

# Alkalimetall-azolide

**Darstellungen, Strukturuntersuchungen  
und Reaktionen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereiches Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Ingo Heldt**

Hamburg 2004



Universität Hamburg

# Alkalimetall-azolide

**Darstellungen, Strukturuntersuchungen  
und Reaktionen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereiches Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Ingo Heldt**

Hamburg 2004



Universität Hamburg

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober **2000** bis Januar **2004** am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens durchgeführt.

Gutachter: Prof. Dr. U. Behrens  
Mitgutachter: Prof. Dr. P. Burger

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 07.06.2004





# Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen .....	
<b>A Einführung</b> .....	1
<b>1 Einleitung</b> .....	1
<b>2 Aufgabenstellung</b> .....	4
<b>B Ergebnisse und Diskussion</b> .....	6
<b>1 Synthese und Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrrolide</b> .....	6
1.1 Einleitung .....	6
1.2 Allgemeine Darstellung der Alkalimetall-Salze des Pyrrols .....	9
1.2.1 Synthese der Alkalimetall-Salze des Pyrrols .....	10
1.2.2 Eigenschaften der Alkalimetall-Salze des Pyrrols .....	12
1.3 Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrrolide .....	13
1.3.1 Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrrolide .....	16
1.4 Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrrolide .....	18
1.4.1 Röntgenstrukturanalyse von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) ( <b>6</b> ) .....	18
1.4.2 Röntgenstrukturanalyse von Natriumpyrrolid(15-Krone-5) ( <b>7</b> ) .....	21
1.4.3 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) ( <b>8</b> ) .....	23
1.4.4 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) ( <b>9</b> ) .....	25
1.4.5 Kronenether-Addukte der Alkalimetallpyrrolide im Vergleich .....	27
1.5 Synthese und Eigenschaften von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat ( <b>11</b> ) .....	29
1.5.1 Röntgenstrukturanalyse von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat ( <b>11</b> ) .....	30
<b>2 Versuch der Strukturanalyse von basenfreien Cäsiumpyrrolid mittels Röntgenpulverdiffraktometrie</b> .....	32
<b>3 Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide und deren Kronenetherkomplexe</b> .....	34
3.1 Einleitung .....	34
3.2 Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide .....	37
3.3 Ergebnisse der Alkylierungsversuche .....	38
3.4 Diskussion der Alkylierungsversuche .....	44
<b>4 Synthese und Struktur eines Salzes mit einem „nackten“ Pyrrolid-Anion</b> .....	51
4.1 Einleitung .....	51
4.2 Synthesestrategie eines „nackten“ Pyrrolid-Anions .....	52

4.3	Eigenschaften von Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) ( <b>12</b> ) und Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) ( <b>13</b> ) .....	52
4.4	Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) ( <b>12</b> ) und Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) ( <b>13</b> ) .....	54
<b>5</b>	<b>Synthese und Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrazolide</b> .....	<b>60</b>
5.1	Einleitung .....	60
5.2	Synthese und Eigenschaften von Rubidiumpyrazolid .....	61
5.3	Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrazolide .....	61
5.3.1	Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrazolide .....	62
5.4	Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrazolide .....	63
5.4.1	Röntgenstrukturanalyse von Natriumpyrazolid(15-Krone-5) ( <b>14</b> ) .....	63
5.4.2	Röntgenstrukturanalyse von Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) ( <b>15</b> ) .....	64
5.4.3	Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) ( <b>17</b> ) .....	65
5.4.4	Die Verbindungen <b>14</b> , <b>15</b> und <b>17</b> im Vergleich .....	67
<b>6</b>	<b>Synthese und Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallimidazolide</b> .....	<b>69</b>
6.1	Einleitung .....	69
6.2	Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetallimidazolide .....	70
6.2.1	Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetallimidazolide .....	70
6.3	Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallimidazolide .....	71
6.3.1	Röntgenstrukturanalyse von Kaliumimidazolid(18-Krone-6) ( <b>18</b> ) .....	71
6.3.2	Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) ( <b>19</b> ) .....	72
6.3.3	Die Stickstoff-Liganden von Kaliumimidazolid(18-Krone-6) ( <b>18</b> ) und Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) ( <b>19</b> ) im Vergleich .....	77
<b>7</b>	<b>Synthese und Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltriazolide</b> .....	<b>78</b>
7.1	Einleitung .....	78
7.2	Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltriazolide .....	80
7.2.1	Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltriazolide .....	81
7.3	Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltriazolide .....	82
7.3.1	Röntgenstrukturanalyse von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) ( <b>21</b> ) .....	82
7.3.2	Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) ( <b>22</b> ).....	84

7.3.3	Die Stickstoff-Liganden von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) ( <b>21</b> ) und Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) ( <b>22</b> ) im Vergleich .....	86
<b>8</b>	<b>Synthese und Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallindolide</b> .....	<b>88</b>
8.1	Einleitung .....	88
8.2	Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetallindolide .....	90
8.2.1	Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetallindolide .....	91
8.3	Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallindolide .....	93
8.3.1	Röntgenstrukturanalyse von Natriumindolid(15-Krone-5) ( <b>24</b> ) .....	94
8.3.2	Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumindolid(18-Krone-6) ( <b>26</b> ) .....	95
8.3.3	Röntgenstrukturanalyse von Cäsiumindolid(18-Krone-6)-semitetrahydrofuran ( <b>27</b> ) .....	96
8.3.4	Die Bindungsverhältnisse des Indolid-Anions und des neutralen Indols im Vergleich .....	97
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>99</b>
<b>10</b>	<b>Summary</b> .....	<b>107</b>
<b>C</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>115</b>
<b>1</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechniken</b> .....	<b>115</b>
1.1	Präparative Methoden .....	115
1.2	Käuflich erworbene Verbindungen und deren Trocknung .....	115
<b>2</b>	<b>Untersuchungsmethoden</b> .....	<b>116</b>
2.1	IR-Spektroskopie .....	116
2.2	NMR-Spektroskopie .....	116
2.3	Massenspektrometrie .....	116
2.4	GC/FID Untersuchung .....	116
2.5	Elementaranalysen .....	117
2.6	Schmelzpunktbestimmung .....	117
2.7	Einkristallröntgenstrukturanalyse .....	117
2.8	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	119
2.9	MO-Rechnungen .....	119
<b>3</b>	<b>Entsorgung und Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen</b> .....	<b>119</b>
3.1	Entsorgung .....	119
3.2	Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen .....	119
<b>4</b>	<b>Darstellung der Verbindungen</b> .....	<b>121</b>
4.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen .....	121
4.2	Darstellung von Lithiumpyrrolid ( <b>1</b> ) .....	121



4.3	Darstellung von Natriumpyrrolid ( <b>2</b> ) .....	122
4.4	Darstellung von Kaliumpyrrolid ( <b>3</b> ) .....	123
4.5	Darstellung von Rubidiumpyrrolid ( <b>4</b> ) .....	124
4.6	Darstellung von Cäsiumpyrrolid ( <b>5</b> ) .....	125
4.7	Darstellung von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) ( <b>6</b> ) .....	126
4.8	Darstellung von Natriumpyrrolid(15-Krone-5) ( <b>7</b> ) .....	127
4.9	Darstellung von Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) ( <b>8</b> ) .....	128
4.10	Darstellung von Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) ( <b>9</b> ) .....	129
4.11	Darstellung von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6) ( <b>10</b> ) .....	130
4.12	Darstellung von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat ( <b>11</b> ) (Variante I) .....	131
4.13	Darstellung von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat ( <b>11</b> ) (Variante II) .....	131
4.14	Versuch der Darstellung von Rubidiumpyrrolid-bis(18-Krone-6) .....	132
4.15	Darstellung von Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) ( <b>12</b> ) .....	133
4.16	Versuch der Darstellung von $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{N})$ .....	134
4.17	Darstellung von Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) ( <b>13</b> ) .....	134
4.18	Versuch der Darstellung von Lithiumpyrazolid(12-Krone-4) .....	135
4.19	Darstellung von Natriumpyrazolid(15-Krone-5) ( <b>14</b> ) .....	135
4.20	Darstellung von Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) ( <b>15</b> ) .....	137
4.21	Darstellung von Rubidiumpyrazolid ( <b>16</b> ) .....	138
4.22	Darstellung von Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) ( <b>17</b> ) .....	139
4.23	Versuch der Darstellung von Cäsiumpyrazolid(18-Krone-6) .....	140
4.24	Versuch der Darstellung von Lithiumimidazolid(12-Krone-4) .....	140
4.25	Versuch der Darstellung von Natriumimidazolid(15-Krone-5) .....	141
4.26	Darstellung von Kaliumimidazolid(18-Krone-6) ( <b>18</b> ) .....	142
4.27	Darstellung von Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) ( <b>19</b> ) .....	143
4.28	Versuch der Darstellung von Cäsiumimidazolid(18-Krone-6) .....	144
4.29	Versuch der Darstellung von Lithiumtriazolid(12-Krone-4) .....	144
4.30	Versuch der Darstellung von Natriumtriazolid(15-Krone-5) .....	145
4.31	Darstellung von Kaliumtriazolid(18-Krone-6) ( <b>20</b> ) .....	146
4.32	Darstellung von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) ( <b>21</b> ) .....	147
4.33	Darstellung von Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) ( <b>22</b> ) .....	148
4.34	Versuch der Darstellung von Cäsiumtriazolid(18-Krone-6) .....	149
4.35	Darstellung von Lithiumindolid(12-Krone-4) ( <b>23</b> ) .....	149
4.36	Darstellung von Natriumindolid(15-Krone-5) ( <b>24</b> ) .....	150

4.37	Darstellung von Kaliumindolid(18-Krone-6) ( <b>25</b> ) .....	152
4.38	Darstellung von Rubidiumindolid(18-Krone-6) ( <b>26</b> ) .....	153
4.39	Darstellung von Cäsiumindolid(18-Krone-6)-semitetrahydrofuran ( <b>27</b> ) .....	154
<b>5</b>	<b>Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide und deren Kronenetherkomplexe</b> .....	<b>155</b>
5.1	Alkylierung von Lithiumpyrrolid .....	155
5.2	Alkylierung von Lithiumpyrrolid(12-Krone4) .....	155
5.3	Alkylierung von Rubidiumpyrrolid .....	156
5.4	Alkylierung von Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) .....	156
5.5	Charakterisierte Verbindungen .....	157
<b>6</b>	<b>Identifizierung der Alkylierungsprodukte</b> .....	<b>159</b>
6.1	Identifizierung der Alkylierungsprodukte aus den GC/MS-Untersuchungen .....	159
6.2	Ergebnisse der Massenspektrometrie .....	167
6.3	GC/FID Untersuchung .....	169
6.4	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie .....	171
6.5	<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie .....	173
<b>D</b>	<b>Röntgenographischer Teil</b> .....	<b>175</b>
1.	Ausgewählte kristallographische Daten von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) ( <b>6</b> ) .....	176
2.	Ausgewählte kristallographische Daten von Natriumpyrrolid(15-Krone-5) ( <b>7</b> ) .....	176
3.	Ausgewählte kristallographische Daten von Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) ( <b>8</b> ) .....	177
4.	Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) ( <b>9</b> ) .....	178
5.	Ausgewählte kristallographische Daten von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat ( <b>11</b> ) .....	178
6.	Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) ( <b>12</b> ) .....	179
7.	Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) ( <b>13</b> ).....	180
8.	Ausgewählte kristallographische Daten von Natriumpyrazolid(15-Krone-5) ( <b>14</b> ) .....	180
9.	Ausgewählte kristallographische Daten von Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) ( <b>15</b> ) .....	181
10.	Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) ( <b>17</b> ) .....	182
11.	Ausgewählte kristallographische Daten von Kaliumimidazolid(18-Krone-6) ( <b>18</b> ) .....	182
12.	Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) ( <b>19</b> ) .....	183
13.	Ausgewählte kristallographische Daten von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) ( <b>21</b> ) .....	184
14.	Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) ( <b>22</b> ) .....	184
15.	Ausgewählte kristallographische Daten von Natriumindolid(15-Krone-5) ( <b>24</b> ) .....	185
16.	Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumindolid(18-Krone-6) ( <b>26</b> ) .....	186

17.	Ausgewählte kristallographische Daten von Cäsiumindolid(18-Krone-6)-semitetrahydrofuran ( <b>27</b> ) .....	187
<b>E</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	188
<b>F</b>	<b>Anhang</b> .....	193
1.	Danksagung .....	193
2.	Lebenslauf .....	194
3.	Veröffentlichung .....	195

## Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

Abb.	<u>Ab</u> bildung
ber.	<u>ber</u> ehnet
BuLi	<u>Bu</u> tyllithium
CCDC	<u>C</u> ambridge <u>C</u> rystallographic <u>D</u> ata <u>C</u> entre
COSY	<u>C</u> orrelation <u>S</u> pectroscopy
Cp <sup>-</sup>	<u>C</u> yclopentadienid
Cp <sup>*-</sup>	Pentamethyl <u>c</u> yclopentadienid
DME	1,2- <u>D</u> imethoxy <u>e</u> than
EI	<u>E</u> lektronenstoß- <u>I</u> onisation
Et	<u>E</u> thyl
EtBr	<u>E</u> thyl <u>b</u> romid
Et <sub>2</sub> O	Diethyl <u>e</u> ther
EtOH	Ethanol
Fa	<u>F</u> irma
FID	<u>F</u> lamm <u>e</u> ionisations <u>d</u> etektor
Fl <sup>-</sup>	<u>F</u> luorenid
GC	<u>G</u> aschromatographie
GLC	<u>G</u> as <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography
ICR	<u>I</u> onen- <u>C</u> yclotron- <u>R</u> esonanz
Ind <sup>-</sup>	<u>I</u> ndenid
IR	<u>I</u> nfrarot
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
KZ	<u>K</u> oordinations <u>z</u> ahl
LCGO	<u>L</u> inear <u>C</u> ombination of <u>G</u> aussian <u>O</u> rbitals
M	<u>M</u> etall
M <sup>+</sup>	Molekül- <u>I</u> on
min	<u>M</u> inuten
MO	<u>M</u> olekül <u>o</u> rbital
MS	<u>M</u> assenspektrometrie
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance
PMDTA	<u>P</u> entamethyl <u>d</u> iethyl <u>e</u> ntriamin
Pyr <sup>-</sup>	<u>P</u> yrrolid
Raumtemp.	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur
rel. Int.	<u>r</u> elative <u>I</u> ntensität
rel. %	<u>r</u> elativer Anteil in Prozent
R	organischer <u>R</u> est
R <sub>T</sub>	Retentionszeit
Smp.	<u>S</u> chmelzpunkt
Subst.	<u>S</u> ubstitution
Tab.	<u>T</u> abelle
TAS <sup>+</sup>	<u>T</u> ris(dimethyl <u>a</u> mino)sulfonium-Kation
THF	<u>T</u> etrahydro <u>f</u> uran
THF-d <sub>8</sub>	Octadeuterotetrahydrofuran
TMEDA	<u>T</u> etramethyl <u>e</u> thyl <u>e</u> ndiamin
TMS	<u>T</u> etramethylsilan



# A Einführung

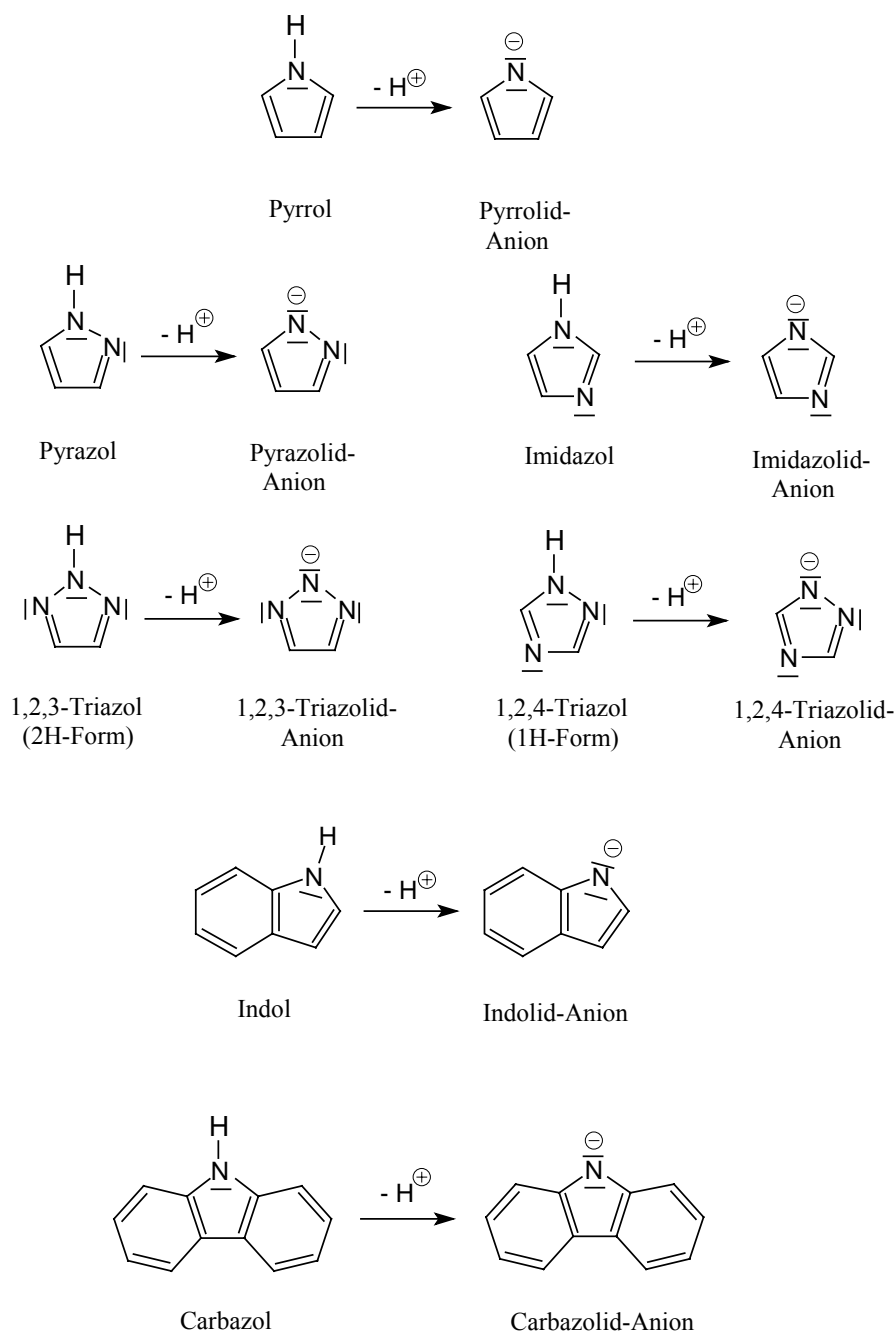
## 1 Einleitung

Die Erforschung der Alkalimetallorganyle gehört zu den klassischen Gebieten der Metallorganischen Chemie: So stellt die Synthese von Cyclopentadienylkalium durch *J. Thiele*<sup>[1]</sup> im Jahre 1901 überhaupt die erste Isolierung einer analysenreinen metallorganischen Verbindung eines Alkalimetalles dar. Seither sind eine Vielzahl von Alkalimetallorganylen beschrieben worden, was in erster Linie die Organyle des Lithiums (wegen ihrer Bedeutung in der organischen Synthese) und in geringerem Maße die des Natriums betrifft<sup>[2,3]</sup>. Die Verbindungen der Rubidium- und Cäsiumorganyle weisen oft extrem luft-, sauerstoffempfindliche und pyrophore Eigenschaften auf<sup>[4]</sup>, daher nimmt die Fülle detaillierten Wissens beim Übergang zu den Verbindungen der schwereren Alkalimetalle drastisch ab<sup>[5]</sup>. Die basenfreien Alkalimetallorganyle sind in unpolaren Lösemitteln meist unlöslich (Ausnahme: Lithiumorganyle), daher stellen die Lewis-Basen-Addukte der Alkalimetallorganyle, mit fast ausschließlich stickstoff- und sauerstoffhaltigen Liganden<sup>[6]</sup>, den überwiegenden Anteil (über 90%) an röntgenographisch charakterisierten Organoalkalimetall-Verbindungen.

