	C :	H :	N :
Berechnet: (%)	43.42	6.25	3.62
Bestimmt: (%)	43.51	6.49	3.15

IR (Nujol): ν (in cm^{-1}) 2741, 2712, 1986, 1602, 1354, 1320, 1302, 1285, 1252, 1239, 1179, 1114, 1062, 972, 944, 842, 705.

$^1\text{H-NMR}$, (200 MHz, THF- d_8): δ (in ppm) 1.82 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{-TMP}$); 2.03 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{-TMP}$); 3.54 (s, 24 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (50.3 MHz, THF- d_8): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF- d_8 nicht aufgenommen werden.

4.30 Synthese von Lithiumcarbazolid—15-Krone-5 (27)

Es wurde Carbazol (0.35 g; 2.09 mmol) in 5 mL THF vorgelegt und unter Rühren mit einer 15%igen Butyllithium-Lösung (0.32 g; 0.46 mL; 5.0 mmol) in *n*-Hexan versetzt. Nachdem keine Gasentwicklung mehr festzustellen war (10 min, Raumtemperatur) wurde filtriert und die bräunliche Lösung mit 15-Krone-5 (0.44 g; 0.40 mL; 2.0 mmol) versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde.

Kristallzüchtung: Durch Übersichten einer gesättigten THF-Lösung mit *n*-Hexan und Lagerung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ konnten keine geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.56 g (1.41 mmol) Lithiumcarbazolid—15-Krone-5 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 68% bezogen auf Butyllithium.

Charakterisierung: Lithiumcarbazolid—15-Krone-5 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: schlecht löslich in kaltem THF; besser in heißem THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan

C. Experimenteller Teil

Schmelzpunkt: 310 °C (Zersetzung)

Summenformel: $C_{22}H_{28}LiNO_5$

Molare Masse in (g/mol): 393.41

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	67.17	7.17	3.56
Bestimmt: (%)	66.72	7.14	3.47

IR (Nujol): ν (in cm^{-1}) 3038, 1618, 1562, 1354, 1296, 1239, 1131, 1096, 764, 729.

1H -NMR, (200 MHz, THF- d_8): δ (in ppm) 3.57 (s, 2 H, CH_2 -Krone); 7.11 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 7.15(t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.32 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 8.01 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

^{13}C -NMR, (50.3 MHz, THF- d_8): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF- d_8 nicht aufgenommen werden.

C. Experimenteller Teil

4.31 Synthese von Natriumcarbazolid—18-Krone-6 (28)

Natriumhydrid (0.05 g; 2.0 mmol) wurde in 5 ml THF suspendiert und unter Rühren mit Carbazol (0.33 g; 2.0 mmol) versetzt. Nachdem keine Gasentwicklung mehr festzustellen war (1h, Raumtemperatur) wurde filtriert und die bräunliche Lösung mit 18-Krone-6 (0.53 g; 2.0 mmol) versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde.

Kristallzüchtung: Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit *n*-Hexan und Lagerung bei -20 °C konnten keine geeigneten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.85 g (1.87 mmol) Natriumcarbazolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 93% bezogen auf Natriumhydrid.

Charakterisierung: Natriumcarbazolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: mäßig löslich in kaltem THF; besser in heißem THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan

Schmelzpunkt: 289 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₂₄H₃₂NNaO₆

Molare Masse in (g/mol): 453.51

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	63.56	7.11	3.09
Bestimmt: (%)	63.32	7.54	2.25

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 3039, 1865, 1614, 1577, 1354, 1285, 1105, 950, 835, 759, 723.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.50 (s, 24 H, CH₂-Krone); 6.90 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 7.16 (t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.55 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 7.97 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF-d₈ nicht aufgenommen werden.

C. Experimenteller Teil

4.32 Synthese von Kaliumcarbazolid—18-Krone-6 (29)

Kaliumhydrid (0.04 g; 1.0 mmol) wurde in 5 ml THF suspendiert und unter Rühren mit Carbazol (0.17 g, 1.0 mmol) versetzt. Nachdem keine Gasentwicklung mehr festzustellen war (3h, Raumtemperatur) wurde filtriert und die bräunliche Lösung mit 18-Krone-6 (0.29 g; 1.1 mmol) versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde.

Kristallzüchtung: Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.25 g (0.53 mmol) Kaliumcarbazolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 53% bezogen auf KH.

Charakterisierung: Kaliumcarbazolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: mäßig löslich in kaltem THF; besser in heißem THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan

Schmelzpunkt: 210 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₂₄H₃₂KNO₆

Molare Masse in (g/mol): 469.62

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	61.38	6.87	2.98
Bestimmt: (%)	61.18	6.77	2.57

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 3034, 2743, 2708, 1973, 1862, 1619, 1574, 1350, 1282, 1105, 962, 842, 762, 724, 531, 428.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.44 (s, 24 H, CH₂-Krone); 6.81 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 7.10 (t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.55 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 7.93 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.1 (CH₂-Krone); 114.6 (C4 Carbazolid); 114.9 (C6 Carbazolid); 120.0 (C3 Carbazolid); 123.7 (C5 Carbazolid); 125.2 (C2 Carbazolid); 149.1 (C1 Carbazolid).

C. Experimenteller Teil

4.33 Synthese von Rubidiumcarbazolid—18-Krone-6 (30)

Rubidiumhexamethyldisilazid (0.47 g; 1.9 mmol) wurde in 15 mL THF gelöst. Nach dem Filtrieren wurde die klare Lösung unter Rühren mit Carbazol (0.35 g; 2.1 mmol) versetzt. Zu der bräunlichen Lösung wurde 18-Krone-6 (1.0 g; 3.9 mmol) gegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde.

Kristallzüchtung: Es konnten durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit *n*-Hexan und Lagerung bei -20 °C keine geeigneten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.54 g (1.05 mmol) Rubidiumcarbazolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 54% bezogen auf RbHMDS.

Charakterisierung: Rubidiumcarbazolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: mäßig löslich in kaltem THF; besser in heißem THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 230 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₂₄H₃₂NO₆Rb

Molare Masse (in g/mol): 515.99

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	55.87	6.25	2.71
Bestimmt: (%)	54.77	5.97	1.99

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 2741, 1579, 1350, 1328, 1284, 1239, 1111, 959, 728

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.35 (s, 24 H, CH₂-Krone); 6.75 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 7.07 (t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.47 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 7.90 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 71.1 (CH₂-Krone); 114.5 (C4 Carbazolid); 115.1 (C6 Carbazolid); 120.0 (C3 Carbazolid); 123.5 (C5 Carbazolid); Resonanzen für die quartären C-Atome (C1, C2) im Untergrund.

C. Experimenteller Teil

4.34 Synthese von Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5 (31)

Rubidiumhexamethyldisilazid (0.35 g; 1.4 mmol) wurde in 15 mL THF gelöst. Nach dem Filtrieren wurde die klare Lösung unter Rühren mit Carbazol (0.42 g; 2.5 mmol) versetzt. Zu der bräunlichen Lösung wurde 15-Krone-5 (0.31 g; 0.28 mL; 1.4 mmol) gegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde.

Kristallzüchtung: Durch Lagerung einer gesättigten THF-Lösung bei -20 °C konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.53 g (1.12 mmol) Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 80% bezogen auf RbHMDS.

Charakterisierung: Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: mäßig löslich in kaltem und heißem THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 239 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₂₂H₂₈NO₅Rb

Molare Masse (in g/mol): 471.94

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	55.99	5.98	2.97
Bestimmt: (%)	55.62	5.98	2.53

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 3031, 1617, 1574, 1353, 1326, 1293, 1232, 1118, 1090, 940, 853, 760, 722, 423.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.46 (s, 20 H, CH₂-Krone); 6.72 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 7.06 (t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.45 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 7.91 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF-d₈ nicht aufgenommen werden.

C. Experimenteller Teil

4.35 Synthese von Caesiumcarbazolid—18-Krone-6 (32)

Caesiumhexamethyldisilazid (0.32 g; 1.1 mmol) wurde in 20 mL THF gelöst. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat unter Rühren mit Carbazol (0.22 g; 1.3 mmol) versetzt. Zu der bräunlichen Lösung wurde 18-Krone-6 (0.29 g; 1.1 mmol) gegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde.

Kristallzüchtung: Durch Umkristallisieren aus heißem Toluol konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.36 g (0.64 mmol) Caesiumcarbazolid—18-Krone-6 erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 58% bezogen auf CsHMDS.

Charakterisierung: Caesiumcarbazolid—18-Krone-6 ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: mäßig löslich in kaltem THF; besser in heißem THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 258 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₂₄CsH₃₂NO₆

Molare Masse (in g/mol): 563.43

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	51.16	5.72	2.49
Bestimmt: (%)	50.42	6.27	2.07

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 1574, 1350, 1327, 1289, 1232, 1115, 992, 959, 837, 759, 725.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.32 (s, 20 H, CH₂-Krone); 6.77 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 7.09 (t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.50 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 7.89 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

¹³C-NMR (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 70.8 (CH₂-Krone); 114.5 (C4 Carbazolid); 114.8 (C6 Carbazolid); 120.0 (C3 Carbazolid); 123.5 (C5 Carbazolid); 125.6 (C2 Carbazolid); Resonanz für das quartäre C-Atom C1 im Untergrund.