Alkalimetallorganyle stehen in vielen interdisziplinären Bereichen der Chemie im Mittelpunkt des Interesses, so finden sich die Lithiumverbindungen der Indenyle und Fluorenyle häufig als Precursor bei der Synthese von katalytisch aktiven Übergangsmetalloccenen<sup>[7-10]</sup> wieder. Des Weiteren werden Alkalimetallorganyle, insbesondere Alkalimetallsalze von Pyrrolen, bei der organischen Synthese eingesetzt<sup>[11]</sup>.

Das Cyclopentadienid-Anion und seine Derivate gehören zu den bedeutendsten Liganden in der metallorganischen Chemie, was aus der großen Anzahl seiner Komplexe mit nahezu jedem Element des Periodensystems deutlich wird<sup>[12,13]</sup>. Auch über die Kristallstrukturen anderer Alkalimetall-Verbindungen mit  $\pi$ -delokalisierten Anionen, wie Indenyl oder Fluorenyl, die sich formal als Derivate des Cyclopentadienyls betrachten lassen, gibt es eine wachsende Anzahl an Informationen<sup>[14-24]</sup>. In Analogie zu den häufig untersuchten Komplexen der cyclischen Carbanionen sind auch die bisher selten untersuchten Alkalimetall-azolide in das Interesse der Forschung gerückt<sup>[11,25-32]</sup>. Azolide sind ungesättigte fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen, die im Kern ein bis fünf Stickstoff-Atome oder neben Stickstoff-Atomen ein oder mehrere andere Heteroatome enthalten (wie z.B. Oxazole, Thiazole)<sup>[33]</sup>. Als geeignete stickstoffhaltige Liganden erweisen sich Heteroaromaten, die eine

NH-Acidität aufweisen und sich leicht mit einem Alkalimetall zu den entsprechenden Alkalimetall-Azoliden umsetzen lassen. In Abbildung 1.1 sind einige Beispiele für NH-acide Heteroaromaten aufgeführt<sup>[34]</sup>. Im Unterschied zu den Carbanionen, ist bei den Anionen der Heteroaromaten sowohl eine Koordination der Alkalimetalle über das „lone-pair“ an den N-Atomen ( $\sigma$ -Bindung), als auch eine Koordination über das  $\pi$ -Elektronensystem möglich.



**Abb. 1.1:** Stickstoffhaltige Heteroaromaten mit NH-Acidität.

Zur Untersuchung der Strukturen von Alkalimetallorganyle in Lösung wurden z.B. Kryoskopie<sup>[35]</sup>, UV-<sup>[36]</sup>, IR-<sup>[37]</sup> und NMR-spektroskopische<sup>[38]</sup> Methoden herangezogen. Die NMR-Spektroskopie liefert für die Alkalimetallorganyle ausgenommen die Lithium-Verbindungen nur wenig Informationen. Da die Quadrupolmomente der Na-, K-, Rb- und Cs-Kerne bedeutend größer sind als das des <sup>6</sup>Li-Kerns konnten bisher keine M-C-Kopplungen beobachtet werden<sup>[39]</sup>. Neben den spektroskopischen Methoden sind in neuerer Zeit immer mehr *ab initio*-Rechnungen, zur theoretischen Behandlung der Strukturen alkalimetallorganischer Verbindungen, in den Vordergrund gerückt. Ein Problem ergibt sich hierbei aus dem Rechenaufwand, so werden z.B. zur Beschreibung von Kalium, Rubidium und Cäsium Basissätze von *Huzinaga et al.* verwendet, die einen Kompromiss zwischen Rechenaufwand und rechnerischer Genauigkeit zulassen<sup>[40]</sup>. Eine weitere Möglichkeit der theoretischen Beschreibung von schweren Atomen bieten die Pseudopotentialrechnungen<sup>[41]</sup>. Die inneren Schalen der Atome werden durch ein Potential in der Hartree-Fock-Matrix ersetzt, nur die Valenzelektronen werden explizit berücksichtigt, dabei hängt die Genauigkeit dieser Methode stark von der Qualität des verwendeten Potentials ab, aber der Rechenaufwand für schwere Kerne lässt sich damit effektiv reduzieren<sup>[42,43]</sup>.

Heutzutage steht die Untersuchung der Festkörperstrukturen mittels Kristallstrukturbestimmungsmethoden im Vordergrund. Neben der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, die unter anderem die erste Strukturuntersuchung eines Salzes mit einem „nackten“ Pyrrolid-Anion ([TAS]<sup>+</sup>[C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>-</sup>) ergab<sup>[44]</sup>, gelang die strukturelle Aufklärung einiger basenfreier Cyclopentadienyl-<sup>[45,46,47]</sup>, Pentamethyl-cyclopentadienyl-<sup>[48]</sup> und Indenylalkalimetall-Verbindungen<sup>[49]</sup> mittels Pulverdiffraktometrie. Die Aufklärung der Festkörperstrukturen ist ein interessanter Aspekt, da die Kenntnis des molekularen Aufbaus, der Koordination des Metall-Kations und der Aggregation der Verbindungen wichtige Informationen über die chemische Bindung innerhalb dieser Substanzklasse liefert. Neben diesem Aspekt könnten Strukturinformationen leichter Erklärungsansätze für die Rolle des Alkalimetall-Kations in Bezug auf die beobachtete Regio- und Stereospezifität verschiedener organometallischer Reagentien<sup>[11,25,50-54]</sup> in der präparativen Chemie geben.



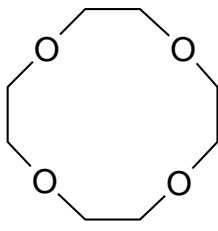
## 2 Aufgabenstellung

Zur Erweiterung der Kenntnisse über die Chemie der Alkalimetall-azolide ergeben sich mehrere lohnenswerte Ziele, die Gegenstand der hier vorliegenden Forschungsarbeit sind. Aus den basenfreien unsubstituierten Alkalimetall-azoliden (Alkalimetalle: Li, Na, K, Rb, Cs; Azolide: Pyrrolid, Pyrazolid, Imidazolid, Triazolid, Indolid) sollen durch Reaktion mit monocyclischen Polyethern vom Kronenethertyp (Abb. 1.2) Basenaddukte dargestellt, charakterisiert und deren Festkörperstruktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Das Interesse an den Festkörperstrukturen der Alkalimetall-azolide gilt dabei besonders der Koordinationsweise der Alkalimetall-Kationen in Abhängigkeit vom Kationenradius. Außerdem soll geklärt werden, welchen Einfluss die unterschiedlichen Stickstoffliganden auf die Positionierung der Alkalimetall-Kationen in der Molekülstruktur aufweisen. Durch einen Vergleich der Kronenether-Addukte von Alkalimetall-azoliden mit entsprechenden Alkalimetallcyclopentadienid-Verbindungen können Analogien und Unterschiede zwischen diesen verschiedenen Komplexen aufgezeigt werden.

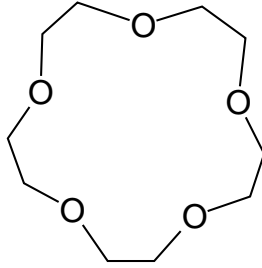
Da von den basenfreien unsubstituierten Alkalimetall-azoliden keine Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden können, ist es sinnvoll die Festkörperstruktur eines basenfreien Alkalimetall-Azolid mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie zu bestimmen, um die Unterschiede in der Koordinationsweise beim Fehlen von Solvensmolekülen zu dokumentieren.

Des Weiteren wird versucht, eine Synthesestrategie für ein „nacktes“ Pyrrolid-Anion zu entwickeln, um die aus MO-Rechnungen erhaltenen Bindungsabstände und Winkel mit denen aus experimentell bestimmten Daten vergleichen zu können.

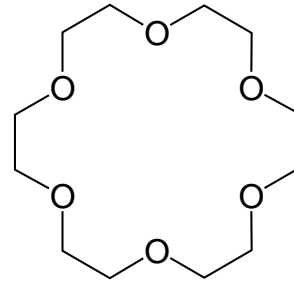
Eine weitere interessante Fragestellung ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen Koordination der Pyrrolid-Anionen zu den verschiedenen Alkalimetall-Kationen und dem daraus resultierenden Verhalten der Komplexe bei einer organischen Synthese. Hierzu soll eine Modellreaktion und anschließende genauere Untersuchung der Produkte Aufschluss über eine dirigierende Wirkung der verschiedenen Alkalimetall-Kationen bei einer Substitutionsreaktion geben und ein möglicher Reaktionsmechanismus aufgezeigt werden.



12-Krone-4



15-Krone-5



18-Krone-6

**Abb. 1.2:** Cyclische Polyether, die als Sauerstoffliganden zur Darstellung von Basenaddukten der Alkalimetallpyrrolide dienen.

## B Ergebnisse und Diskussion

### 1 Synthese und Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrrolide

#### 1.1 Einleitung

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Darstellung und Strukturuntersuchung von Basenaddukten der Alkalimetallpyrrolide. Pyrrolide sind Salze des schwach NH-aciden aromatischen Amins Pyrrol (Abb. 1.1).

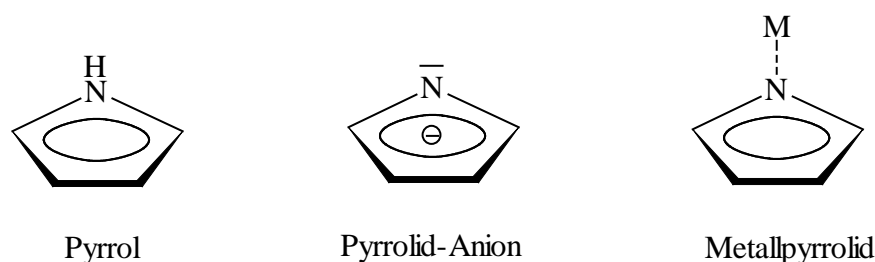
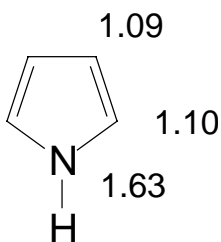


Abb. 1.1: Pyrrol, Pyrrolid-Anion und Metallpyrrolid.

Pyrrol ist eine farblose Flüssigkeit die sich an der Luft braun färbt und allmählich verharzt<sup>[34]</sup>. Der Name „Pyrrol“ (Feuer) geht darauf zurück, dass Pyrroldämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot färben (pyrros = feuerrot). Pyrrol wurde zuerst aus einer Komponente des Steinkohlenteers durch *Runge* (1834) nachgewiesen<sup>[11]</sup>. Bei der technischen Synthese wird Furan mit Ammoniak umgesetzt<sup>[34]</sup>. Eine entscheidende Entwicklung in der Pyrrol-Chemie ergibt sich aus dem Bedarf an zahlreichen Pyrrol-Derivaten, die als Ausgangsverbindungen zur Synthese biologisch relevanter Naturstoffe (z.B. Porphyrin- oder Corrin-Derivate) dienen. Die Synthesen am Pyrrol verlaufen dabei in den meisten Fällen über verschiedene Alkali- oder Erdalkalimetall-Derivate. Somit sind Alkalimetallsalze von Pyrrolen wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese N- und C-substituierter Pyrrole. Die Hetero-Atom-assistierte Metallierung der  $\alpha$ -Position ist z.B. eine essentielle Reaktion in der organischen Chemie<sup>[11]</sup>. Auf die Reaktionen und Umsetzungen von Alkalimetallpyrroliden wird näher in Kapitel 3 (S.34) eingegangen.

In Abb. 1.2 sind die  $\pi$ -Elektronendichteverteilungen, die nach der LCGO-Methode (Linear combination of Gaussian orbitals) erhalten werden, angegeben. Wie zu erwarten ist die Elektronendichte am Stickstoffatom auf Grund der höheren Elektronegativität am größten<sup>[55]</sup>.

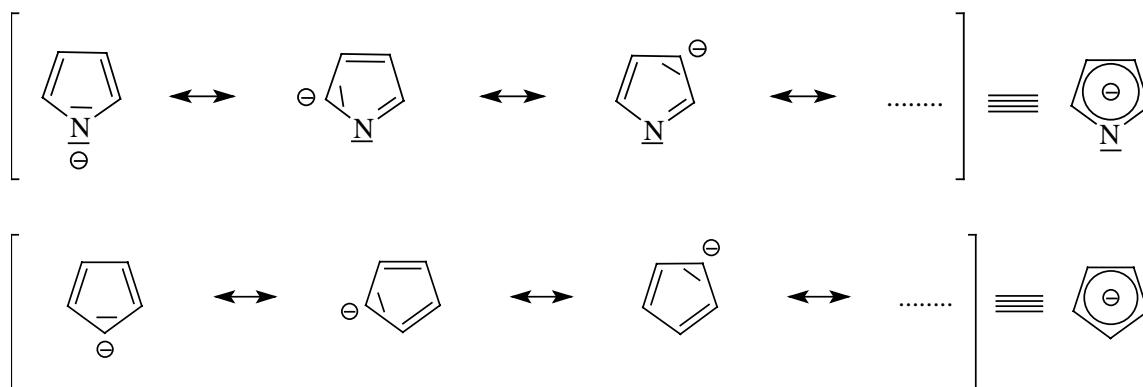
Diese  $\pi$ -Elektronendichteverteilung spielt bei der Koordinationsweise der Alkalimetall-Kationen eine wichtige Rolle.



**Abb. 1.2:**  $\pi$ -Elektronendichteverteilung im Pyrrol.

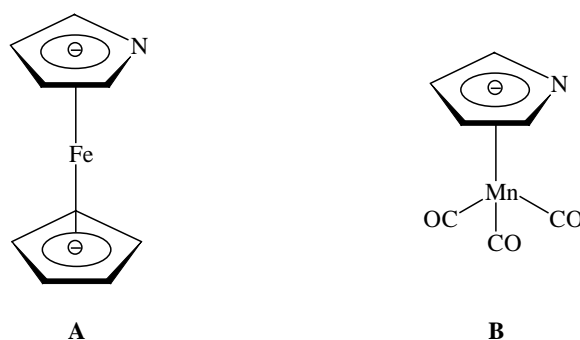
Pyrrol stellt den Prototyp eines  $\pi$ -elektronenreichen Hetarens dar, der amphotere Eigenschaften besitzt. Die NH-Acidität ( $\text{pK}_A = 17.51$ )<sup>[81]</sup> ist schwächer als die des Triazols, Pyrazols und Imidazols ( $\text{pK}_A = 10.26, 14.21, 14.40$ )<sup>[56,57,58]</sup>.

Analog zum Cyclopentadienid-Anion handelt es sich beim Pyrrolid-Anion um ein cyclisches, aromatisches und mesomeriestabilisiertes Anion. Die beiden Anionen lassen sich durch folgende mesomere Grenzstrukturen beschreiben (Abb. 1.3).



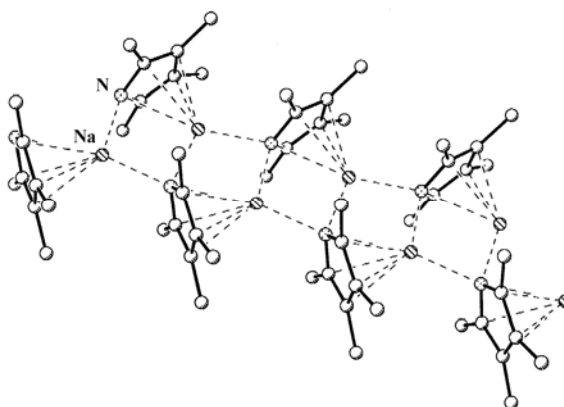
**Abb. 1.3:** Grenzformeln des Cyclopentadienid- und Pyrrolid-Anions.

Da das Pyrrolid-Anion ein ähnliches  $\pi$ -Elektronen-System wie das Cyclopentadienid-Anion besitzt, können strukturell ähnliche  $\pi$ -Komplexe gebildet werden. So ist z.B. ein Eisenkomplex des Typs **A** (Azaferrocen) und ein Mangankomplex **B** bekannt (Abb. 1.4)<sup>[25d]</sup>.



**Abb. 1.4:** Azaferrocen **A**, Mangan-Komplex **B**.

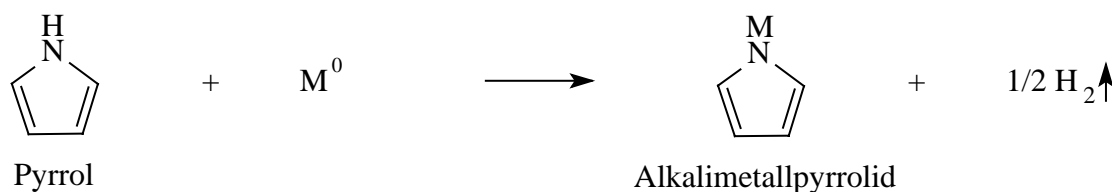
Den CCDC-Recherchen zufolge, sind keine Strukturuntersuchungen an unsubstituierten Alkalimetallpyrroliden bekannt. Röntgenographisch wurde lediglich der Bau eines substituierten Alkalimetallpyrrolids (Natrium-2,3,4,5-tetramethyl-pyrrolid) bestimmt (Abb. 1.5). Die wiedergegebene Doppelkettenstruktur aus alternierenden Natrium- und Stickstoffatomen zeigt, dass jeweils drei Natriumatome durch einen Pyrrolid-Liganden überbrückt sind. Die Struktur weist eine  $\eta^1$ -Verknüpfung zwischen dem Natriumion und Stickstoffatom und eine  $\eta^5$ -Koordination mit dem Pyrrolid-Ring auf<sup>[26]</sup>. Des Weiteren ist die Struktur von einem THF-Addukt des Lithium-2,5-di(tert-butyl)pyrrolids untersucht worden<sup>[59]</sup>. Dies sind bisher die einzigen Strukturen, die von substituierten Alkalimetallpyrroliden aufgeklärt worden sind. Nicht erwähnt sind hier die Beispiele von Alkalimetall-Komplexen, die eine Porphyrin-ähnliche Struktur aufweisen.



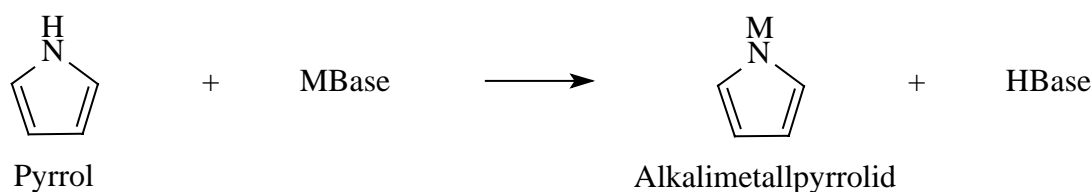
**Abb. 1.5:** Natrium-2,3,4,5-tetramethyl-pyrrolid.

## 1.2 Allgemeine Darstellung der Alkalimetall-Salze des Pyrrols

Die Darstellung von Alkalimetall-Salzen des Pyrrols wird durch die schwach saure Eigenschaft des NH-Wasserstoffatoms ermöglicht. Die Acidität des Pyrrols wird im wässrigen System mit einem  $pK_A$ -Wert von 17.51<sup>[81]</sup> angegeben. Pyrrol ist damit ähnlich sauer wie Acetylen. Dieses erlaubt in organischen Medien den Austausch gegen Alkalimetall-Ionen<sup>[60]</sup>.



**M = Na, K, Rb, Cs**



**M = Li, Na, K, Rb, Cs**

**Abb. 1.6:** Darstellungsmöglichkeiten der Alkalimetall-Salze des Pyrrols.

Eine Möglichkeit zur Synthese ergibt sich aus der Umsetzung des Pyrrols direkt mit dem Alkalimetall (Abb. 1.6). Kaliumpyrrolid lässt sich so in einem inerten Lösemittel (z.B. Toluol) glatt darstellen. Analog kann Natriumpyrrolid in THF erhalten werden, obwohl die Reaktion wesentlich langsamer abläuft. Lithium reagiert auf diese Weise nicht. Zweckmäßiger ist die Darstellung der Natrium-Salze durch Reaktion des Pyrrols mit Triphenylnatrium, Natriumamid oder Natriumhydrid (Abb. 1.6). Das Lithium-Salz des Pyrrols wird durch Reaktion mit metallischem Lithium in flüssigem Ammoniak oder mit Phenyl- oder Butyl-Lithium in Diethylether erhalten<sup>[25a]</sup>.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit der Alkalimetallpyrrolide (Abb. 1.7) ergibt sich aus der Umsetzung der entsprechenden Alkalimetalle mit Hexamethyldisilazan ( $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ). Das so gewonnene Zwischenprodukt Alkali-hexamethyldisilazid lässt sich glatt mit Pyrrol zum Alkalimetallpyrrolid umsetzen<sup>[61-64]</sup>.

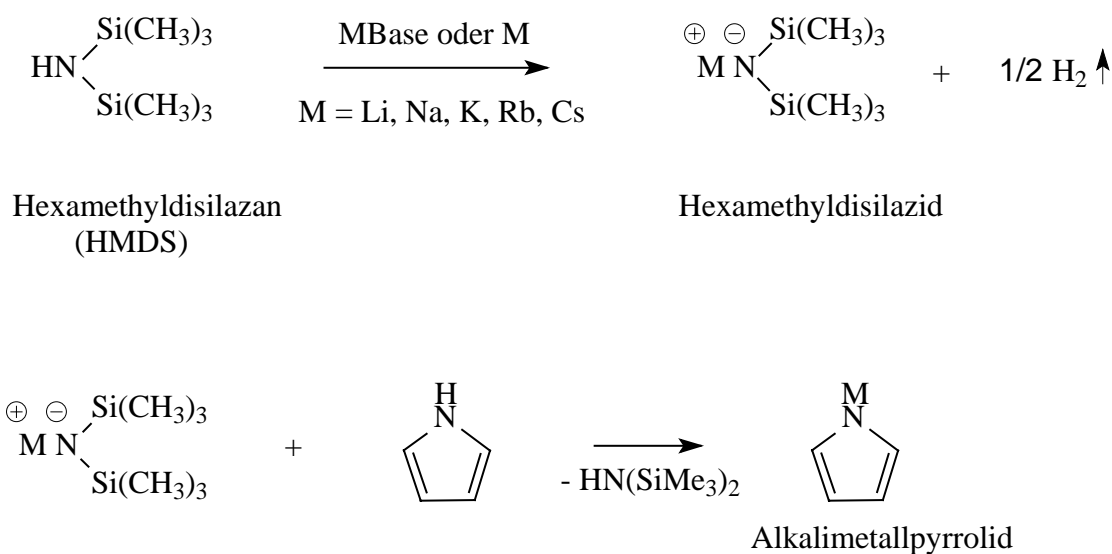
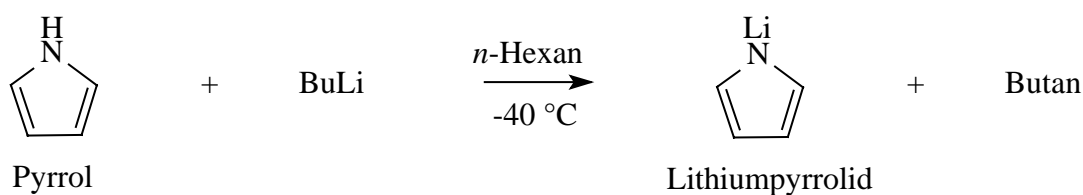


Abb. 1.7: Darstellung der Pyrrolide mit Hilfe der Hexamethyldisilazide.

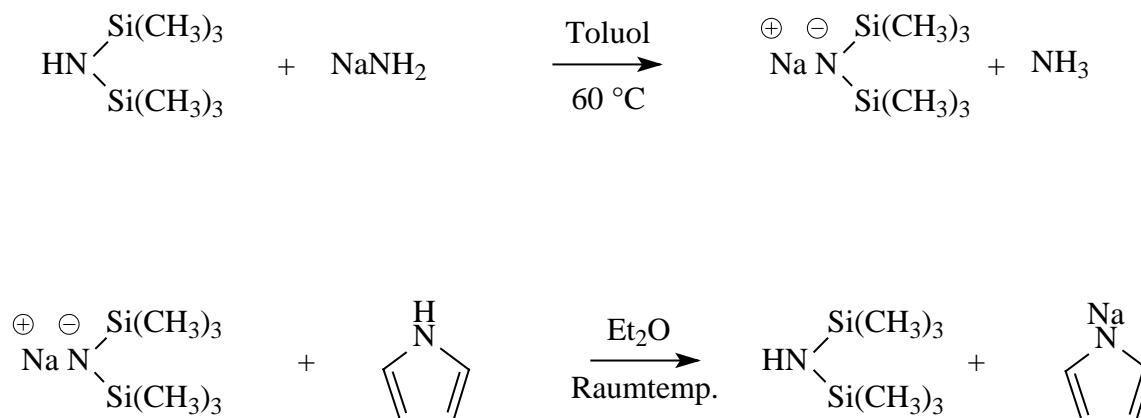
Die Vorteile dieser Syntheseroute sind die gut zu beherrschende Reaktion des Hexamethyldisilazans mit den Alkalimetallen, da keine stark exotherme Reaktion wie bei der Umsetzung der Heteroaromaten vor allem mit den höheren Homologen auftritt. Ein weiterer Vorteil ist die gute Löslichkeit der Alkalimetallhexamethyldisilazide in organischen Lösemitteln und die leichte Abtrennbarkeit des entstehenden Hexamethyldisilazans. Diese Variante ist daher für alle Alkalimetalle bis auf das Lithium sinnvoll. Lithiumpyrrolid lässt sich am besten durch direkte Umsetzung von Pyrrol mit Butyllithium oder Phenyllithium erhalten<sup>[60,25a]</sup>.

### 1.2.1 Synthese der Alkalimetall-Salze des Pyrrols

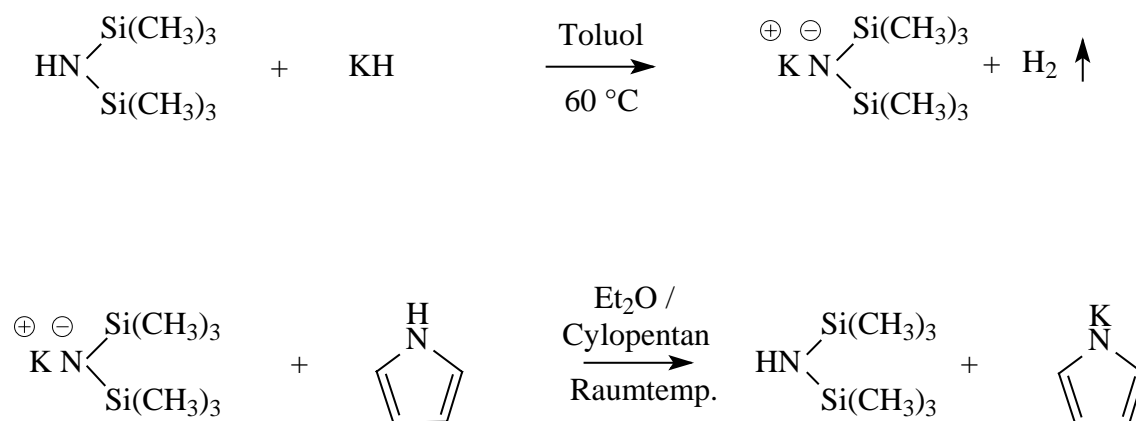
Lithiumpyrrolid (**1**) wurde durch Umsetzung von Butyllithium mit getrocknetem Pyrrol im Verhältnis 1:1 dargestellt. Als Lösemittel wurde *n*-Hexan verwendet, das anfangs auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt wurde, um die exotherme Reaktion besser kontrollieren zu können:



Natriumpyrrolid (**2**) konnte mit Hilfe von Natriumhexamethyldisilazid ( $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ) synthetisiert werden. Zur Synthese wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in Diethylether getrocknetes Pyrrol im Verhältnis 1:1 zutropft.  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  wurde durch Umsetzung von Natriumamid mit Hexamethyldisilazan gewonnen:



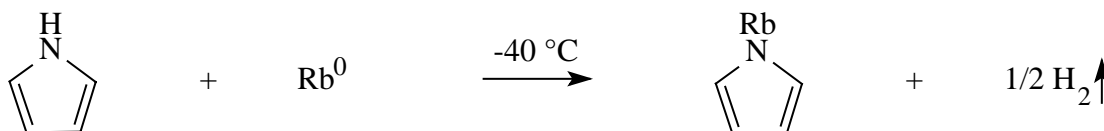
Kaliumpyrrolid (**3**) wurde analog zu Natriumpyrrolid aus Kaliumhexamethyldisilazid ( $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ ) und getrocknetem Pyrrol in einem Lösemittelgemisch von Cyclopentan und Diethylether dargestellt.  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  konnte durch Umsetzung von Kaliumhydrid mit Hexamethyldisilazan erhalten werden:



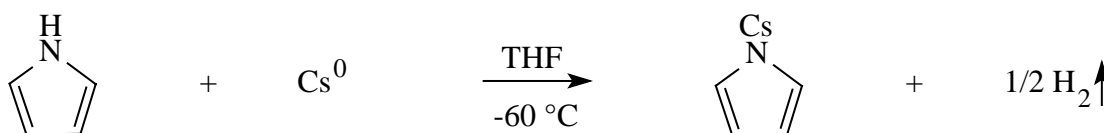
Zur Synthese von Rubidiumpyrrolid (**4**) wurde metallisches Rubidium bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  direkt mit überschüssigem getrocknetem Pyrrol umgesetzt. Nach einer Stunde war das gesamte Rubidium verbraucht und der Reaktionsansatz wurde auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei diesem



Syntheseweg kam es anfangs zu einer sehr heftigen Reaktion, so dass nur eine Ausbeute von 65% erreicht wurde. Es erscheint daher sinnvoller, das Rubidiumpyrrolid über das entsprechende  $\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2$  zu synthetisieren:



Cäsiumpyrrolid (**5**) wurde durch Umsetzung von metallischem Cäsium in THF bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Überschuss getrocknetem Pyrrol synthetisiert. Auch beim Cäsiumpyrrolid bietet sich der Syntheseweg über das  $\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2$  an:



### 1.2.2 Eigenschaften der Alkalimetall-Salze des Pyrrols

Alle Verbindungen (**1**, **2**, **3**, **4** und **5**) sind farblose Substanzen die sich an der Luft rasch zersetzen und sehr gut (**1**), gut (**2**) und schlecht (**3**, **4**, **5**) in THF löslich sind. Die Schmelzpunkte variieren zwischen  $125\text{ }^\circ\text{C}$  (Natriumpyrrolid) (**2**),  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (Rubidiumpyrrolid) (**4**),  $166\text{ }^\circ\text{C}$  (Cäsiumpyrrolid) (**5**) und  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (Kaliumpyrrolid) (**3**). Lithiumpyrrolid (**1**) weist keinen exakten Schmelzpunkt auf, sondern zersetzt sich ab  $230\text{ }^\circ\text{C}$ .

Für die in Nujol aufgenommenen IR-Spektren findet man die für die Verbindungen erwarteten Absorptionen des Pyrrolid-Anions. Für die aromatischen C–H-Valenzschwingungen werden zwei bis vier schwächere Absorptionsbanden oberhalb von  $3000\text{ cm}^{-1}$  ( $3097\text{-}3046\text{ cm}^{-1}$ ) und für die C–H-Deformationsschwingungen (out of plane) meist mehrere mittelstarke bis starke Banden zwischen  $760\text{-}665\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Das AA'BB'-Spin-System des Pyrrolid-Anions der Verbindungen **1** bis **5** erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Triplett. Die Protonen-Resonanzen für die H2-, H5-Atome liegen zwischen  $6.75$  (**1**) und  $6.64\text{ ppm}$  (**4**), während die Resonanzlagen für die H3-, H4-Atome von  $6.01$  (**2**, **5**) bis  $5.93\text{ ppm}$  (**3**) reichen (Tab. 1.1). Die Resonanzen des neutralen Pyrrols erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Triplett bei  $6.65$  (H2, 5) bzw.  $6.04\text{ ppm}$  (H3, 4). Für die

H3-, H4-Atome findet man für alle Komplexe gegenüber dem neutralen Pyrrol eine Hochfeldverschiebung der Protonen-Resonanzen und für die H2-, H5-Atome ergibt sich für die Verbindungen **1**, **2**, **3** und **5** eine Tieffeldverschiebung, während Verbindung **4** eine leichte Hochfeldverschiebung aufweist (Tab. 1.1).

Tab. 1.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten [ppm] für Pyrrol und die Komplexe **1**, **2**, **3**, **4** und **5** (400 MHz Pyrrol; 200 MHz **1**, **2**, **3**, **4** und **5**, THF- $d_8$ ).

Zuordnung	Pyrrol	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
H2, 5	6.65 (2H)	6.75 (2H)	6.73 (2H)	6.70 (2H)	6.64 (2H)	6.66 (2H)
H3, 4	6.04 (2H)	5.97 (2H)	6.01 (2H)	5.93 (2H)	5.95 (2H)	6.01 (2H)

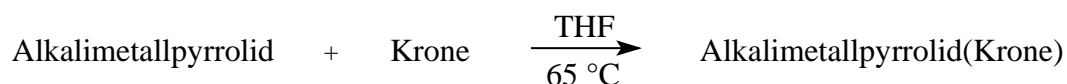
Die chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die C2-, C5-Atome des Pyrrolid-Liganden liegen bei 127.50 (**1**) und 127.21 ppm (**2**), diese sind damit im Vergleich zum neutralen Pyrrol (117.89 ppm) stark tieffeldverschoben. Die Resonanzen der C3-, C4-Atome im Pyrrolid-Anion liegen bei 106.57 (**1**) und 105.81 ppm (**2**), sie sind gegenüber dem neutralen Pyrrol mit 108.28 ppm leicht hochfeldverschoben (Tab. 1.2). Wegen der schlechten Löslichkeit der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumkomplexe in THF- $d_8$  konnten keine brauchbaren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erhalten werden.

Tab. 1.2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [ppm] für Pyrrol und die Komplexe **1** und **2** (100.6 MHz Pyrazol; 50.3 MHz **1** und **2**, THF- $d_8$ ).

Zuordnung	Pyrrol	Li-Pyrrolid ( <b>1</b> )	Na-Pyrrolid ( <b>2</b> )
C2, 5	117.89	127.50	127.21
C3, 4	108.28	106.57	105.81

### 1.3 Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrrolide

Durch die Reaktion der basenfreien unsubstituierten Alkalimetallpyrrolide mit monocyclischen Polyethern vom Kronenethertyp (Abb. 1.8) konnten Basenaddukte hergestellt werden. Die wichtigste Eigenschaft der Kronenether ist ihre Fähigkeit, als mehrzählige Komplexbildner mit Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Kationen Koordinationsverbindungen zu bilden, die in organischen Lösemitteln gut löslich sind und es so ermöglichen, Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.



Krone: 12-Krone-4 (**Li**), 15-Krone-5 (**Na**), 18-Krone-6 (**K**, **Rb**, **Cs**)

**Abb. 1.8:** Synthese von Basen-Addukten der Alkalimetallpyrrolide.

Zur Darstellung von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrrolide wurden diese in der Wärme mit einem geeigneten Kronenether-Liganden umgesetzt. Bei Lithiumpyrrolid kam 12-Krone-4, bei Natriumpyrrolid 15-Krone-5 und bei Kalium-, Rubidium- und Cäsiumpyrrolid 18-Krone-6 zum Einsatz. Es konnte jeweils eine Substanz der Zusammensetzung  $[\text{M}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})(\text{Krone})]$  [ $\text{M} = \text{Li}$  (**6**),  $\text{Na}$  (**7**),  $\text{K}$  (**8**),  $\text{Rb}$  (**9**),  $\text{Cs}$  (**10**)] als kristallines Pulver erhalten werden (Abb. 1.8).

Kronenether wurden erstmalig 1967 durch *C. J. Pedersen*<sup>[65]</sup> synthetisiert. Im Makrozyklus des Kronenethers befinden sich zwischen den Sauerstoffatomen jeweils zwei Methylengruppen. Die Größe der hergestellten Kronenether variiert zwischen drei und zwanzig O-Atomen. Aufgrund der unhandlichen systematischen Namen dieser Verbindungen wurde eine spezielle Nomenklatur eingeführt. Ein Kronenether mit  $m$  Kettengliedern des Makrozyklus, wovon  $n$  Sauerstoffatome sind, wird als „ $m$ -Krone- $n$ “ ( $m = 3n$ ) bezeichnet<sup>[66]</sup>. Bei den Komplexen der Kronenether mit Alkalimetallionen sind alle O-Atome nach innen auf das Zentral-Ion gerichtet, das sie in nahezu planarer Anordnung umgeben. Da die Methylengruppen hierbei kronenartig nach außen ragen, entstand der Name „Kronenether“ für diesen Typ makrocyclischer Polyether<sup>[67]</sup>.

Aufgrund des Anstiegs der Ionenradien von Alkalimetallen mit höherer Ordnungszahl werden die Ionen der leichteren Alkalimetalle am effektivsten durch Kronenether mit kleinerem Makrozyklus komplexiert, während die Ionen der schwereren Alkalimetalle räumlich am besten in Kronenether mit größerem Makrozyklus passen. Es hat sich gezeigt, dass für jedes Alkalimetallion ein bestimmter Kronenether einen Hohlraum mit optimalem Radius bereitstellt (Abb. 1.9)<sup>[68]</sup>.