C. Experimenteller Teil

4.36 Synthese von Caesiumcarbazolid—15-Krone-5 (1/2) (33)

Caesiumhexamethyldisilazid (0.29 g; 1.0 mmol) wurde in 20 mL THF gelöst. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung unter Rühren mit Carbazol (0.17 g; 1.0 mmol) versetzt. Zu der bräunlichen Lösung wurde 15-Krone-5 (0.44 g; 0.4 mL; 2.0 mmol) gegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde.

Kristallzüchtung: Durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit *n*-Hexan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: Es wurden 0.46 g (0.62 mmol) Caesiumcarbazolid—15-Krone-5 (1/2) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 62 % bezogen auf CsHMDS.

Charakterisierung: Caesiumcarbazolid—15-Krone-5 (1/2) ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: mäßig löslich in kaltem THF; besser in heißem THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 190 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₃₂CsH₄₈NO₁₀

Molare Masse (in g/mol): 739.64

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	51.96	6.54	1.89
Bestimmt: (%)	51.00	6.49	1.50

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 3394, 1359, 1326, 1297, 1237, 1119, 1093, 1032, 936, 853, 723.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.61 (s, 40 H, CH₂-Krone); 6.70 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 7.03 (t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.50 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 7.88 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF-d₈ nicht aufgenommen werden.

C. Experimenteller Teil

4.37 Synthese von Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) (34)

Caesiumhexamethyldisilazid (0.14 g; 0.48 mmol) wurde in 15 mL THF gelöst. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung unter Rühren mit Carbazol (0.17 g; 1.0 mmol) versetzt. Zu der bräunlichen Lösung wurde Benzo-15-Krone-5 (0.26 g; 1.0 mmol) hinzu gegeben. Es wurde filtriert und das gebildete Produkt durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt. Der feine, farblose Niederschlag wurde mit *n*-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

Kristallzüchtung: Durch Überschichten des Reaktionsansatzes mit *n*-Hexan wurden einige wenige Kristalle der Zusammensetzung Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5—Carbazol (1/2/0.5) für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.36 g (0.43 mmol) Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 89% bezogen auf RbHMDS.

Charakterisierung: Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2) ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: mäßig löslich in kaltem THF; besser in heißem THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 193 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₄₆CsH_{52.5}N_{1.5}O₁₀

Molare Masse (in g/mol): 835.73

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	57.49	5.79	1.68
Bestimmt: (%)	55.80	5.70	1.60

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 1595, 1504, 1291, 1256, 1226, 1127, 1091, 1046, 937, 850, 722

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 3.57 (s, 16 H, CH₂-Krone); 3.72 (m, 8 H, CH₂-Krone); 4.00 (m, 8 H, CH₂-Krone); 6.74 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 6.85 (m, 8 H, (CH-Benzo-15-Krone-5)); 7.07 (t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.45 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 7.91 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF-d₈ nicht aufgenommen werden.

C. Experimenteller Teil

4.38 Synthese von Lithiumcarbazolid (35)

Es wurde Carbazol (0.35 g; 2.09 mmol) in 10 mL Toluol vorgelegt und unter Rühren mit einer 15%igen Butyllithium-Lösung (0.32 g; 0.46 mL; 5.0 mmol) in *n*-Hexan versetzt. Nachdem keine Gasentwicklung mehr festzustellen war (10 min, Raumtemperatur) wurde der entstandene Niederschlag filtriert und mehrmals mit heißem Toluol gewaschen. Für die Pulverdiffraktometrie wurde ein Teil des Produktes aus THF umkristallisiert, mit *n*-Hexan gefällt und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: Es wurden 0.34 g (1.96 mmol) Lithiumcarbazolid erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 94% bezogen auf Carbazol.

Charakterisierung: Lithiumcarbazolid ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: mäßig löslich in kaltem THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 292 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₂H₈LiN

Molare Masse in (g/mol): 173.14

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	83.24	4.66	8.09
Bestimmt: (%)	78.07	4.63	7.20

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 1895, 1603, 1583, 1327, 1270, 1234, 1144, 1106, 888, 768.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 6.98 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 7.22 (t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.43 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 7.98 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF-d₈ nicht aufgenommen werden.

Pulverröntgendiffraktogramm: Das gemessene Pulverröntgendiffraktogramm konnte nicht ausgewertet werden.

C. Experimenteller Teil

4.39 Synthese von Natriumcarbazolid (36)

Natriumhexamethyldisilazid (0.32 g; 1.75 mmol) wurde in 10 ml Toluol gelöst und unter Rühren mit Carbazol (0.26 g; 1.6 mmol) versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit heißem Toluol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Für die Pulverdiffraktometrie wurde ein Teil des Produktes aus THF umkristallisiert, mit *n*-Hexan gefällt und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: Es wurden 0.29 g (1.53 mmol) Natriumcarbazolid erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 97% bezogen auf Carbazol.

Charakterisierung: Natriumcarbazolid ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: mäßig löslich in kaltem THF; besser in heißem THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan

Schmelzpunkt: 317 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₂H₈NNa

Molare Masse in (g/mol): 189.19

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	76.18	4.26	7.40
Bestimmt: (%)	72.94	4.56	6.83

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 1602, 1239, 1116, 929, 749, 726, 425.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 6.79 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 7.12 (t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.46 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 7.95 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 114.1 (C4 Carbazolid); 114.6 (C6 Carbazolid); 120.1 (C3 Carbazolid); 123.2 (C5 Carbazolid); 126.1 (C2 Carbazolid); 152.8 (C1 Carbazolid).

Pulverröntgendiffraktogramm: Das gemessene Pulverröntgendiffraktogramm konnte nicht ausgewertet werden.

C. Experimenteller Teil

4.40 Synthese von Kaliumcarbazolid (37)

Kaliumhydrid (0.18 g; 4.49 mmol) wurde in 10 ml THF suspendiert und unter Rühren mit Carbazol (0.67 g; 4.0 mmol) versetzt. Nachdem keine Gasentwicklung mehr festzustellen war (3h, Raumtemperatur) wurde filtriert, die bräunliche Lösung eingeeengt und das Produkt mit *n*-Hexan gefällt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: Es wurden 0.72 g (3.51 mmol) Kaliumcarbazolid erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 88% bezogen auf Carbazol.

Charakterisierung: Kaliumcarbazolid ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: gut löslich in kaltem THF; besser in heißem THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan

Schmelzpunkt: 279 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₂H₈KN

Molare Masse in (g/mol): 205.30

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	70.21	3.93	6.82
Bestimmt: (%)	69.39	4.31	6.22

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 1289, 1899, 1786, 1608, 1579, 1325, 1272, 1235, 1198, 1147, 993, 879, 769, 729.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 6.79 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 7.15 (t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.55 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 7.96 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 114.1 (C4 Carbazolid); 114.5 (C6 Carbazolid); 120.1 (C3 Carbazolid); 123.4 (C5 Carbazolid); 126.0 (C2 Carbazolid); Resonanz für C1 im Untergrund.

Pulverröntgendiffraktogramm: Anhand des gemessenen Pulverröntgendiffraktogramms konnte die Struktur von Kaliumcarbazolid aufgeklärt werden.

C. Experimenteller Teil

4.41 Synthese von Rubidiumcarbazolid (38)

Rubidiumhexamethyldisilazid (0.97 g; 3.94 mmol) wurde in 15 mL THF gelöst. Nach dem Filtrieren wurde die klare Lösung unter Rühren mit Carbazol (0.85 g; 5.08 mmol) versetzt. Das Produkt wurde mit *n*-Hexan gefällt, abfiltriert, mit ca. 5 mL *n*-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: Es wurden 0.82 g (3.26 mmol) Rubidiumcarbazolid erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 83% bezogen auf RbHMDS.

Charakterisierung: Rubidiumcarbazolid ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: gut löslich in THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 288 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₂H₈NRb

Molare Masse (in g/mol): 251.67

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	57.27	3.20	5.57
Bestimmt: (%)	57.04	3.42	5.00

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 1575, 1325, 1289, 1268, 1229, 1197, 1140, 1116, 995, 873, 777, 733.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 6.78 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 7.13 (t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.53 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 7.95 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 113.92 (C4 Carbazolid); 114.75 (C6 Carbazolid); 120.10 (C3 Carbazolid); 123.33 (C5 Carbazolid); 125.95 (C2 Carbazolid); 152.31 (C1 Carbazolid).

Pulverröntgendiffraktogramm: Anhand des gemessenen Pulverröntgendiffraktogramms konnte die Struktur von Rubidiumcarbazolid aufgeklärt werden.