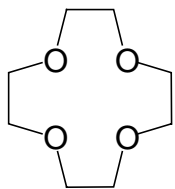
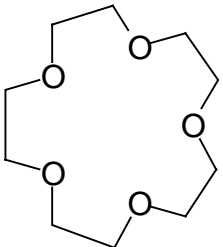
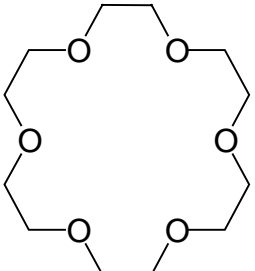
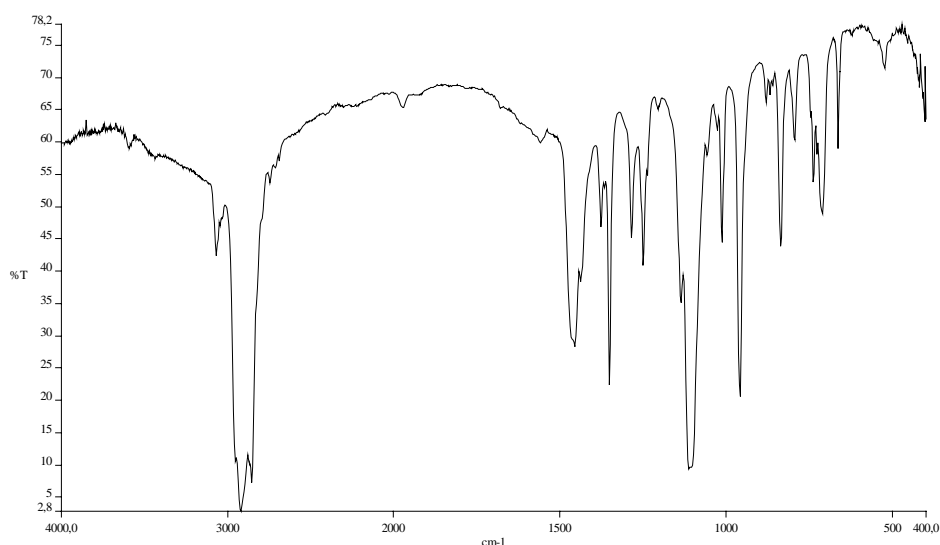
Kronenether	Durchmesser der Ringöffnung [Å] <sup>[68]</sup>	optimale Sphäre für Metallionen	Ionenradien [Å] <sup>[69]</sup>
 <p><chem>C8H16O4</chem> <b>12-Krone-4</b></p>	1.2 – 1.5	<b>Li<sup>+</sup></b>	1.36
 <p><chem>C10H20O5</chem> <b>15-Krone-5</b></p>	1.7 – 2.2	<b>Na<sup>+</sup></b>	1.94
 <p><chem>C12H24O6</chem> <b>18-Krone-6</b></p>	2.6 – 3.2	<b>K<sup>+</sup></b> <b>Rb<sup>+</sup></b> <b>Cs<sup>+</sup></b>	2.66 2.94 3.34

Abb. 1.9: Kronenether und Ionenradien der Alkalimetalle.

### 1.3.1 Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrrolide

Die erhaltenen Komplexe sind sowohl in fester Form als auch in Lösung sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Lichteinfall scheint keine Veränderungen hervorzurufen. Alle Verbindungen sind farblose Substanzen deren Schmelzpunkte zwischen 181 °C (Na-, K-Komplex) und 61 °C (Cs-Komplex) liegen. Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**) weist keinen exakten Schmelzpunkt auf, sondern zersetzt sich ab 153 °C. Die Verbindungen **6**, **7**, **8** und **9** sind gut in THF und DME löslich, während Verbindung **10** nur mäßig in beiden Lösemitteln löslich ist.

Die in Nujol aufgenommenen IR-Spektren der Verbindungen zeigen die erwarteten Absorptionen des Pyrrolid-Anions. Für die aromatischen C–H-Valenzschwingungen werden meist zwei bis drei schwächere Absorptionsbanden oberhalb von 3000 cm<sup>-1</sup> (3079-3032 cm<sup>-1</sup>) und für die C–H-Deformationsschwingungen (out of plane) meist zwei starke bis mittelstarke Banden zwischen 733-661 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die C–O-Valenzschwingungen der Kronenether finden sich als starke Banden zwischen 1114-1084 cm<sup>-1</sup> wieder (Abb. 1.10).



**Abb. 1.10:** Beispiel eines IR-Spektrums von Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**) in Nujol.

Die Resonanzen der Methylengruppen des Kronenether-Liganden erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als Singulettts bei 3.59 (**6**) bis 3.54 ppm (**10**) (Tab. 1.3). Da freie 15-Krone-5 und 18-Krone-6 jeweils ein Singulett bei 3.57 bzw. 3.55 ppm aufweisen, wird also bei **7** und **8** eine leichte Tieffeldverschiebung und bei **10** eine leichte Hochfeldverschiebung beobachtet. Für Verbindung **9** findet man mit 3.55 ppm die gleiche Protonen-Resonanz wie für die freie Krone. Der Komplex **9** zeigt für die Resonanzen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für die

Kohlenstoffatome des Kronenethers mit 71.04 ppm eine Tieffeldverschiebung gegenüber der freien Krone (70.70 ppm), womit in diesem Fall eine zufällige Isochronie zwischen freier und komplexierter Krone vorliegt. Das Resonanzsignal der C-Atome des 12-Krone-4 Komplexes (**6**) ist mit 3.59 ppm gegenüber der freien Krone (3.70 ppm) hochfeldverschoben. Nur relativ geringe Hoch- aber auch Tieffeldverschiebungen findet man für die Protonen-Resonanzen beim Übergang vom neutralen Pyrrol zum komplexierten Pyrrolid-Anion (Tab. 1.3). Die Triplets für H3 und H4 zeigen für alle Komplexe jeweils eine Hochfeldverschiebung. Dagegen wird das Triplet von H2 und H5 für Verbindung **6**, **8**, **9** und **10** geringfügig tieffeldverschoben und für Verbindung **7** leicht hochfeldverschoben. Die Protonen-Resonanzen eines „nackten“ Pyrrolid-Anions (vgl. Verbindung **12**, S.53) liegen im  $^1\text{H-NMR}$  bei 6.67 ppm (H2, 5) und 5.85 ppm (H3, 4), daraus ergibt sich für die Kronenether-Addukte der Alkalimetall-Pyrrolide eine leichte Hochfeld- (**6**, **7**) und Tieffeldverschiebung (**8**, **9** und **10**) der H2-, H5-Atome. Die Resonanzlagen der H3-, H4-Atome von Verbindung **6**, **7**, **8**, **9** und **10** weisen alle eine Tieffeldverschiebung gegenüber den Protonen des „nackten“ Pyrrolid-Anions auf.

Tab. 1.3:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ppm] für Pyrrol und die Komplexe **6**, **7**, **8**, **9** und **10** (400 MHz Pyrrol und **10**; 200 MHz **6**, **7**, **8** und **9**, THF- $d_8$ ).

Zuordnung	Pyrrol	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
H2, 5	6.65 (2H)	6.66 (2H)	6.64 (2H)	6.70 (2H)	6.71 (2H)	6.69 (2H)
H3, 4	6.04 (2H)	6.02 (2H)	5.98 (2H)	5.87 (2H)	5.91 (2H)	5.91 (2H)
Krone	-	3.59 (16H)	3.58 (20H)	3.57 (24H)	3.55 (24H)	3.54 (24H)

Hoch- aber auch Tieffeldverschiebungen beobachtet man ebenfalls für die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzen beim Übergang vom neutralen Pyrrol ins Anion (Tab. 1.4). Die Signale für C2 und C5 sind für alle Verbindungen zum Teil stark tieffeldverschoben, während die Signale für C3 und C4 hochfeldverschoben sind. Nur leichte Änderungen in der chemischen Verschiebung treten für die C-Atome der Kronenether-Liganden bei der Komplexierung auf. Gegenüber den Resonanzen der freien Kronenether (18-Krone-6: 70.70 ppm, 15-Krone-5: 70.66 ppm und 12-Krone-4: 70.59 ppm) zeigen die Verbindungen **6**, **7**, **8**, **9** und **10** eine leichte Tieffeldverschiebung (Tab. 1.4).

Tab. 1.4:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [ppm] für Pyrrol und die Komplexe **6**, **7**, **8**, **9** und **10** (100.6 MHz Pyrrol und **10**; 50.3 MHz **6**, **7**, **8** und **9**, THF- $d_8$ ).

Zuordnung	Pyrrol	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
C2, 5	117.89	126.35	119.23	125.90	124.38	122.15
C3, 4	108.28	106.32	107.22	104.43	105.45	106.66
Krone	-	71.50	71.31	70.95	71.04	71.07

#### 1.4 Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrrolide

Durch Umkristallisation aus heißem DME und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten geeignete Kristalle der Verbindungen **6**, **7**, **8** und **9** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

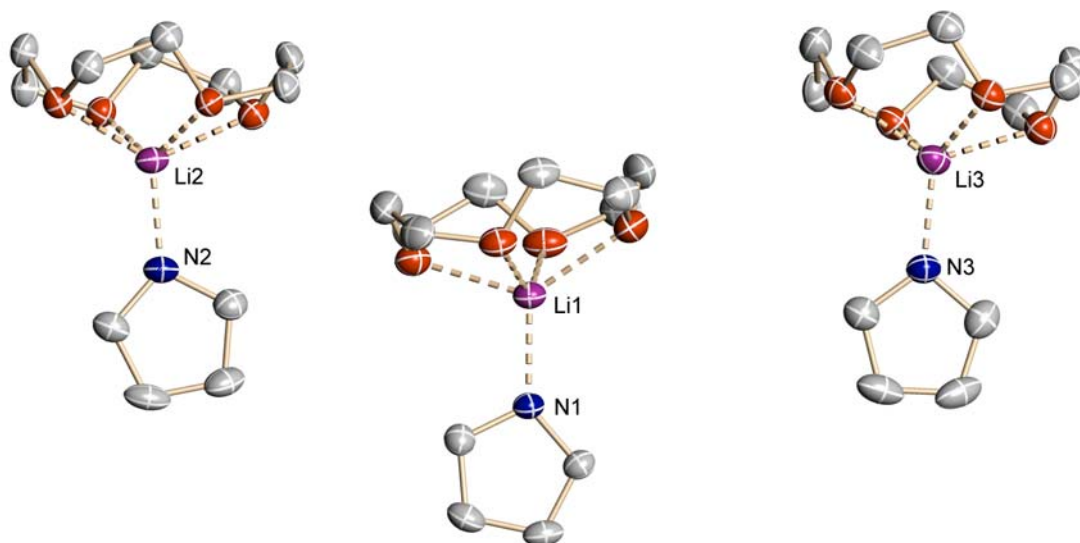
Von der Verbindung **10** konnte durch Umkristallisation aus heißem DME, THF, Diethylether und vorsichtiges Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit Hexan nur ein kristallines Pulver erhalten werden, welches keine geeigneten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse enthält. Nachdem eine dieser gesättigten Lösungen von Verbindung **10** mehrere Wochen unter „Schlenkbedingungen“ gelagert wurde, bildeten sich wenige nadelförmige Kristalle die näher untersucht wurden, aber nicht der ursprünglichen Zusammensetzung entsprachen (näheres hierzu siehe Kapitel 1.5).

Auf die Bindungswinkel und Abstände der Pyrrolid-Anionen von Verbindung **6**, **7**, **8** und **9** wird näher in Kapitel 1.4.5 eingegangen.

##### 1.4.1 Röntgenstrukturanalyse von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**)

Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1$  und liegt im Kristall als einkerniger Neutralkomplex vor. Die Elementarzelle dieser Verbindung enthält sechs Formeleinheiten des Moleküls, damit besteht die asymmetrische Einheit aus drei solvatfreien Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)-Einheiten (Abb. 1.11).

Alle „Nicht-Wasserstoff-Atome“ wurden mit anisotropen, die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Um das Stickstoffatom richtig zuzuordnen, wurden zunächst alle Atome im Pyrrolid-Anion mit der Streukraft eines C-Atoms behandelt. Für dieses Atom ergab sich ein kleinerer Temperaturfaktor als für die anderen C-Atome. Des Weiteren konnte man aufgrund der kleineren Bindungslängen zwischen Stickstoff und den benachbarten C-Atomen, im Vergleich zum Abstand der C-Atome untereinander, dem Stickstoffatom zweifelsfrei eine feste Position im Pyrrolid-Anion zuordnen. In gleicher Weise wurde für alle stickstoffhaltigen Komplexe, deren Molekülstruktur aufgeklärt wurde, verfahren.



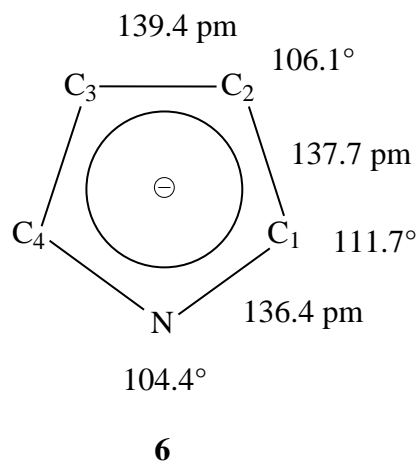
**Abb. 1.11:** Molekülstruktur von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**) mit drei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Wasserstoffatome sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm] (gemittelt über drei Moleküle): Li–O1 208.2, Li–O2 221.9, Li–O3 207.4, Li–O4 216.1, Li–N 195.0, Li–O<sub>4</sub>-Ebene 92.1.

Das zentrale Lithium-Ion wird  $\eta^1$ -artig über das Stickstoffatom des Pyrrolid-Anions koordiniert. Der planare Pyrrolid-Ligand steht mit  $86.1^\circ$  (Li1:  $88.0^\circ$ , Li2:  $87.8^\circ$ , Li3:  $82.6^\circ$ ) annähernd senkrecht zur besten Ebene (O<sub>4</sub>-Ebene) des Kronenether-Liganden, wobei der Winkel zwischen der Ebenennormalen des Kronenether-Liganden und der Li–N-Bindung  $172.4^\circ$  (Li1:  $170.0^\circ$ , Li2:  $171.6^\circ$ , Li3:  $175.6^\circ$ ) beträgt. Für die zum Teil starken Abweichungen der Winkel zwischen den einzelnen Molekülen der asymmetrischen Einheit sind vermutlich Packungseffekte verantwortlich. MO-Rechnungen, die für ein nicht durch Solvensmoleküle koordiniertes Lithiumpyrrolid durchgeführt wurden, postulieren unter anderem eine  $\pi$ -gebundene Anordnung des Pyrrolid-Anions zum Lithium, wie sie z.B. beim Cyclopentadienyllithium beobachtet und berechnet wurden<sup>[70]</sup>. Dieses kann durch die obigen Ergebnisse nicht bestätigt werden. Die Abstände des Lithium-Kations zum Stickstoffatom von vergleichbaren einkernigen 12-Krone-4-Amiden<sup>[31,71,72]</sup> liegen zwischen 200.5 pm bis 206.4 pm. Die entsprechende Bindungslänge von Verbindung **6** beträgt 195.0 pm. Hier tritt also eine starke Wechselwirkung zwischen dem Lithium- und dem Stickstoffatom auf. Des Weiteren binden die vier Sauerstoffatome des 12-Krone-4-Liganden das Lithium-Kation, welches unterhalb der Kronenetherebene zu finden ist. Die vier Sauerstoffatome des 12-Krone-4-Liganden liegen alternierend unter- und oberhalb ihrer besten Ebene, wobei die Li–O-Abstände zwischen 207.4 und 221.9 pm (gemittelt über drei Moleküle) variieren. Für



den Abstand des Lithium-Kations zur O<sub>4</sub>-Ebene des Kronenethers wird ein Wert von 92.1 pm (Li1: 93.1 pm, Li2: 92.6 pm, Li3: 90.6 pm) gefunden. Die in der Literatur<sup>[31,71-74]</sup> gefundenen Abstände in Amid-Komplexen zur Li–O<sub>4</sub>-Ebene nehmen Werte von 86-113 pm ein, womit der Abstand der Verbindung **6** zu den kleineren Werten zählt. Bei den Amid-Komplexen korreliert der gefundene Abstand mit der Raumbeanspruchung der Substituenten am Stickstoffatom, dies bedeutet, dass der Pyrrolid-Ligand in der Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)-Verbindung keine großen sterischen Einflüsse auf das Lithium-Kation ausübt, so dass hier ein kleiner Abstand zur besten Ebene gefunden wird.

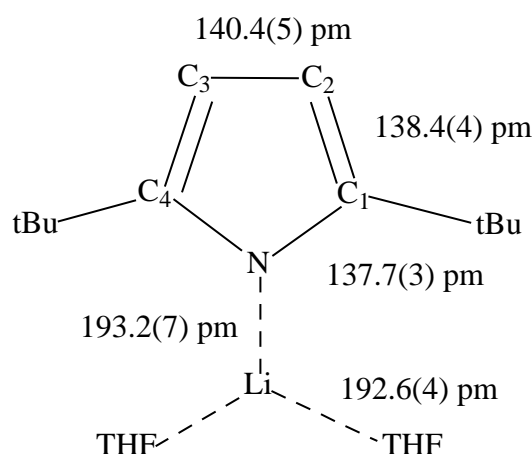
Die Bindungsverhältnisse im Pyrrolid-Ring sind in Abb. 1.12 wiedergegeben. Wie zu erwarten, sind die Bindungen zwischen dem Stickstoffatom und den benachbarten C-Atomen kürzer als zwischen den C-Atomen untereinander. Bei Verbindung **6** liegen die mittleren Abstände zwischen dem N-Atom und den benachbarten C-Atomen bei 136.4 pm. Die Abstände der C-Atome untereinander liegen bei Verbindung **6** zwischen 137.7 pm (C1–C2) und 139.4 pm (C2 und C3), womit die C2–C3-Bindung länger ist. Für die Winkel im Fünfring des Lithium-Komplexes wurden Werte von 104.4° (C4–N–C1), 111.7° (N–C1–C2) und 106.1° (C1–C2–C3) gemessen, die damit sowohl über als auch unter dem Wert von 108° liegen (108° ergibt sich für einen idealen Fünfring).



**Abb. 1.12:** Winkel und Abstände im Pyrrolid-Anion von Verbindung **6** (über drei Moleküle gemittelt).

Vergleicht man die Struktur des THF-Addukts von Lithium-2,5-di(*tert*-butyl)pyrrolid<sup>[59]</sup> (Abb. 1.13) mit Verbindung **6**, stellt man fest, dass in beiden Komplexen das Lithium-Kation über das Stickstoffatom des Pyrrolid-Anions gebunden ist. Der entscheidende Unterschied besteht darin, dass das Lithium-Kation im Lithium-2,5-di(*tert*-butyl)pyrrolid\*2THF die

Koordinationszahl drei besitzt, während bei Verbindung **6** eine Koordination an fünf Atome zu finden ist. Zu erwarten wären also längere Bindungsabstände zwischen Lithium und den N- und O-Atomen der Liganden in Verbindung **6**, da der Ionenradius eines Metallkations nach *Shannon*<sup>[69]</sup> mit größerer Koordinationszahl wächst (z.B.  $\text{Li}^+$ :  $r = 73$  pm bei KZ 4;  $\text{Li}^+$ :  $r = 90$  pm bei KZ 6). Wie zu erwarten, liegt der gemittelte Li–O-Abstand in Verbindung **6** bei 213.4 pm, während im THF-Addukt des Lithium-2,5-di(*tert*-butyl)pyrrolids sich aufgrund der niedrigeren Koordinationszahl z.B. ein Wert von 192.6(4) pm einstellt. Der Li–N-Bindungsabstand im Lithium-2,5-di(*tert*-butyl)pyrrolid ist jedoch mit 193.2(7) pm im Vergleich zur höher koordinierten Verbindung **6** (195.0 pm) nur unwesentlich kürzer. Der Grund hierfür könnte darin zu finden sein, dass die sterisch anspruchsvollen Substituenten im Pyrrolid-Ring des Lithium-2,5-di(*tert*-butyl)pyrrolids die Bindung Li–N-Bindung wieder etwas aufweiten. Für die Bindungsverhältnisse im Pyrrolid-Anion lassen sich für beide Komplexe ähnliche Tendenzen und Abstände finden.