C. Experimenteller Teil

4.42 Synthese von Caesiumcarbazolid (39)

Caesiumhexamethyldisilazid (1.28 g; 4.36 mmol) wurde in 20 mL THF gelöst. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung unter Rühren mit Carbazol (0.88 g; 5.26 mmol) versetzt. Die bräunlichen Lösung wurde eingeeengt und das Produkt mit *n*-Hexan gefällt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: Es wurden 1.24 g (4.15 mmol) Caesiumcarbazolid erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 95% bezogen auf CsHMDS.

Charakterisierung: Caesiumcarbazolid ist ein farbloser Feststoff, der bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit gelb wird.

Löslichkeit: gut löslich in kaltem THF; besser in heißem THF; schwer löslich in Diethylether, Toluol und *n*-Hexan.

Schmelzpunkt: 285 °C (Zersetzung)

Summenformel: C₁₂CsH₈N

Molare Masse (in g/mol): 299.11

Elementaranalyse:

	C:	H:	N:
Berechnet: (%)	48.19	2.70	4.68
Bestimmt: (%)	48.05	2.76	4.41

IR (Nujol): ν (in cm⁻¹) 1617, 1326, 1296, 1282, 1237, 1143, 1117, 993, 875, 765, 726, 425.

¹H-NMR, (200 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 6.75 (t, 2 H, H4 Carbazolid); 7.12 (t, 2 H, H5 Carbazolid); 7.52 (d, 2 H, H6 Carbazolid); 7.92 (d, 2 H, H3 Carbazolid).

¹³C-NMR, (50.3 MHz, THF-d₈): δ (in ppm) 113.57 (C4 Carbazolid); 115.36 (C6 Carbazolid); 123.23 (C5 Carbazolid). Resonanzen für C3, C2 und C1 im Untergrund.

Pulverröntgendiffraktogramm: Anhand des gemessenen Pulverröntgendiffraktogramms konnte die Struktur von Caesiumcarbazolid aufgeklärt werden.

D. Röntgenographischer Teil

Verbindungen	Nr.
Kaliumbenzimidazolid—18-Krone-6	3
Kaliumbenzimidazolid—15-Krone-5 (1/2)	4
Rubidiumbenzimidazolid—18-Krone-6	5
Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6—THF (1/1/1)	6a
Kaliumbenzotriazolid—18-Krone-6	9
Kaliumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5—Benzotriazol (1/2/0.5)	11a
Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1)	13
Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5	14
Rubidiumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2)	15
Caesiumbenzotriazolid—18-Krone-6	16
Caesiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1)	17
Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5	20
Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6	21
Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5	22
Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6	23
Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5	24
Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (1/2)	25
Caesiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (1/0.5)	26
Kaliumcarbazolid—18-Krone-6	29
Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5	31
Caesiumcarbazolid—18-Krone-6	32
Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5—Carbazol (1/2/0.5)	34a
Kaliumcarbazolid	37
Rubidiumcarbazolid	38
Caesiumcarbazolid	39

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 29: Kristallographische Daten von Kaliumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**3**)

Summenformel	$C_{19}H_{29}KN_2O_6$
Molare Masse (in g/mol)	420.54
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter (in pm, °)	a= 840.52(4) b= 1689.86(7) β = 97.961(1)° c= 1531.10(7)
Volumen (in nm ³)	2.15376(17)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.297
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.282
F(000)	896
Kristallgröße (in mm ³)	0.50 x 0.40 x 0.10
2(Theta) - Messbereich (in °)	2.41 - 32.50
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -25 ≤ k ≤ 25, -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	58062
Unabhängige Reflexe	7753 [R(int) = 0.0524]
Vollständigkeit bis Theta = 32.50°	99.4 %
Max. und min. Transmission	0.9723 and 0.8717
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	7753 / 0 / 253
Gof an F ²	0.962
R-Wert [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0920
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0574, wR2 = 0.0966
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.371; Min: -0.251

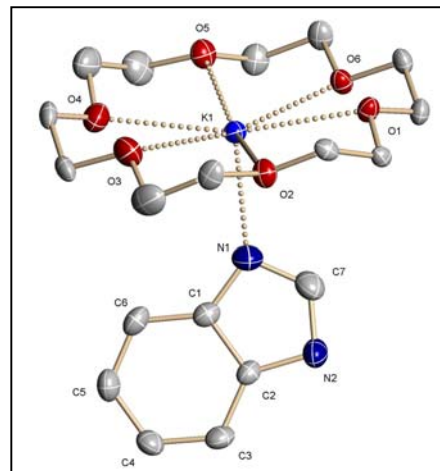


Abb. 114: Struktur von (**3**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 30: Kristallographische Daten von Kaliumbenzimidazolid—15-Krone-5(1/2) (**4**)

Summenformel	$C_{27}H_{45}KN_2O_{10}$
Molare Masse (in g/mol)	596.75
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
Zellparameter (in pm, °)	a= 2182.66(8) b= 1096.74(4) c= 1249.52(5)
Volumen (in nm ³)	2.9911(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.325
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.234
F(000)	1280
Kristallgröße (in mm ³)	0.50 x 0.45 x 0.40
2(Theta) - Messbereich (in °)	2.47 - 32.49
Indexbereich	-33<=h<=33, -16<=k<=16, -18<=l<=18
Gemessene Reflexe	79129
Unabhängige Reflexe	10823 [R(int) = 0.0480]
Vollständigkeit bis Theta = 32.49°	100.0 %
Max. und min. Transmission	0.9121 und 0.8918
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	10823 / 1 / 361
Gof an F ²	1.008
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1360
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0635, wR2 = 0.1414
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 1.013; Min: -0.405

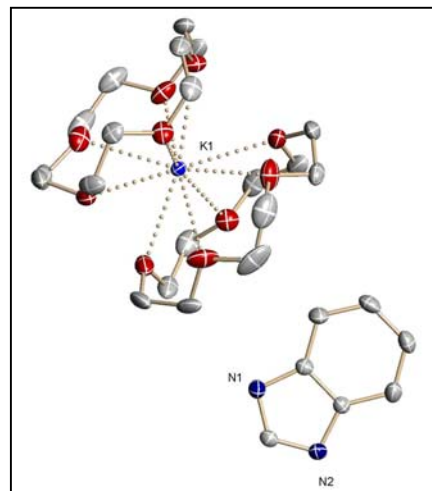


Abb. 115: Struktur von (**4**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 31: Kristallographische Daten von Rubidiumbenzimidazolid—18-Krone-6 (**5**)

Summenformel	C ₁₉ H ₂₉ N ₂ O ₆ Rb
Molare Masse (in g/mol)	466.91
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellparameter (in pm, °)	a = 1385.85(5) b = 2131.16(8) β = 111.686(1) c = 1531.59(6)
Volumen (in nm ³)	4.2033(3)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.476
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	2.393
F(000)	1936
Kristallgröße (in mm ³)	0.60 x 0.48 x 0.46
2(Theta) - Messbereich (in °)	1.70 - 32.50
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -32 ≤ k ≤ 32, -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	113280
Unabhängige Reflexe	15161 [R(int) = 0.0459]
Vollständigkeit bis Theta = 32.50°	99.6 %
Max. und min. Transmission	0.4057 und 0.3278
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	15161 / 0 / 505
Gof an F ²	1.203
R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1044
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0823, wR2 = 0.1091
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.705; Min: -0.608

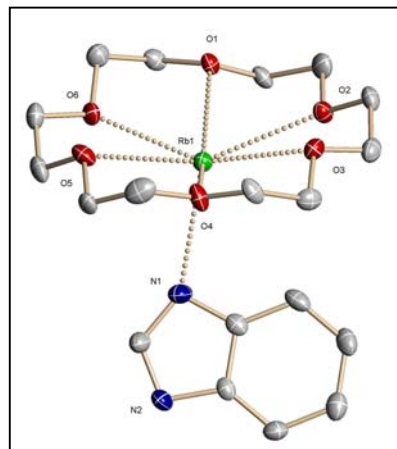


Abb. 116: Struktur von (**5**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 32: Kristallographische Daten von Caesiumbenzimidazolid—18-Krone-6—THF (**6a**)

Summenformel	$C_{21.5}H_{37}CsN_2O_7$
Molare Masse (in g/mol)	568.44
Messtemperatur (in K)	213(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Zellparameter (in pm, °)	a= 879.41(6) b= 1046.80(7) β = 94.654 c= 1444.45(9)
Volumen (in nm ³)	1.32533(15)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.424
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.436
F(000)	582
Kristallgröße (in mm ³)	0.19 x 0.36 x 0.80
2(Theta) - Messbereich (in °)	2.32 - 30.13
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	32969
Unabhängige Reflexe	7611 [R(int) = 0.0620]
Vollständigkeit bis Theta = 30.13°	99.3 %
Max. und min. Transmission	0.5057 und 0.3278
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	7611 / 5 / 289
Gof an F ²	1.049
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0959
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0985
Restelektronendichte (in e/Å ³)	Max.:1.037; Min: -0.620