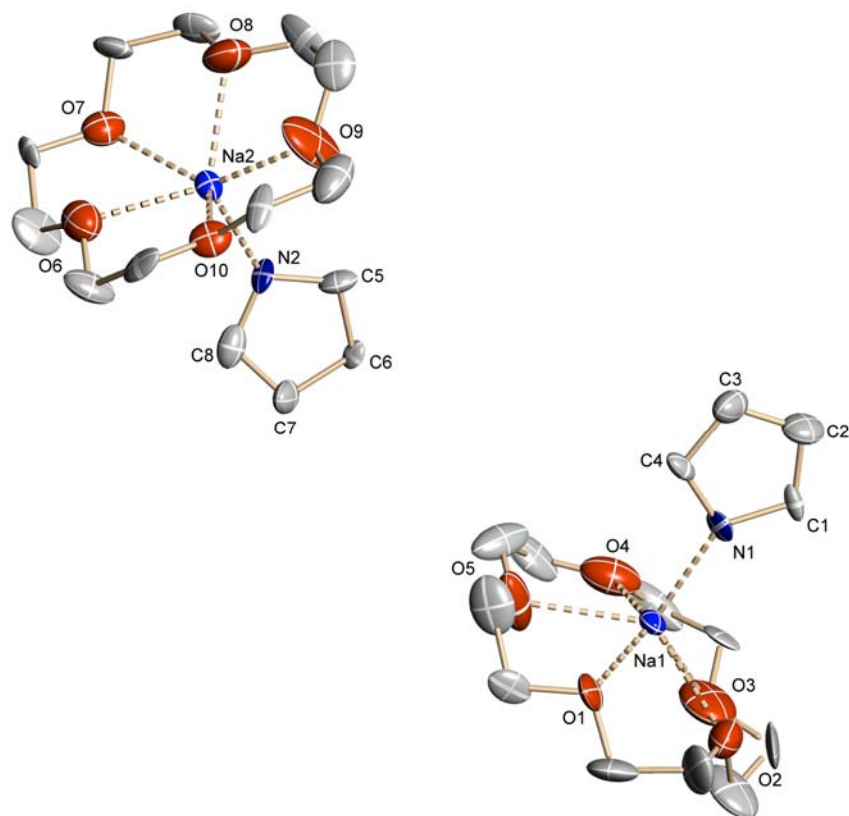


**Abb. 1.13:** Molekülstruktur und Abstände von Lithium-2,5-di(*tert*-butyl)pyrrolid.

#### 1.4.2 Röntgenstrukturanalyse von Natriumpyrrolid(15-Krone-5) (**7**)

Der einkernige Komplex **7** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ , wobei die asymmetrische Einheit aus zwei solvatreien Natriumpyrrolid(15-Krone-5)-Einheiten besteht und die Natrium-Kationen jeweils  $\eta^1$ -artig über die Stickstoffatome des Pyrrolid-Anions koordinieren (Abb. 1.14). Der Winkel zwischen dem Pyrrolid-Liganden und der  $O_5$ -Ebene des Kronenether-Liganden beträgt  $77.1^\circ$  (Na1:  $82.4^\circ$ , Na2:  $71.8^\circ$ ), womit im Vergleich zu den anderen Pyrrolid-Komplexen (Li-Komplex:  $86.1^\circ$ , Kalium-Komplex  $80.8^\circ$ ) eine stärkere Abwinkelung, die möglicherweise auf Packungseffekte zurückzuführen ist, gefunden wird.

Der Winkel zwischen der Ebenennormalen des Kronenether-Liganden und der Li–N-Bindung beträgt  $172.0^\circ$  (Na1:  $171.9^\circ$ , Na2:  $172.1^\circ$ ). Der Na–N-Abstand weist mit 230.9 pm (Na1–N1: 227.3(1) pm, Na2–N2: 234.4(1) pm) einen ähnlichen Wert auf wie er im Natriumindolid(15-Krone-5) (**24**) (Na–N: 233.1(2) pm) gefunden wird.



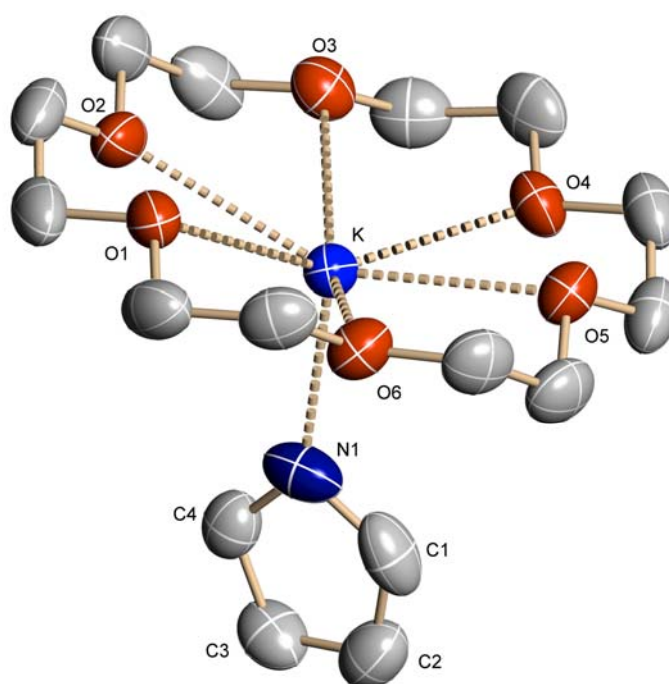
**Abb. 1.14:** Molekülstruktur von Natriumpyrrolid(15-Krone-5) (**7**) mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Wasserstoffatome sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: Na1–O1 239.0(1), Na1–O2 252.5(1), Na1–O3 248.2(2), Na1–O4 242.7(2), Na1–O5 244.6(1), Na2–O6 245.4(1), Na2–O7 247.8(1), Na2–O8 229.2(2), Na2–O9 237.1(2), Na2–O10 236.6(1), Na1–N1 227.3(1), Na2–N2 234.4(1), Na1–O<sub>5</sub>-Ebene 84.7, Na2–O<sub>5</sub>-Ebene 83.8. Aufgrund der schlechten Kristallqualität ergeben sich zum Teil physikalisch nicht ganz sinnvolle Temperaturfaktoren.

Das Natrium-Ion ist oberhalb seiner äquatorialen Ebene von den fünf Sauerstoffatomen des 15-Krone-5-Liganden komplexiert. Der Kronenether liegt dabei in der üblichen Konformation vor, in der sich die fünf Sauerstoffatome des Kronenethers alternierend etwa 22 pm unter- und oberhalb der O<sub>5</sub>-Ebene befinden. Die Na–O-Abstände variieren für beide Moleküle zwischen 229.2(2) und 252.5(1) pm. Der Abstand der besten Ebene der fünf Sauerstoffatome des Kronenethers zum Natrium-Kation (Na–O<sub>5</sub>-Ebene-Abstand) beträgt 84.3 pm (Na1–O<sub>5</sub>-Ebene: 84.7 pm, Na2–O<sub>5</sub>-Ebene: 83.8 pm). Verwandt mit den Pyrroliden sind die Carbazolide, die man als Dibenzopyrrolide auffassen kann, daher lässt sich Verbindung **7** gut mit dem

literaturbekannten Natriumcarbazolid(15-Krone-5)-Komplex<sup>[75]</sup> vergleichen. Die gleich aufgebauten Komplexe weisen jeweils die Koordinationszahl sechs, mit einer  $\eta^1$ -artigen Koordination zum jeweiligen Stickstoff und Solvatisierung über die fünf Sauerstoffatome des Kronenether-Liganden, auf. Für Verbindung **7** (Na–N: 230.9 pm) und dem Natriumcarbazolid(15-Krone-5)-Komplex (Na–N: 230.0 pm) beobachtet man annähernd den gleichen Na–N-Abstand. Auch die Na–O-Abstände im Natriumcarbazolid(15-Krone-5), die zwischen 236.0 und 250.0 pm variieren, stimmen gut mit den in Verbindung **7** gefundenen Abständen (229.2(2)-252.5(1) pm) überein.

### 1.4.3 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (**8**)

Die Strukturbestimmung der farblosen Kristalle von Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (**8**) ergibt eine monokline Einheitszelle der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Wie Verbindung **6** und **7** handelt es sich beim Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) um einen einkernigen Komplex, bei dem das Kalium-Kation  $\eta^1$ -artig über das Stickstoffatom des Pyrrolid-Anions koordiniert (Abb. 1.15).



**Abb. 1.15:** Molekülstruktur von Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (**8**). Die Wasserstoffatome sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: K–O1 295.2(2), K–O2 284.1(2), K–O3 287.3(3), K–O4 281.6(2), K–O5 291.0(2), K–O6 281.4(3), K–N1 271.2(3), K–O<sub>6</sub>-Ebene 71.3(1).

Aufgrund des größeren Ionenradius des Kalium-Kations im Vergleich zum Lithium- und Natrium-Kation findet man mit 271.2(3) pm einen wesentlich größeren M–N-Abstand als in Verbindung **6** (195.0 pm) und **7** (230.9 pm). Der K–N-Abstand in Verbindung **8** ist größer als

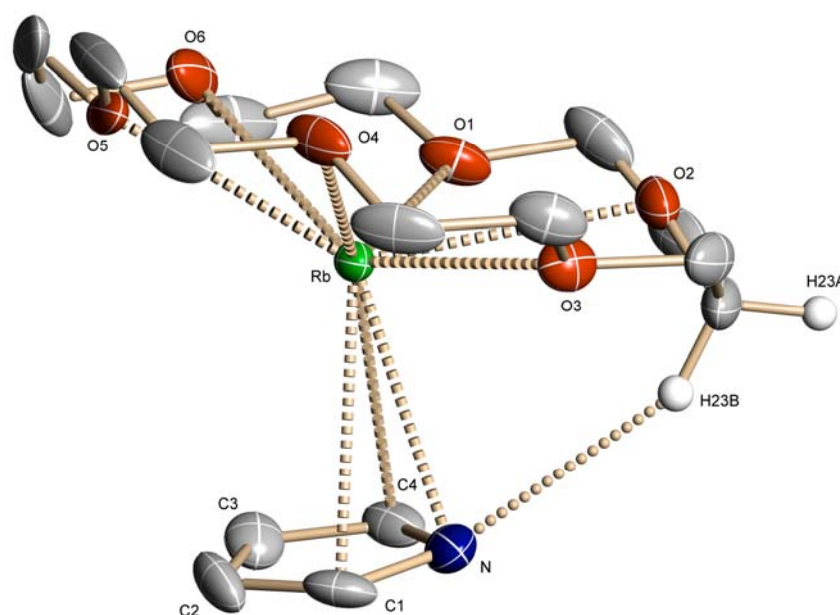
bei Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (**18**), bei dem ein Bindungsabstand von 266.7(2) pm gefunden wurde (siehe Kap. 6.3.1, S.71). Der planare Pyrrolid-Ligand ist um 80.8° zur besten Ebene (O<sub>6</sub>-Ebene) des Kronenether-Liganden abgewinkelt, wobei der Winkel zwischen der Ebenennormalen des Kronenether-Liganden und der K–N-Bindung 173.5° beträgt. Das Kalium-Kation wird durch die sechs Sauerstoffatome der 18-Krone-6-Liganden η<sup>6</sup>-artig komplexiert, wobei K–O-Abstände zwischen 281.4(3) und 295.2(2) pm beobachtet werden. Die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers liegen dabei alternierend etwa 20 pm (14.8-25.0 pm) unter- und oberhalb der O<sub>6</sub>-Ebene. Vergleicht man diese Abstände mit weiteren „K(18-Krone-6)-Systemen“ stellt man eine sehr gute Übereinstimmung mit den Standardbindungsabständen, die von 277.0-305.6 pm reichen, fest (Tab. 1.5). Das Kalium-Kation in Verbindung **8** ist aus der O<sub>6</sub>-Ebene des 18-Krone-6-Liganden um 71.3 pm verschoben. Die in Tabelle 1.5 aufgeführten Verbindungen mit einem „K(18-Krone-6)-System“ weisen zum Teil deutlich größere und kleinere Verschiebungen des Kations aus der O<sub>6</sub>-Ebene des Kronenethers (36-102 pm) auf. Das Kalium-Ion dringt aufgrund seines „passenden“ Ionenradius von 2.66 Å (vgl. Abb.1.9) zum Teil weit in den 18-Krone-6-Liganden ein. Im Vergleich mit Rb(18-Krone-6)-Komplexen, bei denen eine Verschiebung von 81-122 pm aus der O<sub>6</sub>-Ebene des Kronenethers beobachtet wird (Kap. 7.3.2, S.84), sind die Verschiebungen des Rubidium-Kations aufgrund des größeren Ionenradius (2.94 Å) aus dem Innenraum des Kronenethers zum Teil deutlich größer.

Tab. 1.5: Ausgewählte Abstände [pm] in Komplexen mit „K(18-Krone-6)-Einheiten“.

Komplex	K–O	K–O (Mittelwert)	K–O <sub>6</sub> - Ebene	Lit.
[KFl(18-Krone-6)]*0.5Toluol	278.5-295.9	284.7	58	24
[KInd(18-Krone-6)]	279.2-295.7	288.0	75	24
[KCp(18-Krone-6)]	278.7-298.3	290.1	77	24
[KCp <sup>*</sup> (18-Krone-6)]*0.5THF	285.3-305.6	296.7	102	24
<b>18</b>	277.0-286.9	282.9	36	Kap. 6.3.1
<b>15</b>	283.0-299.2	290.7	83	Kap. 5.4.2
<b>8</b>	<b>281.4-295.2</b>	<b>286.8</b>	<b>71</b>	<b>Kap. 1.4.3</b>

#### 1.4.4 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (9)

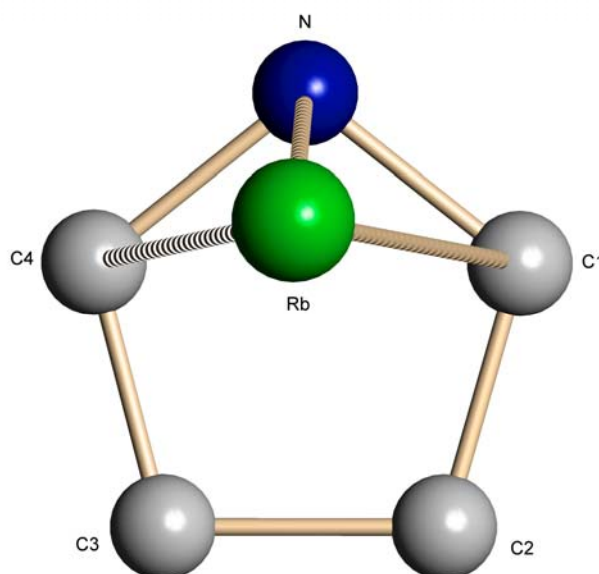
Der einkernige Komplex **9** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Die sechs Sauerstoffatome des 18-Krone-6-Liganden koordinieren das Rubidium-Kation oberhalb seiner äquatorialen Ebene, wobei die Sauerstoffatome alternierend etwa 20.4 pm (11.0-31.5 pm) unter- und oberhalb ihrer besten Ebene liegen (Abb. 1.16). Die Rb–O–Abstände variieren zwischen 290.3(4) pm und 310.8(4) pm, beim Vergleich mit anderen „Rb(18-Krone-6)-Systemen“ stellt man eine gute Übereinstimmung zwischen den Standardbindungsabständen (284.3-315.2 pm) fest (vgl. Tab. 7.3, S.86). Der Abstand der besten Ebene der sechs Sauerstoffatome des Kronenethers zum Rubidium-Kation (Rb–O<sub>6</sub>-Ebene-Abstand) beträgt 103.6(2) pm. Der Ionenradius des Rubidium-Ions ist offenbar etwas zu groß, um in den Hohlraum des Kronenethers zu passen. In anderen Rb(18-Krone-6)-Komplexen werden zum Teil deutlich abweichende Verschiebungen (Rb–O<sub>6</sub>-Ebene-Abstand) beobachtet, die von 81 pm bis 122 pm reichen<sup>[76,77]</sup>.



**Abb. 1.16:** Molekülstruktur von Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**). Die Wasserstoffatome (bis auf H23A, H23B) sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: Rb–O1 292.2(5), Rb–O2 305.8(5), Rb–O3 290.3(4), Rb–O4 310.8(4), Rb–O5 292.9(5), Rb–O6 302.7(4), Rb–O<sub>6</sub>-Ebene 103.6(2), N–H23B 273.8.

Beim Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**) sind der Pyrrolid-Ring und der Kronenether, aufgrund der „face-on“- Koordination zum Pyrrolid-Anion, annähernd parallel zueinander angeordnet. Es wird aber eine Abwinkelung von 155.6° gefunden die vermutlich auf das Vorhanden sein einer Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen dem N-Atom des Pyrrolid-Anions und einem Wasserstoffatom des Kronenethers (N–H23B-Abstand 273.8 pm)

zurückzuführen ist (Abb. 1.16). Die Abstände des Rubidium-Kations zum Pyrrolid-Anion (Rb–N 299.7(5) pm, Rb–C1 320.2(6) pm, Rb–C2 342.3(7) pm, Rb–C3 338.0(6) pm und Rb–C4 311.0(6) pm) ergeben eine unsymmetrische Wechselwirkung mit dem fünfgliedrigen Ring (Abb. 1.17), wobei das Rubidium-Kation in Richtung des N-Atoms verschoben ist. Man kann hier von einer  $\eta^3$ -Koordination ausgehen, bei der das Rubidium-Kation stärker in Richtung des Stickstoffatoms verschoben ist. Der kurze Rb–N-Abstand ist wohl auf die höhere Elektronendichte am Stickstoffatom zurückzuführen. Der Abstand des Rubidium-Kations zur besten Ebene des Pyrrolid-Liganden beträgt 294.8(3) pm.



**Abb. 1.17:** Wechselwirkung des Rubidium-Kations mit dem Pyrrolid-Ring (Aufsicht). Die Wasserstoffatome und der Kronenether sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: Rb–N 299.7(5), Rb–C1 320.2(6), Rb–C2 342.3(7), Rb–C3 338.0(6), Rb–C4 311.0(6), Rb–Pyrrolid-Ebene 294.8(3).