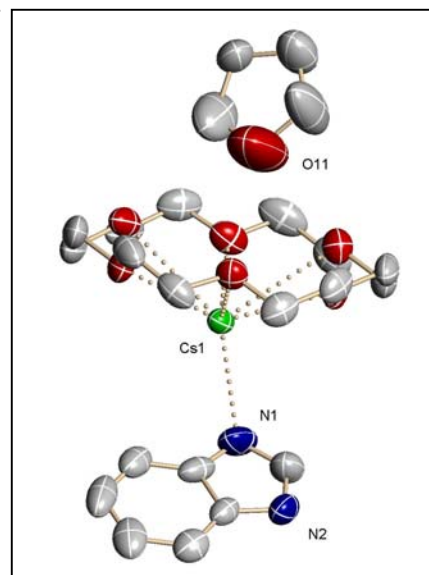


Abb. 117: Asymmetrische Einheit von (**6a**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 33: Kristallographische Daten von Kaliumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5—Benzotriazol (1/2/0.5) (**11a**)

Summenformel	$C_{37}H_{46.5}KN_{4.5}O_{10}$	
Molare Masse (in g/mol)	753.39	
Messtemperatur (in K)	153(2)	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zellparameter (in pm; °)	a= 1178.01(6)	
	b= 1903.2(1)	β = 101.058(1)
	c= 1677.99(9)	
Volumen (in nm ³)	3.6923(3)	
Formeleinheiten pro Zelle	4	
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.355	
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.208	
F(000)	1596	
Kristallgröße (in mm ³)	0.46 x 0.17 x 0.07	
2(Theta) - Messbereich (in °)	2.06 - 27.50	
Indexbereich	-15<=h<=15,	-24<=k<=24,
	-21<=l<=21	
Gemessene Reflexe	43944	
Unabhängige Reflexe	8415 [R(int) = 0.0665]	
Vollständigkeit bis Theta = 27.50°	99.5 %	
Max. und min. Transmission	0.9856 und 0.9105	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Anzahl der Parameter	8415 / 0 / 504	
Gof an F ²	0.755	
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0547	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0891, wR2 = 0.0624	
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.357; Min: -0.252	

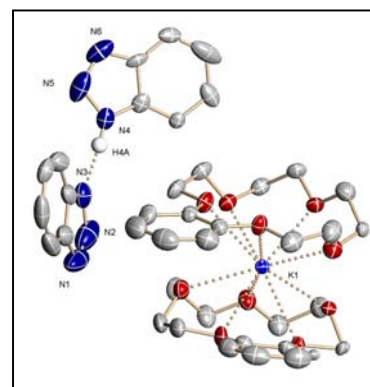


Abb. 118: Asymmetrische Einheit von (**11a**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 34: Kristallographische Daten von Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) (**13**)

Summenformel	$C_{28}H_{32}N_9O_5Rb_3$
Molare Masse (in g/mol)	831.04
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zellparameter (in pm; °)	a= 1035.30(5) α = 77.890(1) b= 1257.53(6) β = 82.778(1) c= 1362.14(7) γ = 67.765(1)
Volumen (in nm ³)	1.60289(14)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.722
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	4.614
F(000)	828
Kristallgröße (in mm ³)	0.41 x 0.24 x 0.10
2(Theta) - Messbereich (in °)	2.13 - 27.50
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	19408
Unabhängige Reflexe	7189 [R(int) = 0.0429]
Vollständigkeit bis Theta = 27.50°	97.4 %
Max. und min. Transmission	0.6554 und 0.2535
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	7189 / 0 / 406
Gof an F ²	0.897
R-Wert [<i>I</i> >2sigma(<i>I</i>)]	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0526
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0539
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.656; Min: -0.405

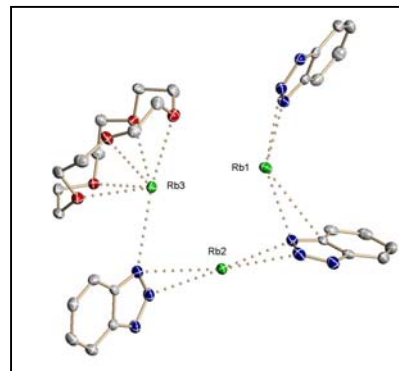


Abb. 119: Asymmetrische Einheit von (**13**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 35: Kristallographische Daten von Rubidiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (**14**)

Summenformel	$C_{32}H_{48}N_6O_{10}Rb_2$
Molare Masse (in g/mol)	847.70
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellparameter (in pm; °)	$a = 1052.20(13)$ $b = 2266.2(3)$ $c = 3103.4(4)$
Volumen (in nm ³)	7.3999(16)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.522
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	2.707
F(000)	3488
Kristallgröße (in mm ³)	0.48 x 0.34 x 0.12
2(Theta) - Messbereich (in °)	1.91 - 26.00
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-27 \leq k \leq 27$, $-38 \leq l \leq 38$
Gemessene Reflexe	76340
Unabhängige Reflexe	7266 [R(int) = 0.1382]
Vollständigkeit bis Theta = 26.00°	100.0 %
Max. und min. Transmission	0.7371 und 0.3565
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	7266 / 0 / 451
Gof an F ²	0.853
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0844
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0917, wR2 = 0.0933
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.683; Min: -0.546

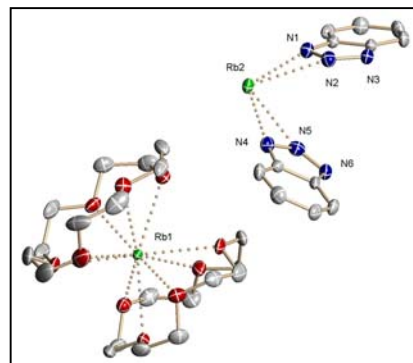
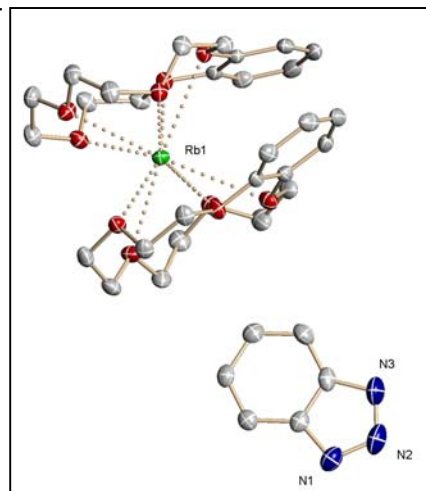


Abb. 120: Asymmetrische Einheit von (**14**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 36: Kristallographische Daten von Rubidiumbenzotriazolid—Benzo-15-Krone-5(1/2) (**15**)

Summenformel	$C_{34}H_{44}N_3O_{10}Rb$
Molare Masse (in g/mol)	740.19
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter (in pm; °)	$a = 1146.74(5)$ $b = 2229.67(9)$ $\beta = 90.97$ $c = 1311.07(6)$
Volumen (in nm ³)	3.3517(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.467
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.540
F(000)	1544
Kristallgröße (in mm ³)	0.43 x 0.29 x 0.12
2(Theta) - Messbereich (in °)	1.83 - 27.50
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14,$ $-28 \leq k \leq 28,$ $-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	39996
Unabhängige Reflexe	7556 [R(int) = 0.0444]
Vollständigkeit bis Theta = 27.50°	98.2 %
Max. und min. Transmission	0.8368 und 0.5573
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	7556 / 0 / 433
Gof an F ²	0.893
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.056
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0578
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.687; Min: -0.304



AAbb. 121: Asymmetrische Einheit von (**15**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 37: Kristallographische Daten von Caesiumbenzotriazolid—18-Krone-6 (**16**)

Summenformel	$C_{18}H_{28}CsN_3O_6$
Molare Masse (in g/mol)	515.34
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Zellparameter (in pm; °)	a= 810.72(19) b= 1560.7(4) c= 11664.7(4)
Volumen (in nm ³)	2.1063(9)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.625
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.796
F(000)	1040
Kristallgröße (in mm ³)	0.67 x 0.12 x 0.07
2(Theta) - Messbereich (in °)	1.79 - 27.50
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	22860
Unabhängige Reflexe	2492 [R(int) = 0.0938]
Vollständigkeit bis Theta = 27.50°	99.1 %
Max. und min. Transmission	0.8846 und 0.3791
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	2492 / 0 / 133
Gof an F ²	0.963
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0762
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0498, wR2 = 0.0799
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 1.784; Min: -1.206

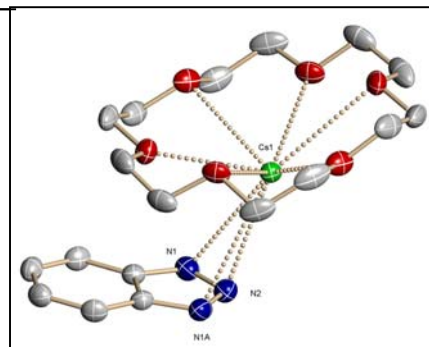


Abb. 122: Molekülstruktur von (**16**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 38: Kristallographische Daten von Caesiumbenzotriazolid—15-Krone-5 (3/1) (17)