Vergleicht man den Komplex **9** mit dem sehr ähnlich aufgebauten [RbCp(18-Krone-6)]\*DME<sup>[78]</sup>, so unterscheiden sich beide in ihrer Koordinationweise zwischen dem Rubidium-Kation und dem entsprechenden Fünfring. Während in Verbindung **9** eine unsymmetrische  $\eta^3$ -Wechselwirkung vorliegt, findet man eine symmetrische  $\eta^5$ -Koordination zum Cyclopentadienid-Anion. Dies lässt sich mit der Tatsache erklären, dass im Cyclopentadienid-Anion eine gleichmäßige Ladungsverteilung über den ganzen Ring vorliegt, während im Pyrrolid-Anion das N-Atom die höchste Elektronendichte aufweist. Dies spiegelt sich auch in den Rb–C-Abständen (311.6(8)–325.9(8) pm, Mittelwert: 318.1 pm) des Cyclopentadienyl-Komplexes wieder, bei dem die Differenz zwischen dem kleinsten und größten Abstand bei ca. 14 pm liegt. Beim Pyrrolid-Komplex hingegen beträgt diese

Differenz ca. 43 pm, was die uneinheitlichen Bindungslängen dieses Komplexes widerspiegelt. Der Rb–N-Abstand in Verbindung **9** ist mit 299.7(5) pm wesentlich kleiner als der kleinste Rb–C-Abstand (311.6(8) pm) im RbCp-Komplex, was auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Rubidium und dem Stickstoff zurückzuführen ist (Tab. 1.6). Ein weiterer Grund für den kleineren Rb–N-Abstand ergibt sich aus dem kleineren Radius des N-Atoms im Vergleich zum C-Atom.

Tab. 1.6: Vergleich der Abstände[pm] vom Rubidium-Kation zum Pyrrolid-Anion (Komplex **9**) bzw. Cyclopentadienid-Anion (RbCp-Komplex).

Zuordnung	Verbindung <b>9</b>	RbCp-Komplex <sup>[78]</sup>
Rb-N/Rb-C5	299.7(5)	311.6(8)
Rb-C1	320.2(6)	313.6(7)
Rb-C2	342.3(7)	321.4(8)
Rb-C3	338.0(6)	325.9(8)
Rb-C4	311.0(6)	318.0(7)

#### 1.4.5 Kronenether-Addukte der Alkalimetallpyrrolide im Vergleich

Die monomeren Komplexe **6**, **7**, **8** und **9** sind sehr ähnlich aufgebaut, da alle Alkalimetall-Kationen oberhalb ihrer äquatorialen Ebene von den Sauerstoffatomen des jeweiligen Kronenethers umgeben sind. Der Unterschied besteht in der Koordinationsweise der Metall-Kationen zum Pyrrolid-Anion. Die Lithium-, Natrium- und Kalium-Komplexe weisen eine  $\eta^1$ -Koordination ( $\sigma$ -Bindung) zwischen dem Alkalimetall-Kation und dem Stickstoffatom des Pyrrolid-Anions auf. Mit der Zunahme der Kationengröße wird eine Multihapto-Bindung zwischen dem Alkalimetall-Kation und dem organischen  $\pi$ -Liganden bevorzugt. So stellt man eine  $\eta^3$ -artige M–CNC-Wechselwirkung ( $\pi$ -Bindung) zwischen dem Rubidium-Kation aus Komplex **9** mit dem Pyrrolid-Anion, wie sie auch in dem vergleichbaren Rubidiumimidazolid(18-Krone-6)-Komplex (**19**) gefunden wird, fest. Innerhalb der  $\eta^1$ -koordinierten Komplexe steigt, entsprechend der Zunahme der *Shannon*-Radien der Kationen, die M–N-Bindungslänge von 195.0 pm (**6**) auf 271.2 pm (**8**) an. Wie zu erwarten findet man für die Bindungslängen und Winkel der Pyrrolid-Anionen, der Komplexe **6**, **7**, **8** und **9**, ähnliche Werte (Tab. 1.7). Besonders auffällig ist der kleine Winkel (102.8 °) am N-Atom der Rubidium-Verbindung **9** im Vergleich zu den  $\eta^1$ -koordinierten Komplexen **6**, **7** und **8**. Nach dem VSEPR-Modell führt der Raumbedarf des freien Elektronenpaares am N-Atom des



Pyrrolid-Anions zu einer Verkleinerung des Winkels, was in Komplex **9** aufgrund des  $\pi$ -gebundenen Rubidium-Kations besonders stark ausgeprägt ist.

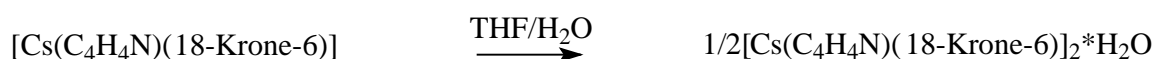
Tab. 1.7: Abstände [pm] und Winkel [°] der Stickstoff-Liganden von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**), Natriumpyrrolid(15-Krone-5) (**7**), Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (**8**) und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**).

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
N–C1/N–C4	136.4	136.2	134.5	135.6
C1–C2/C4–C3	137.7	140.8	135.8	136.7
C2–C3	139.4	140.8	136.8	140.0
C4–N–C1	104.4	106.5	104.2	102.8
N–C1–C2/ N–C4–C3	111.7	110.7	111.8	113.3
C1–C2–C3/ C2–C3–C4	106.1	105.9	106.1	105.3

### 1.5 Synthese und Eigenschaften von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat (**11**)

Die Entdeckung der ungewöhnlichen Verbindung **11** ist auf einen Zufall zurückzuführen. Bei mehreren Versuchen aus dem wasserfreiem Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6) (**10**) durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösemitteln Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, ergab sich jeweils nur eine gesättigte Lösung mit einem kristallinen Pulver, welches keine geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse enthielt. Nachdem eine dieser gesättigten Lösungen von Verbindung **10**, mehrere Wochen unter „Schlenkbedingungen“ gelagert wurde, bildeten sich wenige nadelförmige Kristalle, die näher untersucht wurden. Unter anderem ergab die Röntgenstrukturanalyse, dass Wasser mit im Festkörper auskristallisiert ist. Da dieses Wasser durch feuchtes Lösemittel oder nicht abgeschlossene Schlenkbedingungen in den Reaktionsansatz gelangt sein musste, wurde nun versucht eine gezielte Synthese für Verbindung **11** zu finden.

Hierzu wurde Cäsiumpyrrolid in THF suspendiert und mit einer äquimolaren Menge 18-Krone-6 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bis zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde THF, das eine genau definierte Menge entgastes Wasser enthielt, zugegeben. Durch vorsichtiges Überschichten mit Hexan konnten nach mehreren Tagen farblose Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, in einer mäßigen Ausbeute von 33% gewonnen werden. In einem weiteren Versuch wurde eine THF-Lösung von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat (**11**) eingengt, bis sich ein gelbliches Öl bildete, aus dem durch Zugabe von Hexan die Verbindung **11** in einer Ausbeute von 22% gewonnen werden konnte:

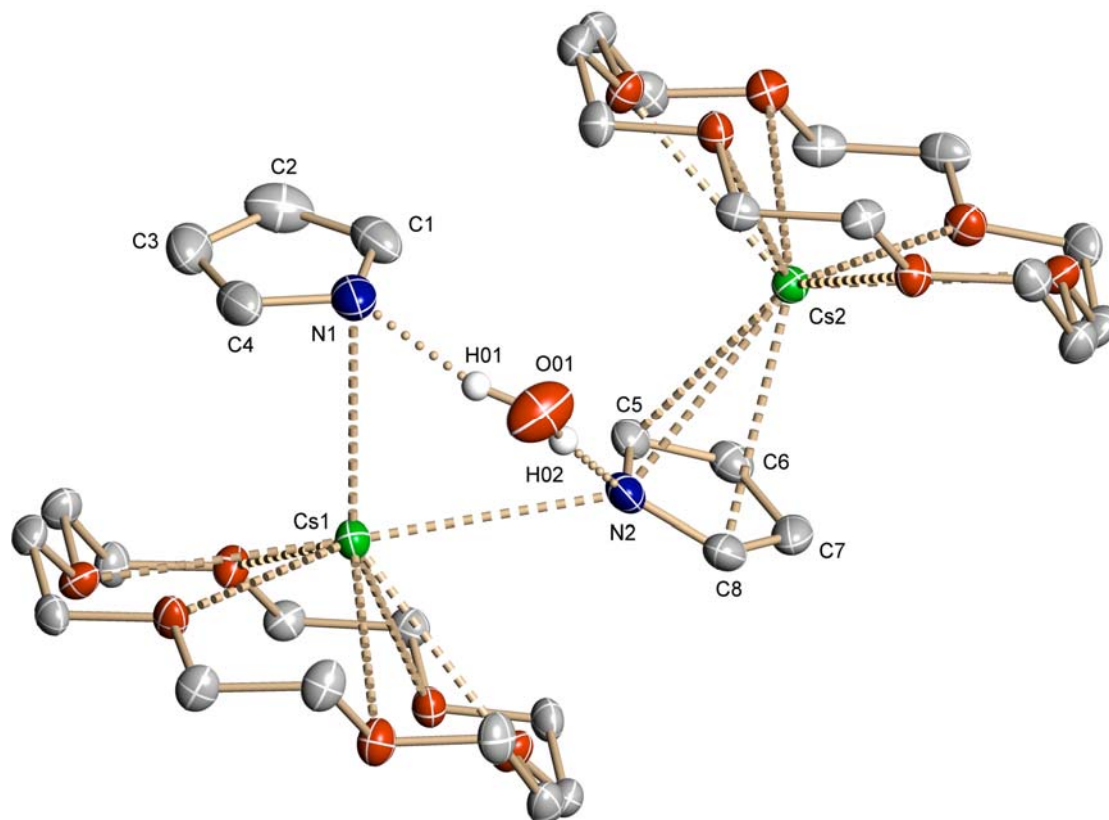


Die luftempfindliche Verbindung **11** weist einen Schmelzpunkt von 110 °C auf, der damit um 49 °C über dem Schmelzpunkt des wasserfreien Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6) (**10**) (Smp.: 61 °C) liegt. Der Komplex **11** ist gut in THF, DME und Diethylether, schlecht in Toluol und schwer in Hexan löslich, während die Verbindung **10** nur mäßig in THF und DME löslich ist. Für das H<sub>2</sub>O in Verbindung **11** ist keine O–H-Bande im IR-Spektrum sichtbar. Die Resonanzen der Protonen erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 6.73 ppm (t, 2H, H2, H5), 5.92 ppm (t, 2H, H3, H4) und 3.52 ppm (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-). Es kann kein Protonen-Resonanzsignal für H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>O in THF: 2.47 ppm) gefunden werden, aber ein scharfes N–H-Resonanzsignal bei 10.65 ppm (s, 1H, N–H), was auf durch Wasser protonierte Pyrrolid-

Anionen zurückzuführen ist. Pyrrol zeigt in THF mit 9.84 ppm ein gegenüber der Verbindung **11** hochfeldverschobenes N–H-Resonanzsignal. Da die chemische Verschiebung der N–H-Gruppe aber stark von der Konzentration der Probe abhängt<sup>[79]</sup>, könnte dies eine Erklärung für die Abweichung der beiden gefundenen Resonanzsignale sein. Die Resonanzen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Verbindung **11** liegen bei 70.99 ppm (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 106.25 ppm (C3, C4) und 123.52 ppm (C2, C5).

### 1.5.1 Röntgenstrukturanalyse von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat (**11**)

Einkristalle der Verbindung [Cs(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N)(18-Krone-6)]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**11**) konnten aus beiden Reaktionsansätzen erhalten werden. Die röntgenographisch untersuchten farblosen Kristalle der Verbindung **11** ergeben eine monokline Einheitszelle der Raumgruppe C2. Es handelt sich um einen zweikernigen Komplex, der aus zwei Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-Einheiten besteht (Abb. 1.18). In der einen Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-Einheit (Cs1) ergibt sich zwischen dem Cäsium-Kation und dem Pyrrolid-Anion eine η<sup>1</sup>-Wechselwirkung, wobei der Cs1–N1-Abstand 321.8(2) pm beträgt. Die zweite Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-Einheit (Cs2) ist durch eine η<sup>3</sup>-Wechselwirkung zwischen dem Cäsium-Kation und Pyrrolid-Anion gekennzeichnet, die Abstände liegen bei 323.8(2) pm (Cs2–N2), 328.0(3) pm (Cs2–C5) und 332.0(2) pm (Cs2–C8). Die Abwinkelung zwischen dem Pyrrolid-Anion und dem Kronenether in beiden Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-Einheiten ist mit 147.4° (Cs1) und 162.7° (Cs2) unterschiedlich stark ausgeprägt. Zur koordinativen Absättigung sind beide Cäsium-Kationen durch jeweils einen 18-Krone-6-Liganden über die sechs Sauerstoffatome komplexiert. Die Cs–O-Kontakte liegen zwischen 300.8(2) pm und 334.8(2) pm, wobei auffällig ist, dass die Cs1–O-Abstände im Durchschnitt (322.1 pm) größer sind als die Cs2–O-Abstände (313.0 pm). Dieses spiegelt sich auch in den Abständen des Cäsium-Kations zur O<sub>6</sub>-Ebene, die bei 158.3(7) pm (Cs1–O<sub>6</sub>-Ebene) und 137.5(7) pm (Cs2–O<sub>6</sub>-Ebene) liegen, wieder. Beide Cäsium-Kationen sind über das N2-Atom des Pyrrolid-Anions, mit einem Cs1–N2-Kontakt von 327.2(2) pm, verbrückt. Weiterhin liegt ein H<sub>2</sub>O-Molekül so zwischen beiden Pyrrolid-Anionen, dass sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den N-Atomen der Pyrrolid-Anionen und den H-Atomen des H<sub>2</sub>O-Moleküls ausbilden können, dabei konnten die H-Atome eindeutig dem H<sub>2</sub>O-Molekül zugeordnet werden (O–H-Bindung auf 84 pm fixiert). Die Abstände zwischen den Wasserstoffatomen und den Stickstoffatomen liegen bei 194.4(11) pm (N1–H01) und 197.6(5) pm (N2–H02).



**Abb. 1.18:** Molekülstruktur von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat (**11**). Die Wasserstoffatome des Kronenethers und Pyrrolid-Anions sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: Cs1–O1 331.4(2), Cs1–O2 310.4(2), Cs1–O3 331.8(2), Cs1–O4 313.9(2), Cs1–O5 334.8(2), Cs1–O6 310.7(2), Cs2–O7 304.2(2), Cs2–O8 323.7(2), Cs2–O9 300.8(2), Cs2–O10 325.6(2), Cs2–O11 302.6(2), Cs2–O12 321.4(2), Cs1–N1 321.8(2), Cs1–N2 327.2(2), Cs1–C1 357.0(3), Cs1–C2 403.0, Cs1–C3 397.1, Cs1–C4 346.3(3), Cs2–N2 323.8(2), Cs2–C5 328.0(3), Cs2–C6 343.6(3), Cs2–C7 345.4(2), Cs2–C8 332.0(2), Cs1–O<sub>6</sub>-Ebene 158.3(7), Cs2–O<sub>6</sub>-Ebene 137.5(7), N1–H01 194.4(11), N2–H02 197.6(5).

Ungewöhnlich an diesem Komplex ist, dass ein Wassermolekül neben zwei Pyrrolid-Anionen in der Molekülstruktur vorliegt, ohne dass es zu einer Protonierung von Pyrrolid-Anionen kommt. Wie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, sind in THF-Lösung Pyrrolid-Anionen durch die H<sub>2</sub>O-Moleküle protoniert worden. Die beiden amphoteren Moleküle H<sub>2</sub>O ( $pK_A = 15.74$ )<sup>[80]</sup> und Pyrrol ( $pK_A = 17.51 \pm 0.05$ )<sup>[81]</sup> weisen nur eine geringe Differenz von 1.77 in ihren  $pK_A$ -Werten auf (H<sub>2</sub>O ist die etwas stärkere Säure). Es ist daher möglich, dass die Basizität des Pyrrolid-Anions durch die Koordination an das Cäsium-Kation herabgesetzt wird, so dass die Verbindung **11** mit einem H<sub>2</sub>O-Molekül und zwei Pyrrolid-Anionen auskristallisieren kann. Erwähnt sei, dass die  $pK_A$ -Werte auf ein wässriges System beschränkt sind und sich somit in THF, z.B. aufgrund von Entropie-Effekten<sup>[82]</sup>, die Säure-Base-Eigenschaften ändern können.

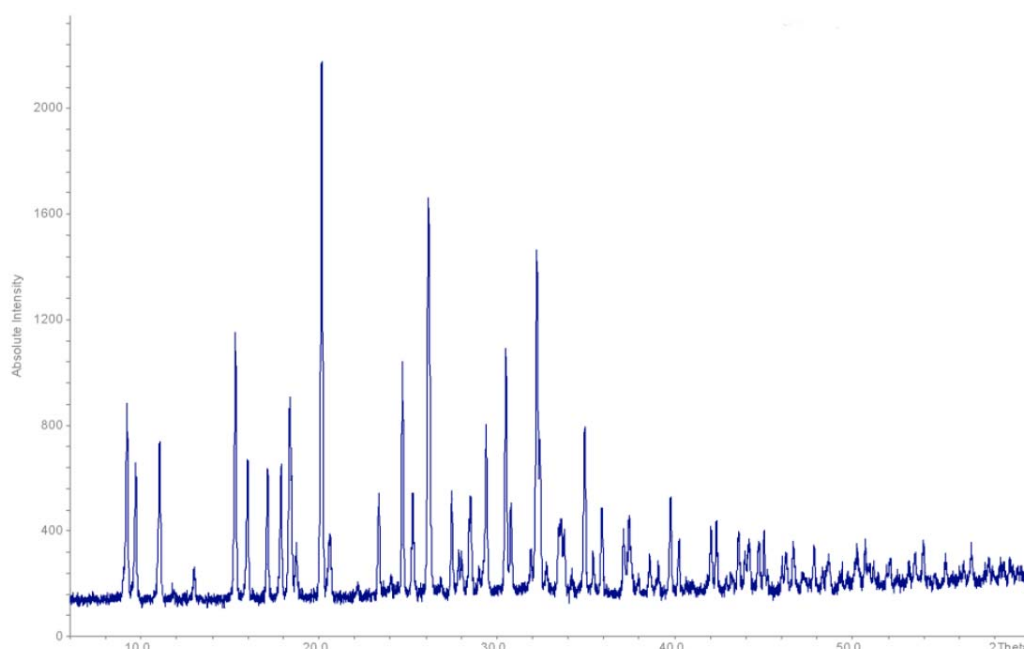
## 2 Versuch der Strukturanalyse von basenfreien Cäsiumpyrrolid mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Von den Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrrolide ließen sich Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten, so dass die vorliegenden Molekülstrukturen aufgeklärt werden konnten. Es wäre daher auch interessant, die Struktur eines basenfreien Alkalimetallpyrrolids zu bestimmen, um Unterschiede in der Koordinationsweise des Pyrrolid-Anions beim Fehlen von Solvensmolekülen festzustellen. Da keine Einkristalle ausreichender Größe von den basenfreien Alkalimetallpyrroliden erhalten werden konnten, bietet sich die Strukturaufklärung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie an, wobei diese Methode hohe Anforderungen an die Reinheit und Kristallqualität der verwendeten Proben stellt. Als basenfreies Alkalimetallpyrrolid wurde Cäsiumpyrrolid (**5**) gewählt, da es sich sauber aus Cäsium und Pyrrol darstellen lässt (siehe Kap. 1.2.1, S.10) und das schwere Kation eine Ableitung des Strukturmodells über die Patterson-Methode<sup>[83]</sup> ermöglicht.