Summenformel	$C_{28}H_{32}Cs_3N_9O_5$
Molare Masse (in g/mol)	973.36
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zellparameter (in pm; °)	$a = 1055.06(3)$ $\alpha = 78.2220$ $b = 1283.28(4)$ $\beta = 84.4100$ $c = 1377.52(4)$ $\gamma = 67.4670$
Volumen (in nm ³)	1.68605(9)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.917
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	3.276
F(000)	936
Kristallgröße (in mm ³)	0.72 x 0.14 x 0.07
2(Theta) - Messbereich (in °)	2.09 - 27.50
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	38695
Unabhängige Reflexe	7702 [R(int) = 0.0445]
Vollständigkeit bis Theta = 27.50°	99.4 %
Max. und min. Transmission	0.8031 und 0.2013
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	7702 / 0 / 406
Gof an F ²	0.983
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0210, wR2 = 0.0479
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0237, wR2 = 0.0486
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.787; Min: -0.516

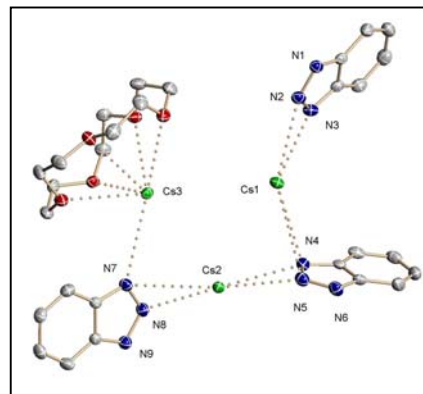


Abb. 123: Asymmetrische Einheit von (17)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 39: Kristallographische Daten von Natriumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5 (**20**)

Summenformel	$C_{22}H_{32}NNaO_5$
Molare Masse (in g/mol)	413.48
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Zellparameter (in pm; °)	$a = 1444.79(14)$ $\alpha = 103.433(2)$ $b = 1757.79(16)$ $\beta = 90.634(2)$ $c = 1921.52(18)$ $\gamma = 107.071(2)$
Volumen (in nm ³)	4.5208(7)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.215
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.101
F(000)	1776
Kristallgröße (in mm ³)	0.34 x 0.19 x 0.14
2(Theta) - Messbereich (in °)	1.09 - 25.00
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 15$, $-20 \leq k \leq 20$, $-16 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	25783
Unabhängige Reflexe	15718 [R(int) = 0.0477]
Vollständigkeit bis Theta = 25.00°	98.7 %
Max. und min. Transmission	0.9860 und 0.9665
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	15718 / 0 / 1061
Gof an F ²	0.692
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0516, wR2 = 0.0671
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.1406, wR2 = 0.0849
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.241; Min: -0.200

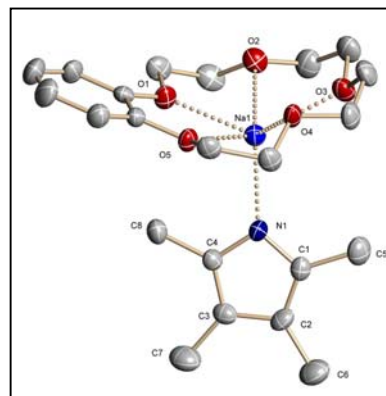


Abb. 124: Struktur von (**20**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 40: Kristallographische Daten von Kaliumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**21**)

Summenformel	$C_{20}H_{36}KNO_6$
Molare Masse (in g/mol)	425.60
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellparameter (in pm; °)	a= 1835.26(15) b= 1011.28(8) c= 2536.9(2)
Volumen (in nm ³)	4.7084(7)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.201
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.258
F(000)	1840
Kristallgröße (in mm ³)	0.34 x 0.24 x 0.12
2(Theta) - Messbereich (in °)	1.95 - 27.50
Indexbereich	-23<=h<=23, -12<=k<=12, -32<=l<=32
Gemessene Reflexe	53419
Unabhängige Reflexe	5396 [R(int) = 0.0841]
Vollständigkeit bis Theta = 27.50°	99.7 %
Max. und min. Transmission	0.9697 und 0.9175
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	5396 / 0 / 257
Gof an F ²	0.969
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0687, wR2 = 0.1728
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.1228, wR2 = 0.1977
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.825; Min: -0.285

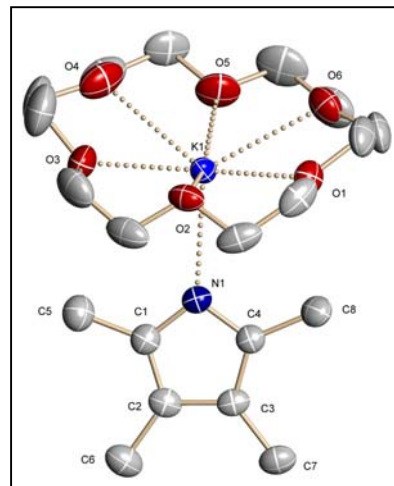


Abb. 125: Struktur von (**21**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 41: Kristallographische Daten von Kaliumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**22**)

Summenformel	$C_{18}H_{32}KNO_5$
Molare Masse (in g/mol)	381.55
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zellparameter (in pm; °)	$a = 906.3(4)$ $\alpha = 61.914(6)$ $b = 1145.6(5)$ $\beta = 74.682(7)$ $c = 1211.7(5)$ $\gamma = 67.625(7)$
Volumen (in nm ³)	1.0208(7)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.241
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.286
F(000)	412
Kristallgröße (in mm ³)	0.48 x 0.31 x 0.19
2(Theta) - Messbereich (in °)	2.18 - 27.49
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	12137
Unabhängige Reflexe	4565 [R(int) = 0.1046]
Vollständigkeit bis Theta = 37.49°	97.3 %
Max. und min. Transmission	0.9477 und 0.8750
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	4565 / 0 / 230
Gof an F ²	0.892
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0684, wR2 = 0.1529
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.1132, wR2 = 0.1706
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.594; Min: -0.759

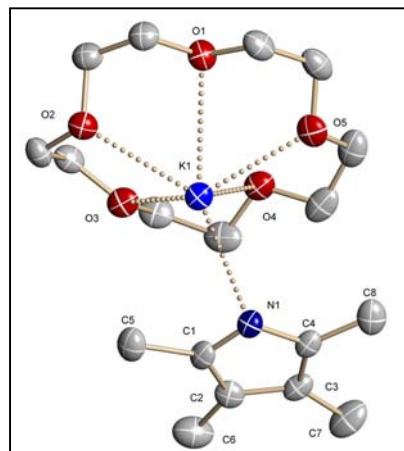


Abb. 126: Asymmetrische Einheit von (**22**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 42: Kristallographische Daten von Rubidiumtetramethylpyrrolid—18-Krone-6 (**23**)

Summenformel	$C_{20}H_{36}NO_6Rb$
Molare Masse (in g/mol)	471.97
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter (in pm; °)	$a = 966.38(8)$ $b = 1738.9(2)$ $\beta = 106.551(1)$ $c = 1471.99(13)$
Volumen (in nm^3)	2.3711(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m^3)	1.322
Absorptionskoeffizient (in mm^{-1})	2.120
F(000)	992
Kristallgröße (in mm^3)	0.46 x 0.24 x 0.14
2(Theta) - Messbereich (in °)	1.86 - 27.50
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12,$ $-22 \leq k \leq 22,$ $-18 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	27891
Unabhängige Reflexe	5404 [R(int) = 0.0512]
Vollständigkeit bis Theta = 27.50°	99.2 %
Max. und min. Transmission	0.7556 und 0.4422
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Anzahl der Parameter	5404 / 0 / 257
Gof an F^2	0.882
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0545
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0476, wR2 = 0.0570
Restelektronendichte (in e/A^{-3})	Max: 0.379; Min: -0.317

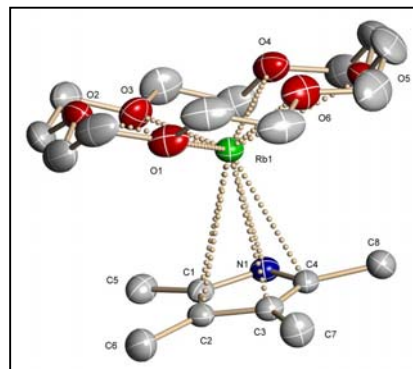
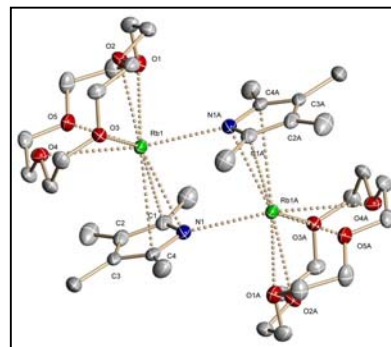


Abb. 127: Struktur von (**23**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 43: Kristallographische Daten von Rubidiumtetramethylpyrrolid—15-Krone-5 (**24**)

Summenformel	$C_{18}H_{32}NO_5Rb$
Molare Masse (in g/mol)	427.92
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zellparameter (in pm; °)	$a = 954.12(13)$ $\alpha = 99.161(2)$ $b = 1023.98(14)$ $\beta = 103.573(2)$ $c = 1199.57(17)$ $\gamma = 110.277(2)$
Volumen (in nm ³)	1.0308(2)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.379
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	2.427
F(000)	448
Kristallgröße (in mm ³)	0.30 x 0.25 x 0.20
2(Theta) - Messbereich (in °)	1.81 - 27.48
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	12396
Unabhängige Reflexe	4608 [R(int) = 0.0555]
Vollständigkeit bis Theta = 27.48°	97.2 %
Max. und min. Transmission	0.6425 und 0.5296
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	4608 / 0 / 230
Gof an F ²	0.885
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0710
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0533, wR2 = 0.0737
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.674; Min: -0.442



D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 44: Kristallographische Daten von Rubidiumtetramethylpyrrolid—Benzo-15-Krone-5—THF (1/2/1) (**25a**)

Summenformel	C ₃₈ H ₅₂ NO _{10.5} Rb	
Molare Masse (in g/mol)	776.28	
Messtemperatur (in K)	153(2)	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter (in pm; °)	a= 1111.6(2)	α= 65.596(3)
	b= 1328.2(3)	β= 75.723(4)
	c= 1569.5(3)	γ= 66.141(4)
Volumen (in nm ³)	1.9211(7)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.342	
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.346	
F(000)	816	
Kristallgröße (in mm ³)	0.50 x 0.12 x 0.05	
2(Theta) - Messbereich (in °)	2.12 - 25.00	
Indexbereich	-13<=h<=13,	-15<=k<=15, -18<=l<=18
Gemessene Reflexe	19306	
Unabhängige Reflexe	6733 [R(int) = 0.0874]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.00°	99.6 %	
Max. und min. Transmission	0.9357 und 0.5526	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Anzahl der Parameter	6733 / 4 / 462	
Gof an F ²	0.813	
R-Wert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.0881	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0827, wR2 = 0.0946	
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.486; Min: -0.549	

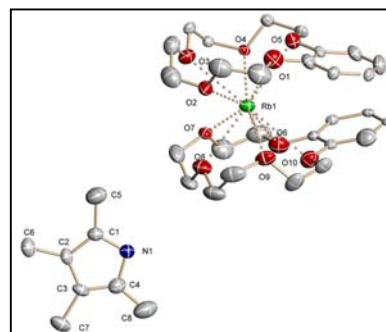


Abb. 129: Struktur von (**25a**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 46: Kristallographische Daten von Kaliumcarbazolid—18-Krone-6 (**29**)

Summenformel	C ₂₄ H ₃₂ KNO ₆	
Molare Masse (in g/mol)	469.61	
Messtemperatur (in K)	153(2)	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter (in pm; °)	a= 824.22(6)	α=89.337(2)
	b= 864.45(7)	β= 85.723(2)
	c= 1802.45(13)	γ= 69.593(2)
Volumen (in nm ³)	1.20015(16)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.300	
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.260	
F(000)	500	
Kristallgröße (in mm ³)	0.72 x 0.29 x 0.24	
2(Theta) - Messbereich (in °)	1.13 - 32.50	
Indexbereich	-12<=h<=12, -13<=k<=13, -27<=l<=27	
Gemessene Reflexe	31553	
Unabhängige Reflexe	8264 [R(int) = 0.0475]	
Vollständigkeit bis Theta = 32.50°	95.1 %	
Max. und min. Transmission	0.9402 und 0.8349	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Anzahl der Parameter	8264 / 0 / 289	
Gof an F ²	1.065	
R-Wert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0638, wR2 = 0.1706	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0733, wR2 = 0.1756	
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.984; Min: -0.360	

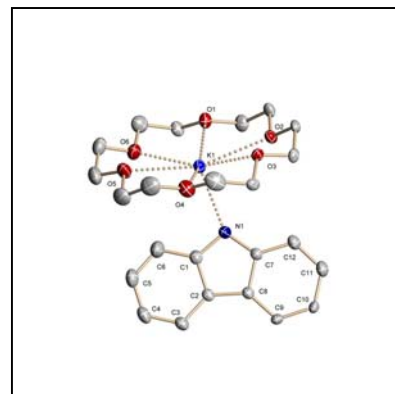


Abb. 131: Asymmetrische Einheit von (**29**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 47: Kristallographische Daten von Rubidiumcarbazolid—15-Krone-5 (**31**)

Summenformel	$C_{44}H_{56}N_2O_{10}Rb_2$
Molare Masse (in g/mol)	943.85
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zellparameter (in pm; °)	$a = 1034.73(7)$ $\alpha = 107.057(1)$ $b = 1286.86(9)$ $\beta = 91.865(1)$ $c = 1848.6(1)$ $\gamma = 113.463(1)$.
Volumen (in nm ³)	2.1272(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.474
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	2.360
F(000)	976
Kristallgröße (in mm ³)	0.24 x 0.19 x 0.14
2(Theta) - Messbereich (in °)	1.17 - 27.50
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$, $-16 \leq k \leq 16$, $-23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	25489
Unabhängige Reflexe	9507 [R(int) = 0.0437]
Vollständigkeit bis Theta = 27.50°	97.3 %
Max. und min. Transmission	0.7335 und 0.6012
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	9507 / 277 / 523
Gof an F ²	0.913
R-Wert [$ I > 2\sigma(I) $]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0660
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0649, wR2 = 0.0704
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 0.555; Min: -0.420

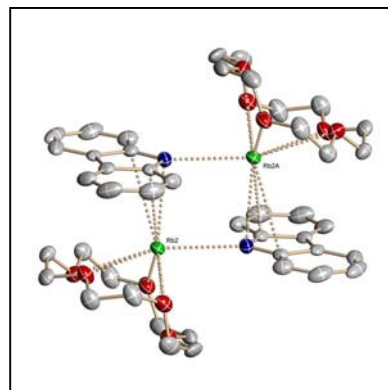


Abb. 132: Dimere Einheit von (**31**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 48: Kristallographische Daten von Caesiumcarbazolid—18-Krone-6 (**32**)

Summenformel	$C_{48}H_{64}Cs_2N_2O_{12}$
Molare Masse (in g/mol)	1126.83
Messtemperatur (in K)	153(2)
Wellenlänge (in pm)	71.073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zellparameter (in pm; °)	$a = 2620.7(6)$ $b = 1023.0(2)$ $\beta = 119.187(4)$ $c = 2083.4(5)$
Volumen (in nm ³)	4.88(1)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.535
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	1.557
F(000)	2288
Kristallgröße (in mm ³)	0.24 x 0.19 x 0.07
2(Theta) - Messbereich (in °)	2.07 - 25.00 °
Indexbereich	$-31 \leq h \leq 31,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	23689
Unabhängige Reflexe	4308 [R(int) = 0.1015]
Vollständigkeit bis Theta = 25.00°	100.0 %
Max. und min. Transmission	0.8988 und 0.7063
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Anzahl der Parameter	4308 / 88 / 289
Gof an F ²	0.862
R-Wert [$ I > 2\sigma(I) $]	R1 = 0.0470, wR2 = 0.0847
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0914, wR2 = 0.0919
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 1.414; Min: -0.869

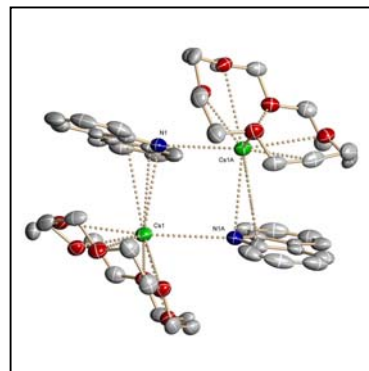


Abb. 133: Dimere Einheit von (**32**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 49: Kristallographische Daten von Caesiumcarbazolid—Benzo-15-Krone-5—Carbazol(1/2/0.5) (**34a**)

Summenformel	$C_{92}H_{105}Cs_2N_3O_{20}$	
Molare Masse (in g/mol)	1838.61	
Messtemperatur (in K)	153(2)	
Wellenlänge (in pm)	71.073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> -1	
Zellparameter (in pm; °)	$a = 1409.11(4)$	$\alpha = 100.971(1)$
	$b = 1736.40(5)$	$\beta = 92.550(1)$
	$c = 1945.81(5)$	$\gamma = 111.293(1)$
Volumen (in nm ³)	4.3212(2)	
Formeleinheiten pro Zelle	2	
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.413	
Absorptionskoeffizient (in mm ⁻¹)	0.916	
F(000)	1896	
Kristallgröße (in mm ³)	0.79 x 0.38 x 0.12	
2(Theta) - Messbereich (in °)	2.15 - 30.00	
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19,$	$-24 \leq k \leq 24,$ $-27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	109048	
Unabhängige Reflexe	24846 [R(int) = 0.0588]	
Vollständigkeit bis Theta = 30.00°	98.6 %	
Max. und min. Transmission	0.8980 and 0.5314	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Anzahl der Parameter	24846 / 0 / 1058	
Gof an F ²	1.099	
R-Wert [$ I > 2\sigma(I) $]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0864	
R-Wert für alle Reflexe	R1 = 0.0546, wR2 = 0.0893	
Restelektronendichte (in e/Å ⁻³)	Max: 1.431; Min: -0.868	