Die Alkalimetallpyrrolide sind mit den Alkalimetallcyclopentadieniden, von denen ebenfalls keine Einkristalle erhalten werden konnten, vergleichbar. Die Festkörperstrukturen von  $\text{LiC}_5\text{H}_5$ <sup>[45]</sup>,  $\text{NaC}_5\text{H}_5$ <sup>[45]</sup>,  $\text{KC}_5\text{H}_5$ <sup>[45]</sup>,  $\text{RbC}_5\text{H}_5$ <sup>[46]</sup> ( $\alpha$ - $\text{RbC}_5\text{H}_5$ ,  $\beta$ - $\text{RbC}_5\text{H}_5$ ) und  $\text{CsC}_5\text{H}_5$ <sup>[47]</sup> wurden bereits mittels hochauflösender Synchrotron-Röntgenpulverdiffraktometrie aufgeklärt. Die ionisch aufgebauten Salze  $\text{MC}_5\text{H}_5$  (M = Li, Na) kristallisieren als polymere Multideckerstrukturen mit linearer Anordnung, während für die Verbindungen der schwereren Alkalimetalle (Metalle: K, Rb, Cs) Zickzack-Ketten gefunden wurden. Wechselwirkungen der Kalium-, Rubidium-, und Cäsium-Ionen zu parallel verlaufenden Nachbarketten komplettieren die Koordinationssphären der Alkalimetallionen.

Das Pulverdiagramm der Verbindung **5** (Abb. 2.1) ermöglichte zwar eine Indizierung aller Reflexe im orthorhombischen Kristallsystem, aber der daraus resultierende Datensatz enthielt sehr viele nicht beobachtete Reflexe, was sich nicht nur durch systematische Auslöschungsbedingungen erklären ließ. Die anschließende Patterson-Rechnung, aus der die Lagen der Schweratome entnommen werden sollten, führte leider zu keiner Strukturaufklärung. Da Cäsiumpyrrolid (**5**) mit  $\text{CsC}_5\text{H}_5$  isoelektrisch ist, sollten beide Verbindungen ähnliche Festkörperstrukturen und somit vergleichbare Gitterparameter aufweisen. Beim Vergleich der Gitterparameter von Cäsiumpyrrolid (**5**) mit denen des Cäsiumcyclopentadienids (Tab. 2.1), das auch im orthorhombischen Kristallsystem auskristallisiert, wurde für Verbindung **5** mit  $1543.3 \text{ \AA}^3$  ein annähernd dreimal so großes Zellvolumen wie für das  $\text{CsC}_5\text{H}_5$  gefunden, was auf eine falsche Indizierung des

Pulverdiagramms schließen lässt. Eine weitere Indizierung des Pulverdiagramms bei dem sehr schwache Reflexe unindiziert blieben, führte zu einem triklinen Kristallsystem, was zum  $\text{CsC}_5\text{H}_5$  ähnliche Gitterparameter aufweist (vgl. Tab. 2.1). Aber auch in diesem Kristallsystem konnte die Festkörperstruktur nicht aufgeklärt werden. In dem Pulverdiagramm sind möglicherweise Fremdreﬂexe vorhanden, wobei  $\text{CsOH}$  als Abbauprodukt durch den Vergleich der Pulverdiagramme ( $\text{CsOH}/\text{Cäsiumpyrrolid}$ ) ausgeschlossen werden konnte. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Verbindung **5** mehrphasig auskristallisiert, was eine richtige Indizierung unmöglich macht. Um eine Strukturaufklärung zu ermöglichen, müssten Synthesen des Cäsiumpyrrolids auf verschiedenen Wegen erfolgen, Pulverdiagramme bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden oder hochauflösende Synchrotron-Röntgenpulverdiffraktometrie eingesetzt werden.



**Abb. 2.1:** Pulverdiagramm von Cäsiumpyrrolid **5** (STOE Powder Diffraction System).

*Tab. 2.1: Gitterparameter von Cäsiumpyrrolid (**5**) und Cäsiumcyclopentadienid.*

Verbindung <b>5</b> orthorhombisch	Verbindung <b>5</b> triklin	$\text{CsC}_5\text{H}_5$ <sup>[47]</sup> orthorhombisch
$a = 28.9892 \text{ \AA}$	$a = 10.3885 \text{ \AA}$	$a = 11.3664 \text{ \AA}$
$b = 9.6013 \text{ \AA}$	$b = 9.6669 \text{ \AA}$	$b = 8.8648 \text{ \AA}$
$c = 5.5446 \text{ \AA}$	$c = 6.0213 \text{ \AA}$	$c = 5.7200 \text{ \AA}$
$V = 1543.3 \text{ \AA}^3$	$V = 559.66 \text{ \AA}^3$	$V = 576.35 \text{ \AA}^3$

### 3 Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide und deren Kronenetherkomplexe

#### 3.1 Einleitung

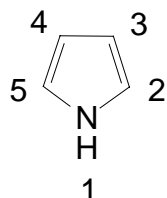


Abb. 3.1: Pyrrol

Pyrrol (Abb. 3.1) stellt den Prototyp eines „ $\pi$ -Überschuss“-Heterarens dar, an dem elektrophile Substitutionsreaktionen der ringständigen H-Atome wie z. B. Halogenierung, Nitrierung, *Friedel-Crafts*-Alkylierung und -Acylierung besonders glatt verlaufen. Aufgrund der großen Elektronendichte des pyrroloiden Systems verlaufen diese Reaktionen bei moderaten Temperaturen und oft ohne Zusatz von Katalysatoren<sup>[11]</sup>.

So wurde bereits 1889 von *G. Ciamician* und *C. M. Zanetti* über die Alkylierung des Kaliumsalzes des schwach NH-aciden Pyrrols berichtet. Neben dem N-Ethylpyrrol wurden auch zwei höher siedende Verbindungen identischer Summenformel erhalten, welche als isomere C-Ethylpyrrole beschrieben wurden<sup>[84]</sup>. Nachdem die Pyrrolstruktur als zentraler Baustein zahlreicher biologisch bedeutender Verbindungen wie z. B. Chlorophyll und Hämoglobin charakterisiert worden war, wurde im Verlauf der Suche nach geeigneten Synthesemethoden für substituierte Pyrrole auch die Reaktivität der Metallpyrrolide genauer untersucht. Die Synthesen am Pyrrol verlaufen dabei in den meisten Fällen über verschiedene Alkali- oder Erdalkalimetall-Derivate. Alkalimetallsalze von Pyrrolen sind daher wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese N- und C-substituierter Pyrrole, so ist die Hetero-Atom-assistierte Metallierung der  $\alpha$ -Position eine essentielle Reaktion in der organischen Chemie<sup>[11]</sup>.

Für die Reaktion von Alkalimetallpyrroliden mit Allyl- und Alkylhalogeniden ist eine Abhängigkeit des Alkylierungsverhaltens vom verwendeten Lösemittel festzustellen. Für ein gegebenes Alkalimetallpyrrolid ergeben polarere Lösemittel unter heterogenen und homogenen Bedingungen mehr N-Alkylierung, während unpolare Lösemittel mehr C-Alkylierung ergeben (Tab.3.1)<sup>[50]</sup>.

Tab. 3.1: Alkylierung von Kaliumpyrrolid mit Allylbromid in verschiedenen Lösemitteln.

Lösemittel	N-Allylpyrrol [rel. %]	C-Allylpyrrol [rel. %]
Dimethylsulfoxid	92	8
Dimethylformamid	91	9
Tetrahydrofuran	83	17
Dimethoxyethan	81	19
Dioxan	71	29
Diisopropylether	21	79
Benzol	15	85
Cyclohexan	13	87

Für ein gegebenes Lösemittel steigt der Grad der N-Alkylierung unter heterogenen und homogenen Bedingungen mit sinkender Assoziationsfähigkeit des Alkalimetallkations in der Reihe:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$  (Tab. 3.2)<sup>[51]</sup>.

Tab. 3.2: Alkylierung von Alkalimetallpyrroliden mit Allylbromid in THF.

Alkalimetallkation	N-Allylpyrrol [rel. %]	C-Allylpyrrol [rel. %]
Lithium	1	99
Natrium	19	81
Kalium	80	20

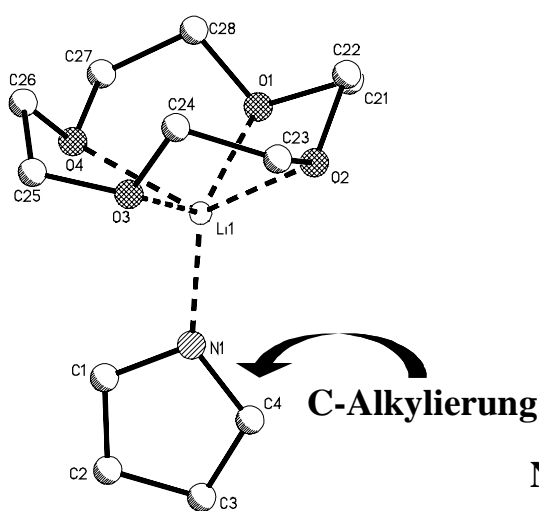
Die Aufklärung der Konstitution von Alkalimetallpyrroliden mittels röntgenographischer Methoden könnte unter anderem Aufschluss über eine dirigierende Wirkung der verschiedenen Metall-Ionen bei Substitutionsreaktionen geben und eine Erklärung für die unterschiedlichen Alkylierungsprodukte liefern. Weiterhin kann mit Hilfe einer Modellreaktion, z. B. eine Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide und anschließende Untersuchung der entstandenen Produkte, ein Hinweis auf den möglichen Reaktionsmechanismus gefunden werden. Hierfür bieten sich besonders gut Etheraddukte an, da sie in Struktur den in Lösung vorkommenden Alkalimetallpyrroliden nahe kommen könnten.

Für die Untersuchungen wurde zum einen Lithium ausgewählt, das die Metalle mit kleinem Atomradius repräsentiert und Rubidium, als Vertreter mit einem großem Atomradius. Es wurden die Verbindungen Lithiumpyrrolid (**1**), Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**), Rubidiumpyrrolid (**2**) und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**) dargestellt, aber nur von den Kronenetheraddukten konnten die Molekülstrukturen mittels Röntgenstrukturanalyse

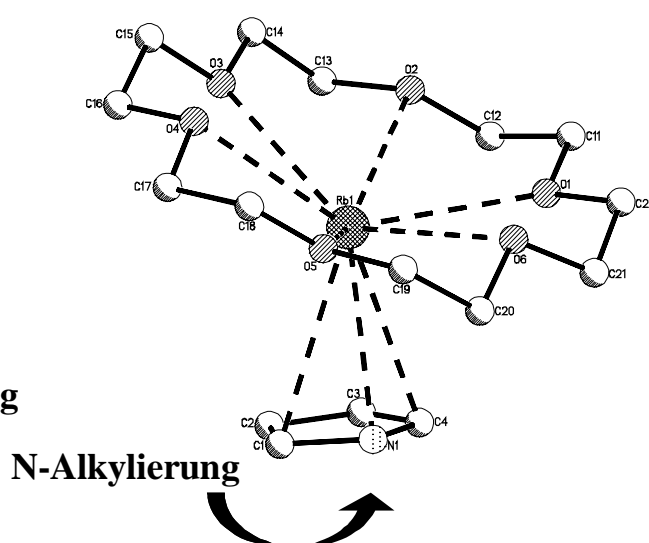


aufgeklärt werden (siehe Kap. 1.4, S.18). Die Alkylierung am  $\eta^1$ -Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**) müsste überwiegend zur C-Alkylierung führen, da die Reaktion des Alkylhalogenids am N-Atom durch die Koordinationweise des  $\sigma$ -gebundenen Lithium-Kations erschwert wird. Die gleiche Reaktion sollte am  $\eta^3$ -Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**) (Rubidium-Kation  $\pi$ -gebunden) überwiegend zum N-alkylierten Produkt führen, da am N-Atom die Elektronendichte am größten ist und das Alkylierungsreagenz freien Zugang zum Stickstoffatom hat (Abb. 3.2).

### Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)



### Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6)



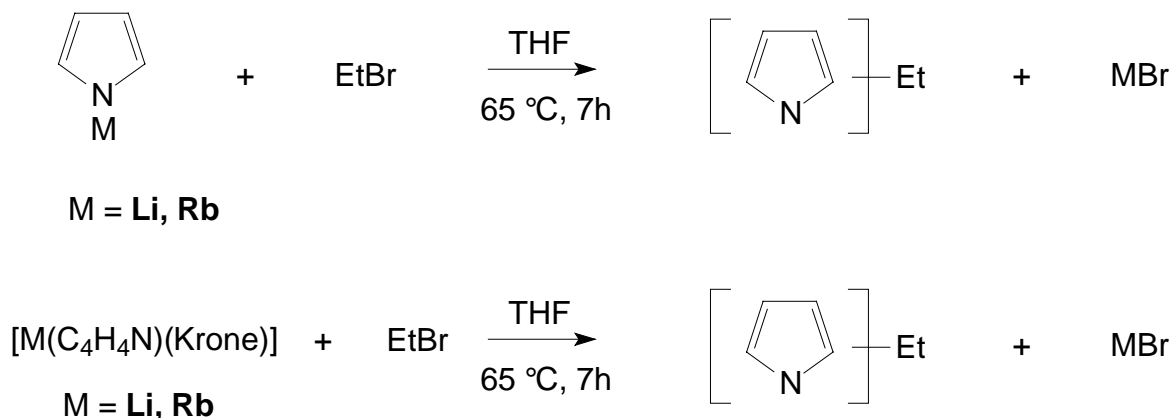
**Abb. 3.2:** C- bzw. N-Alkylierung von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**) und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**).

Um die Reaktivität der röntgenographisch untersuchten Verbindungen **6** und **9** näher zu untersuchen, werden diese mit einem Alkylhalogenid (Ethylbromid) umgesetzt. Die Reaktionsgemische sollen dann mit gaschromatographisch-massenspektrometrischen (GC/MS) und kernresonanzspektroskopischen (NMR) Methoden untersucht werden, um so die Reaktionsprodukte zu identifizieren. Mit Hilfe von GC/FID-Untersuchungen lassen sich dann die Konzentrationsverhältnisse der Produkte ermitteln. Um den Einfluss der Kronenether auf die Alkylierungsreaktionen zu bestimmen ist es außerdem sinnvoll, das basenfreie Lithiumpyrrolid (**1**) und Rubidiumpyrrolid (**2**) mit einem Alkylierungsreagenz umzusetzen und die Reaktionsprodukte näher zu untersuchen.

### 3.2 Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide

Als Lösemittel für die Alkylierungsreaktionen der Alkalimetallpyrrolide und ihrer Kronenetheraddukte wurde das aprotische, polare Lösemittel Tetrahydrofuran (THF) verwendet. Um die Auswertung der NMR-spektroskopischen Daten und die Fragmentierungsmuster der Massenspektrometrie zu vereinfachen, wurde ein Alkylhalogenid mit einer einfachen Struktur verwendet. Die Einführung eines Methylsubstituenten wurde aufgrund der hohen Toxizität der anzuwendenden Reagenzien verworfen. Daher wurde die Alkylierung der Lithium- und Rubidiumpyrrolide und ihrer Kronenetherkomplexe mit Ethylbromid (EtBr) durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den in der Literatur beschriebenen Alkylierungsversuchen<sup>[50,51]</sup> wurde eine erhöhte Reaktionstemperatur von 65 °C gewählt und die Reaktionsdauer auf genau sieben Stunden begrenzt.

Lithiumpyrrolid, Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) wurden unter Argonatmosphäre in homogener Tetrahydrofuranlösung mit einer äquimolaren Menge Ethylbromid versetzt und sieben Stunden unter Rückfluss bei 65 °C gerührt. Rubidiumpyrrolid konnte aufgrund der sehr geringen Löslichkeit nur als heterogene Tetrahydrofuransuspension unter sonst gleichen Bedingungen umgesetzt werden (Abb. 3.3).



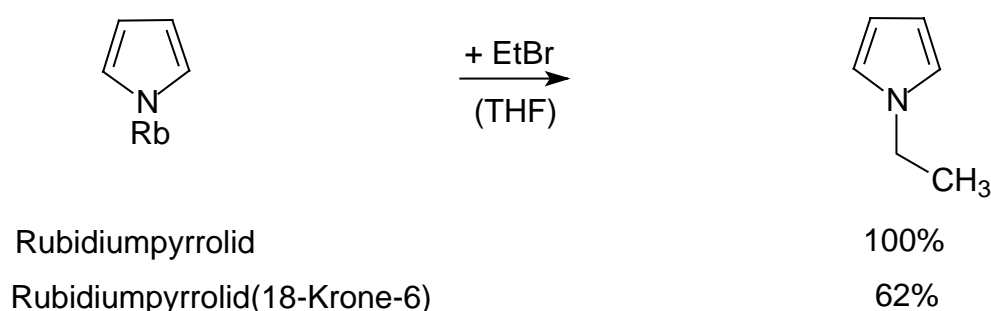
**Abb. 3.3:** Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide und deren Kronenetherkomplexe.

Nach dem Abkühlen wurden die Reaktionsansätze durch Zugabe von Wasser zersetzt und die Reaktionsprodukte mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, vorsichtig im Vakuum eingengt und anschließend analytisch untersucht (vgl. S.159ff).

### 3.3 Ergebnisse der Alkylierungsversuche

Die Identifizierung der Produkte gelang mit Hilfe von gaschromatographisch-massenspektrometrischen (GC/MS) Methoden (vgl. S.159) und der Kombination aus verschiedenen kernresonanzspektroskopischen Verfahren, bei denen neben  $^1\text{H-NMR}$  Untersuchungen (vgl. S.171) zweidimensionale  $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$  ( $^1\text{H}, ^1\text{H-Correlation Spectroscopy}$ ) Spektren und zur Bestimmung der CH-Multiplizitäten der  $^{13}\text{C}$ -Signale ein PENDANT-Pulsprogramm (vgl. S.173) verwendet wurden. Die Konzentrationsverhältnisse der Reaktionsprodukte wurden mittels Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (GC/FID) bestimmt (vgl. S.169). Für die genauere Identifizierung der Alkylierungsprodukte siehe Kap. 6 (S.159).

Die Reaktion des Rubidiumpyrrolids (**4**) in heterogener THF-Lösung mit Ethylbromid ergibt ausschließlich 1-Ethylpyrrol (100 % der Produkte). Die Reaktion des  $\eta^3$ -Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6)-Komplexes (**9**) in homogener THF-Lösung ergibt wie postuliert ebenfalls als Alkylierungsprodukt ausschließlich 1-Ethylpyrrol (62 % der Produkte) (Abb. 3.4).



**Abb. 3.4:** Alkylierung der Verbindung **4** und **9**.

Bei der Alkylierung des Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6)-Komplexes wurden Nebenprodukte gefunden, bei denen es sich nicht um Ethylpyrrole handelt (MS, Molekülionensignale bei  $m/z = 86$  und  $m/z = 87$ ). Diese sind wahrscheinlich auf Abbauprodukte des Kronenethers zurückzuführen. Die Reaktionsumsätze der N-Alkylierung der Rubidiumpyrrolide betragen ungefähr 80 %. Für die untersuchten Reaktionsprodukte ergibt sich folgende prozentuale Zusammensetzung (Abb. 3.5).