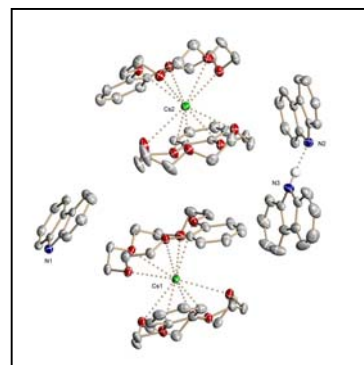


Abb. 134: Struktur von (**34a**)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 50: Kristallographische Daten von Kaliumcarbazolid (**37**)

Summenformel	KNC ₁₂ H ₈
Molare Masse (in g/mol)	3695.42
Messtemperatur (in K)	173
Wellenlänge (in pm)	154.06
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>R3c</i>
Zellparameter (in pm; °)	a= 2508.27(9) b= 2508.27(9) c= 783.55(2)
Volumen (in Å ³)	4269.2(2)
Formeleinheiten pro Zelle	18
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.437
R-p (in %)*	4.43
R-wp (in %)*	5.62
R-F (in %)*	6.72
R-F ² (in %)*	9.84
Reduziertes χ^2	0.845
Anfangswinkel (in ° 2 Theta)	4
Endwinkel (in ° 2 Theta)	60
Schrittweite (in ° 2 Theta)	0.01
Zeit pro Schritt (in Sek.)	0.3/60
Zahl der Reflexe	138
Zahl der Parameter	69

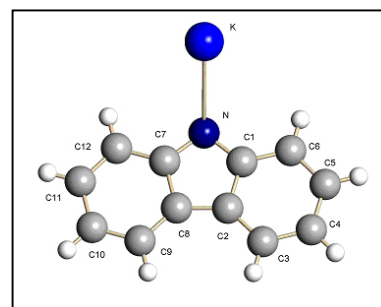


Abb. 135: Asymmetrische Einheit von (**37**)

* R-p, R-wp, R-F, and R-F² as defined in GSAS
(Larson, von Dreele, 1994)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 51: Kristallographische Daten von Rubidiumcarbazolid (**38**)

Summenformel	RbNC ₁₂ H ₈
Molare Masse (in g/mol)	4530.08
Messtemperatur (in K)	173
Wellenlänge (in pm)	154.06
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>R</i> 3c
Zellparameter (in pm; °)	a= 2490.84(11) b= 2490.84(11) c= 819.32(4)
Volumen (in Å ³)	4402.3(3)
Formeleinheiten pro Zelle	18
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.709
R-p (in %)*	3.93
R-wp (in %)*	5.02
R-F (in %)*	6.13
R-F ² (in %)*	9.96
Reduziertes χ^2	0.813
Anfangswinkel (in ° 2 Theta)	3
Endwinkel (in ° 2 Theta)	50
Schrittweite (in ° 2 Theta)	0.01
Zeit pro Schritt (in Sek.)	0.3/70
Zahl der Reflexe	88
Zahl der Parameter	77

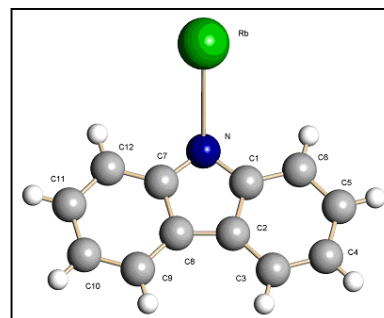


Abb. 136: Asymmetrische Einheit von (**38**)

* R-p, R-wp, R-F, and R-F² as defined in GSAS
(Larson, von Dreele, 1994)

D. Röntgenographischer Teil

Tabelle 52: Kristallographische Daten von Caesiumcarbazolid (**39**)

Summenformel	CsNC ₁₂ H ₈
Molare Masse (in g/mol)	2392.86
Messtemperatur (in K)	173
Wellenlänge (in pm)	154.06
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Ia</i>
Zellparameter (in pm; °)	a= 1539.79(3) b=1273.73(3) β= 103.5(1) c=1138.43(2)
Volumen (in Å ³)	2171.1(7)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte (in Mg/m ³)	1.830
R-p (in %)*	4.65
R-wp (in %)*	5.82
R-F (in %)*	5.37
R-F ² (in %)*	9.57
Reduziertes χ ²	0.812
Anfangswinkel (in ° 2 Theta)	5
Endwinkel (in ° 2 Theta)	60
Schrittweite (in ° 2 Theta)	0.01
Zeit pro Schritt (in Sek.)	0.3/60
Zahl der Reflexe	305
Zahl der Parameter	149

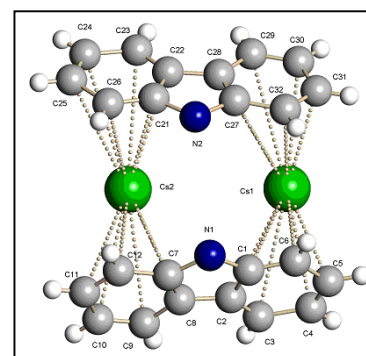


Abb. 137: Asymmetrische Einheit von (**39**)

* R-p, R-wp, R-F, and R-F² as defined in GSAS
(Larson, von Dreele, 1994)

E. Literaturverzeichnis

- [1] J. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1901**, 34, 68.
N. Hagihara, M. Kumada, R. Okawara, Handbook of Organometallic Compounds, W. A. Benjamin Inc., New York **1968**, 3.
J. E. Macintyre, A. J. Hodgson, Dictionary of Organometallic Compounds, second edition, Chapman & Hall, Weinheim **1995**, Vol. 1-5.
J. D. Smith, Adv. Organomet. Chem. **1998**, 43, 267.
C. Schade, P. von R. Schleyer, Adv. Organomet. Chem. **1987**, 27, 169.
- [2] C. Lambert, P. von R. Schleyer, M. G. Newton, P. Otto, P. Schreiner; Z. Naturforsch. **1992**, 47b, 869-876.
- [3] C. Lambert, F. Hampel, P. von R. Schleyer, J. Organomet. Chem. **1993**, 455, 29-35.
- [4] P. C. Andrews, W. Clegg, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, H. M. M. Wilson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1993**, 1142.
- [5] N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreuzberg, Angew. Chem. **1990**, 102, 1179; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1990**, 29, 1143.
- [6] H. D. Hausen, J. Tödtmann, J. Weidlein, J. Organomet. chem. **1994**, 466, C1-4.
- [7] H. Esbak, U. Behrens, Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, 631, 1581-1587.
- [8] I. Heldt, U. Behrens, Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, 631, 749-758.
- [9] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, Angew. Chem., **1972**, 84, 1, 16; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1972**, 11, 16.
- [10] Holleman, Wiberg, Lehrbuch der Anorg. Chem. 10. Auflage, De Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1995**, 1838-1841.
- [11] Houben-Weyl, Schaumann, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Erweiterungs- und Folgebände, Heterene III, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**, 216 ff; P. N. Preston, Benzimidazolides in Benzimidazole and tricyclic compounds, Part 1, J. Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, **1981**, 60 ff.
- [12] CSD-Datenbank, Nov. **2003**.

E. Literaturverzeichnis

- [13] G. Kolks, S. J. Lippard, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40*, 261.
- [14] Y. Huawa, S. Juen, C. Liaorong, L. Baosheng, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3891.
- [15] S.-W. Lai, M. C.-W. Chan, S.-M. Peng, C.-M. Che, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 669.
- [16] W. Plass, A. Pohlmann, P. S. Subramanian, D. Srinivas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1377.
- [17] I. Heldt, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2000**; I. Heldt, Dissertation, Universität Hamburg, **2004**.
- [18] S. Neander, Dissertation, Universität Hamburg, **1999**.
- [19] Houben-Weyl, Schaumann, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**, 406ff.
- [20] H. Lettau, *Chemie der Heterocyclen*, Leipzig **1980**, VEB Dtsch. Verlag für Grundstoffindustrie, 80.
- [21] L. D. Brown, J. A. Ibers, A. R. Siedle, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3026.
- [22] I. Sotofte, K. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* **1981**, *35 A*, 747.
- [23] I. Sotofte, K. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* **1981**, *35 A*, 739.
- [24] G. G. Aleksandrov, V. N. Babin, A. P. Kharchevnikov, Yu. T. Struchkov, N. S. Kochetkova, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 109-116.
- [25] I. Sotofte, K. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* **1984**, *38 A*, 253.
- [26] A. L. Spek, A. R. Siedle, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, L 15.
- [27] A Gieren, K. Hofer, T. Huber, *Z. Kristallogr.* **1987**, *68*, 179.
- [28] C.P. Brock, A. L. Companion, L. D. Kock, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 784.
- [29] J. Handley, D. Collison, C. D. Garner, M. Helliwell, R. Docherty, J. R. Lawson, P. A. Tasker, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1085; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1036.
- [30] A. J. Deeming, C. Whittaker, A. J. Arce, Y. De Sanctis, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *540*, 67-76.
- [31] M. G. Voronkov, E. A. Zel'bst, V. S. Fundamensky, A. A. Kashaev, O. M. Trofimova, Yu. I. Bolgova, N. F. Chernov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Russ.)(Proc. Nat. Acad. Sci. USSR)* **2001**, *381*, 348.

E. Literaturverzeichnis

- [32] G. G. Lobbia, M. Pellei, C. Pettinari, C. Santini, N. Somers, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 333, 100.
- [33] P. R. Mallinson, M.R. Truter, *J. Chem. Soc.* **1972**, *Perkin Trans. 2: Phys. Org. Chem.* 12, 1818-1823.
- [34] J. Pickardt, P. Wischlinski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1527-1531.
- [35] W. S. Sheldrick, N. S. Poonia, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1986**, 4 (1), 93-98.
- [36] D. L. Ward, S. B. Dawes, O. Fussa, J. L. Dye, *ACA Abstr.Papers(Winter)* **1985**, 13, 25.
- [37] S. B. Dawes, D. L. Ward, O. Fussa-Rydel, R. H. Huang, J. L. Dye, *Inorg.Chem.* **1989**, 28, 2132.
- [38] N. S. Fender, S. S. Finegan, D. Miller, M. Mitchell, I. A. Kahwa, F. R. Fronczek, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4002.
- [39] C. Momany, K. Clinger, M. L. Hackert, N. S. Poonia, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1986**, 4 (1), 61-67.
- [40] P. A. Escande, J. L. Galigne, J. Lapasset, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 1490.
- [41] A. W. Johnson, E. Markham, R. Price, *Organic Syntheses, Coll. Vol. 5*, p. 785; *Vol. 42*, p. 75, **1973**.
- [42] N. Kuhn, E. M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1368.
- [43] K. J. Chase. R. F. Bryan, M. K. Woode, R. N. Grimes, *Organometallics* **1991**, 10, 2631.
- [44] R. J. Butcher, W. L. Darby, E. Sinn, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 203, 51.
- [45] J. E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, D. Meyer, K. Raptis, J. Rebizant, M. L. Ziegler, *Organomet. Chem.* **1994**, 476, 77-84.
- [46] F. Kvietok, V. Allured, V. Carperos, M. R. Du Bois, *Organometallics* **1994**, 13, 60.
- [47] K. G. Parker, B. Noll, C. G. Pierpont, M. R. Du Bois, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3228-3234.
- [48] A. R. Dias, A. M. Galvao, A. C. Galvao, M. S. Salema, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1055-1061.
- [49] C. C. Mc Comas, J. W. Ziller, D. L. Van Vranken, *Organometallics* **2000**, 19, 2853.

E. Literaturverzeichnis

- [50] A. R. Dias, A. M. Galvao, A. C. Galvao, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 632, 157.
- [51] G. Yagil, *Tetrahedron* **1967**, 23, 2855.
- [52] S. Neander, F. E. Tio, R. Buschmann, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 58.
- [53] F. Olbrich, Habilitation, Universität Magdeburg, **2000**.
- [54] F. G. Bordwell, G. E. Drucker, H. E. Fried, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 632.
- [55] R. Hacker, E. Kaufmann, P. von Ragué Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1533.
- [56] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 606.
- [57] K. Gregory, M. Bremer, P. von R. Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1224.
- [58] K. Gregory, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg **1991**.
- [59] C. Lambert, F. Hampel, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1209.
- [60] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 115.
- [61] S. Hütte, *Dissertation*, Univ. Marburg **1993**.
- [62] R. E. Gerkin, W. J. Reppart, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, 42, 480.
- [63] M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, U. Minet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 275.
- [64] D. L. Ward, R. H. Huang, M. E. Kuchenmeister, J. L. Dye, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, 46, 1831; D. L. Ward, R. H. Wang, J. L. Dye, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, 46, 1838; D. Nuszhar, F. Weller, K. Dehnicke, W. Hiller, *J. Alloys and Compounds*, **1992**, 30, 183; R. H. Huang, J. L. Eglin, S. Z. Huang, L. E. H. McMills, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9542; R. E. Marsh, , *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1999**, 55, 931; S. T. Liddle, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3549.
- [65] M. Schnock, C. Müller, P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 655; A. Nurtaeva, E. M. Holt, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, 50,

E. Literaturverzeichnis

- 1453; Z. Zhou, H. Han, T. Li, Y. Xing, Y. Wu, X. X. Zhang, R. M. Izatt, N. K. Dalley, J. S. Bradshaw, W. Chai, C. He, *Struct. Chem.* **1999**, *10*, 177.
- [66] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The manipulation of air-sensitive compounds*, John Wiley & Sons, New York **1986**.
- [67] R. Grüning, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 101.
- [68] D. J. Brauer, H. Bürger, W. Geschwandtner, G. R. Liewald, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *248*, 1.
- [69] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1540.
- [70] S. Neander, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1429.
- [71] F. T. Edelmann, F. Pauer, M. Wedler, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4143.
- [72] J. Kopf, EXPRESS, Steuerungsprogramm für das CAD4.
- [73] Bruker Industrial Automation, SAINT 6.02 A, Program for data reduction, **2000**.
- [74] SADABS, Program for area detector absorption corrections, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [75] G. Sheldrick, SHELXTL-NT V 5.1, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instr. Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [76] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**.
- [77] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen **1997**.
- [78] Bruker AXS, XSHELL, V 4.01, **2000**.
- [79] Dinnebier, R. E.; Finger, L.: GUF1 5.0. *Z. Krist. Supplement Issue* **15** (1998) 148.
- [80] Visser, J. W. A fully automatic program for finding the unit cell from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 89-95.
- [81] Larson, A. C.; von Dreele, R. B. GSAS: Version 2002, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).
- [82] Der Laborkatalog Merck: Chemikalien und Reagenzien, Fa. Merck Eurolab GmbH, Darmstadt **2002**

F. Anhang

1. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens für die Überlassung und die freie Gestaltungsmöglichkeit des interessanten Themas sowie für die hervorragende Betreuung. Herrn PD. Dr. Falk Olbrich danke ich für die hilfreichen Ratschläge und motivierenden Unterstützung.

Meinen Arbeitskreismitgliedern Anja Jaenschke, Silke Trzaska, Marc Bollmann, Kai Fichtel, Ingo Heldt, Torsten Kähler und Björn Wilde danke ich für die schöne Zeit und dass sie mir immer mit Rat und Tat zu Seite standen. Insbesondere möchte ich mich ganz herzlich bei Marc Bollmann und Björn Wilde für das sehr gute Arbeitsklima im „Zweiten“ und die wissenschaftliche Unterstützung bedanken.

Allen Praktikanten, besonders Nils Pagels, danke ich für ihren hochmotivierten Einsatz für meine Arbeit.

Herrn PD. Dr. Robert Dinnebier danke ich für die Unterstützung bei der Pulverdiffraktometrie.

Herrn Dipl. Chem. Sven May bin ich für seine Bemühungen bei den MO-Rechnungen sehr dankbar.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der von mir in Anspruch genommenen Serviceeinrichtungen, insbesondere Isabelle Nevoigt für ihre Geduld.

Zu besonderem Dank bin ich vor allem meinen lieben Eltern, meinem Mann Zeki und meinen Geschwistern Hossein und Haleh verpflichtet, die mir mit ihrer Unterstützung all die Jahre dieses Studium ermöglicht und erträglich gemacht haben.

2. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Hoda Esbak
Geburtstag 25 Januar 1976 in Babol/Iran

Schulbildung

September 1982 - Juni 1988 Grund und Mittelstufe Babol/Iran
Juli 1989 - Juni 1996 Hermann-Tast-Schule Husum; Abschluss:
Abitur

Hochschulstudium

April 1997 – Februar 2003 Studium der Chemie an der Universität
Hamburg
Juni 2001 Sachkundeprüfung nach § 5 der Chemikalien
Verbotsordnung
Februar 2003 Diplom; Titel der im Arbeitskreis von Prof. Dr.
U. Behrens angefertigten Diplomarbeit:
„Darstellung und Strukturuntersuchung von
neuartigen Organometallverbindungen mit
stickstoffhaltigen Heterocyclen“
Seit April 2003 Promotion am Institut für Anorganische und
Angewandte Chemie der Universität Hamburg
im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Behrens

Berufliche Tätigkeiten

April 2003 – März 2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Uni-
versität Hamburg im Fachbereich Chemie;
Zuständig für die Betreuung im Grundpraktikum
April 2003 – September 2005 Lehrbeauftragter an der Universität Hamburg im
Fachbereich Chemie zur Durchführung von
Chemiepraktika für Medizinstudenten

3. Veröffentlichung

Strukturen der Alkalimetallsalze aromatischer, heterocyclischer Amide: Synthese und Struktur von Kronenether-Addukten der Alkalimetallcarbazolide.

H. Esbak, U. Behrens, Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, 631, 1581-1587.