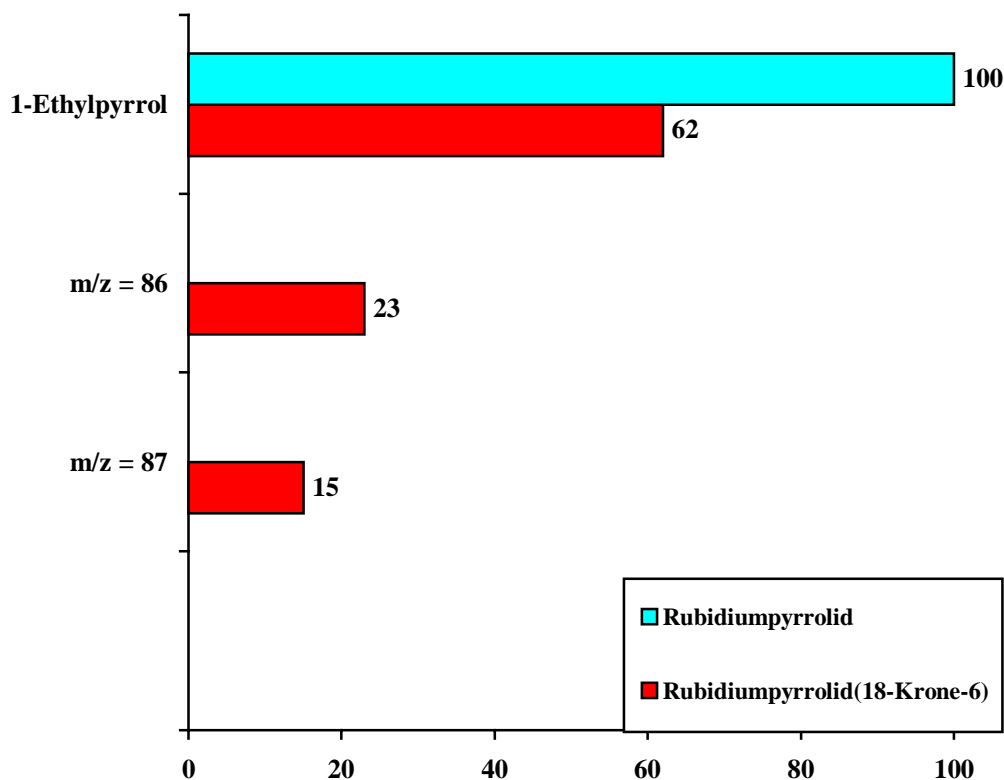


Abb. 3.5: Produkte der Alkylierung der Verbindungen **4** und **9** (in % der Produkte).

Die Alkylierung von Lithiumpyrrolid (**1**) und Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**) führt überwiegend zu C-alkylierten Produkten (Abb. 3.6).

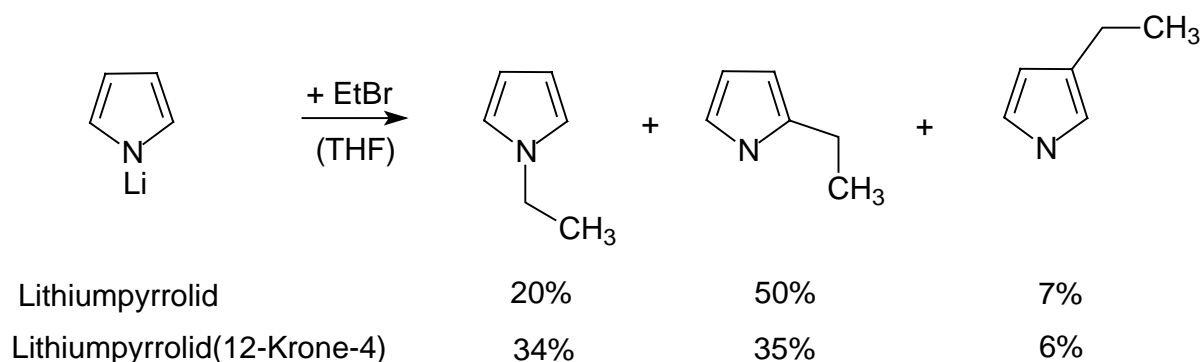
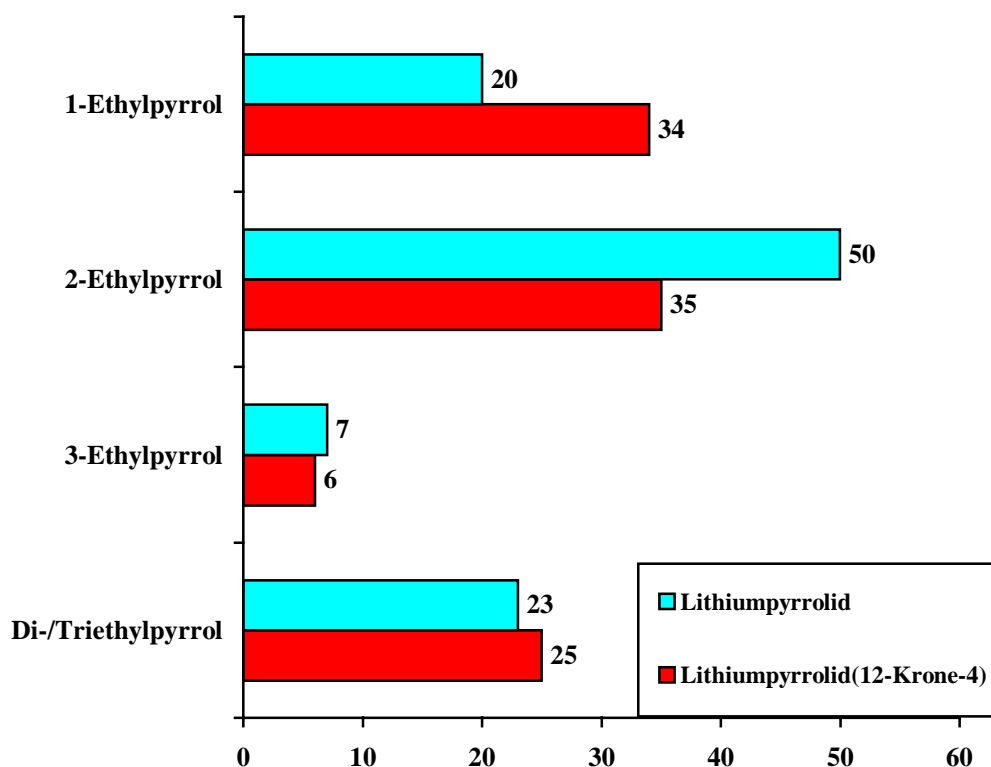


Abb. 3.6: Alkylierung der Verbindung **1** und **6**.

Der Reaktionsansatz von Lithiumpyrrolid in homogener THF-Lösung mit Ethylbromid ergibt die Monoethylpyrrole 1-Ethylpyrrol (20.1 %), 2-Ethylpyrrol (50.4 %) und 3-Ethylpyrrol (6.8 %) (Konzentrationsverhältnis = 0.40:1.00:0.13) mit einem Reaktionsumsatz von 54 %. Für die Alkylierung des  $\eta^1$ -Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)-Komplexes wurden die Monoethylpyrrole 1-Ethylpyrrol (33.9 %), 2-Ethylpyrrol (35.0 %) und 3-Ethylpyrrol (5.5 %)

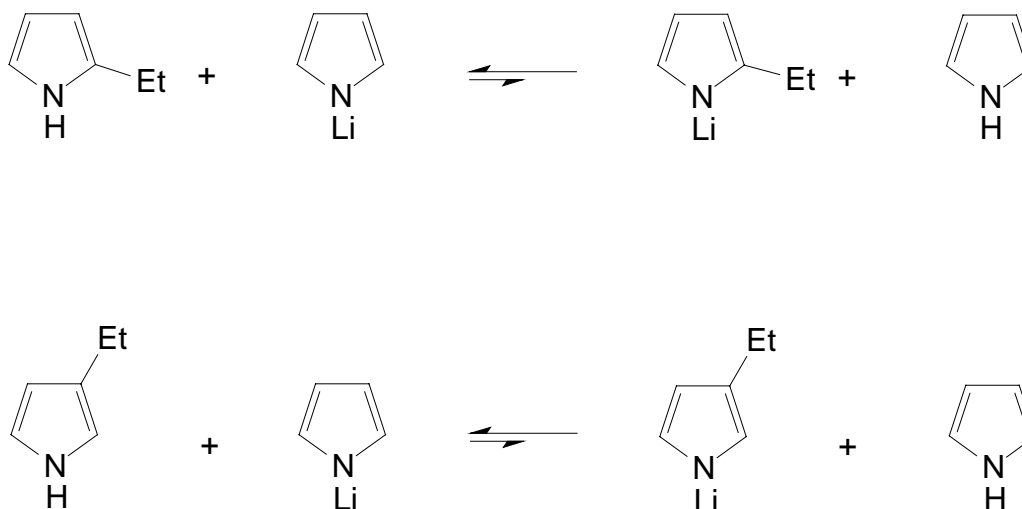
(Konzentrationsverhältnis = 0.97:1.00:0.16) mit einem Reaktionsumsatz von 43 % gefunden. Während die Monoalkylierung von Lithiumpyrrolid 2-Ethylpyrrol im deutlichem Überschuss liefert, ergibt sich aus der Alkylierung von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) mit 34 % (N-Ethylpyrrol) und 41 % (C-Ethylpyrrol) ein leichter Überschuss an monoalkylierten C-Ethylpyrrolen. Für die Alkylierungsprodukte lässt sich folgende prozentuale Zusammensetzung aufstellen (Abb. 3.7).



**Abb. 3.7:** Produkte der Alkylierung der Verbindungen **1** und **6** (in % der Produkte).

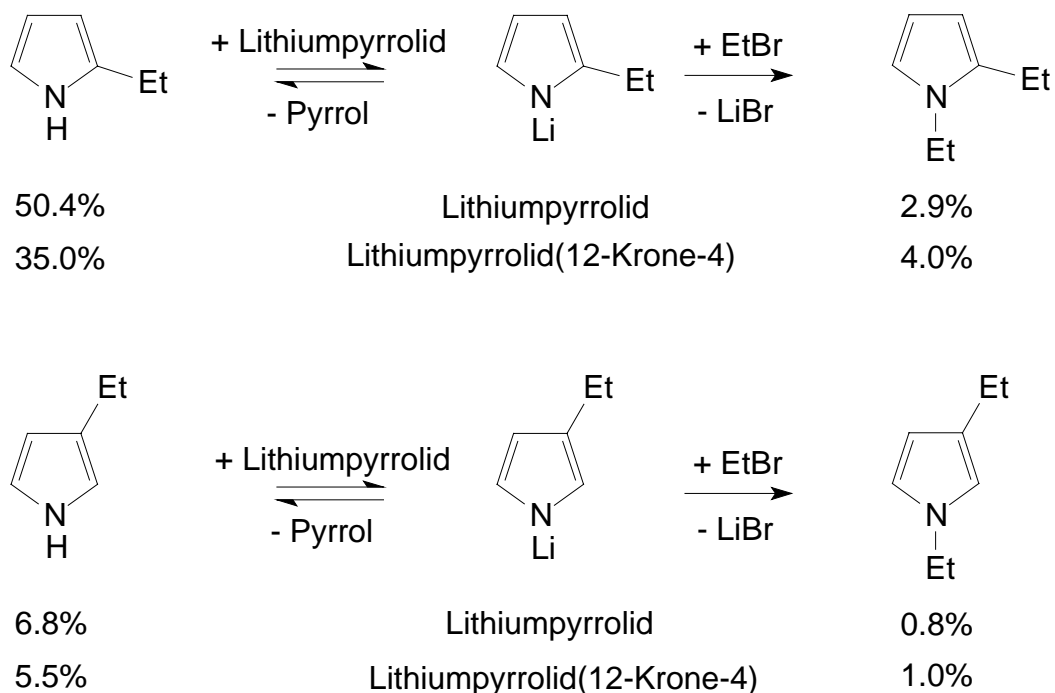
In den durch Umsetzung der Verbindung **1** und **6** mit Ethylbromid erhaltenen Reaktionsgemischen konnten neben den Monoethylpyrrolen ca. 24 % Di- und Triethylpyrrole nachgewiesen werden (Abb. 3.7). Während N-Ethylpyrrol gegenüber Lithiumpyrrolid inert ist, kommt es zwischen den C-alkylierten Pyrrolen und dem nicht umgesetzten Lithiumpyrrolid zur Einstellung eines Säure-Base-Gleichgewichtes durch Metall-Proton-Austausch (Abb. 3.8). Da die C-alkylsubstituierten Pyrrole eine geringere Acidität aufweisen, sollte das Gleichgewicht weit auf der Seite der Edukte liegen. Die gebildeten Lithiumsalze des 2-Ethylpyrrols und 3-Ethylpyrrols besitzen jedoch eine größere Nucleophilie als die unsubstituierten Lithiumpyrrolide und können erneut N- oder C- alkyliert werden. Im Falle

äquimolarer Mengen an Alkylierungsmitteln wird daher die Polyalkylierung zu einer bedeutenden Folgereaktion<sup>[52]</sup>.



**Abb. 3.8:** Säure-Base Reaktion zwischen C-Ethylpyrrolen und Lithiumpyrrolid.

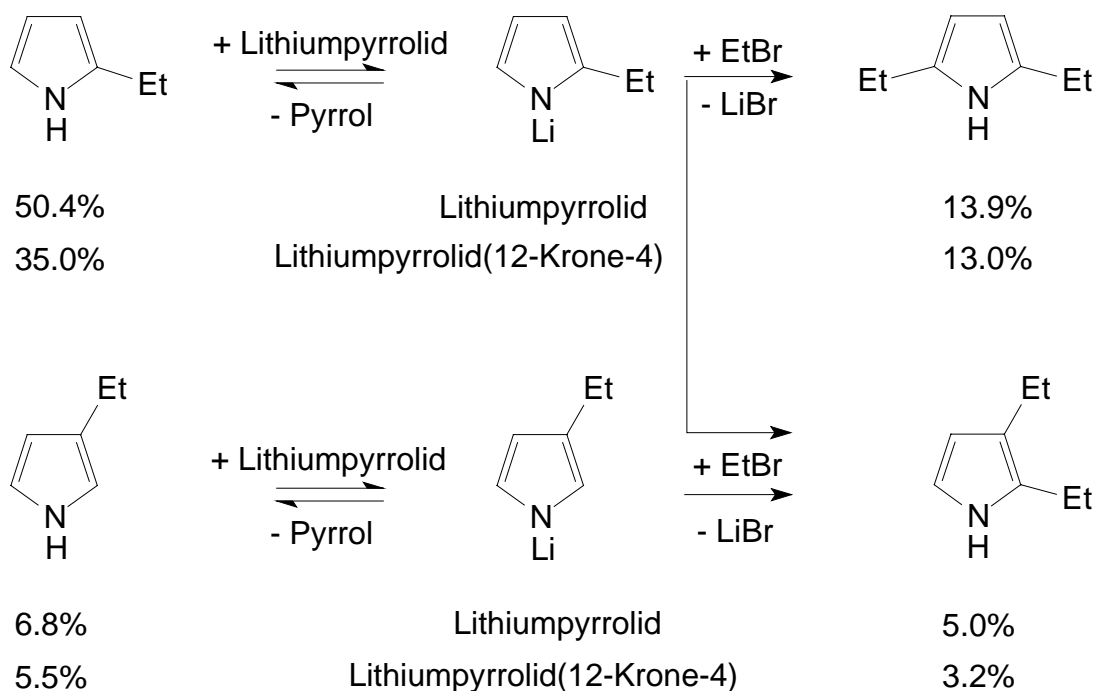
Die Zuordnung der GC/FID-Signale der N,C-Diethylpyrrole aus den Reaktionsgemischen von Verbindung **1** und **6** zu den 1,2- und 1,3-Diethylpyrrolen gelang nicht mittels GC/MS-Untersuchungen und NMR-Spektroskopie, sie lassen sich aber indirekt über die  $C_\alpha/C_\beta$ -Alkylierungsverhältnisse zuordnen. Die Bildung N,C-dialkylierter Pyrrole verläuft über die C-monoalkylierten Pyrrole, welche durch Metall-Proton Austausch in die nucleophilen C-alkylierten Lithiumpyrrolide übergehen und anschließend N-alkyliert werden (Abb. 3.9). Das Konzentrationsverhältnis zwischen 1,2-Diethyl- und 1,3-Diethylpyrrol sollte daher von dem Verhältnis zwischen 2-Ethyl- zu 3-Ethylpyrrol, also vom  $C_\alpha/C_\beta$  Alkylierungsverhältnis der Monoalkylierung abhängig sein. Für die Monoalkylierung der Lithiumpyrrolide kann ein  $C_\alpha/C_\beta$ -Alkylierungsverhältnis von  $C_\alpha/C_\beta = c_{2\text{-EtPyrrol}}/c_{3\text{-EtPyrrol}} = 7.4$  (Lithiumpyrrolid) bzw. 6.4 (Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)) berechnet werden. Die Bestimmung des Konzentrationsverhältnis der beiden N,C-Diethylpyrrole als  $C_\alpha/C_\beta = c_{\text{N,C-EtPyrrol}}/c_{\text{N,C-EtPyrrol}} = 3.6$  (Lithiumpyrrolid) bzw. 4.0 (Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)) macht die Identifizierung der dominierenden Verbindung als 1,2-Diethylpyrrol ( $R_T = 16.9$  min, vgl. S.169) sehr wahrscheinlich (Abb. 3.9). Die durch die Raumauffüllung bei ortho-Substitutionen an hexacyclischen Aromaten beobachteten sterischen Abschirmungseffekte sind für die pentacyclischen Aromaten wie Pyrrol aufgrund des größeren Bindungswinkels von weit geringerer Bedeutung und haben so keinen großen Einfluss auf die Ergebnisse.



**Abb. 3.9:** Bildung der N,C-Diethylpyrrol.

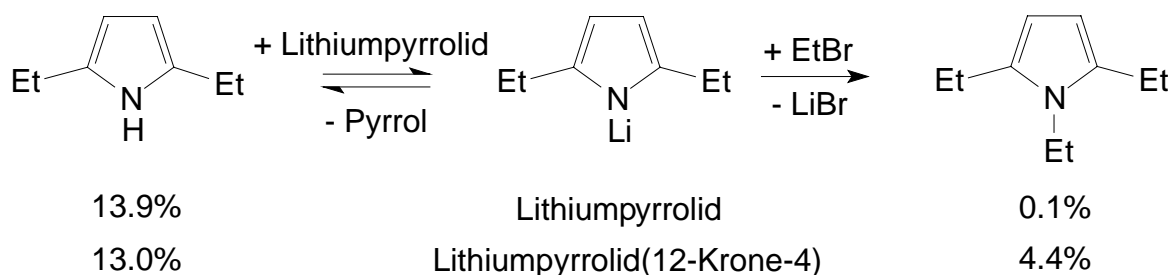
Von den vier möglichen strukturisomeren C,C-Diethylpyrrolen konnten drei Verbindungen massenspektrometrisch detektiert werden. Die  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopische Identifizierung der dominierenden Komponente als 2,5-Diethylpyrrol (ca. 13 %) steht im Einklang mit den für die Monoalkylierung von Lithiumpyrrolid und Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) ermittelten  $\text{C}_\alpha$ -Selektivitäten (Abb. 3.10).

Die literaturbeschriebenen Versuche zur Alkylierung der Magnesiumsalze des 2- und 3-Methylpyrrols<sup>[87]</sup> lassen vermuten, dass es sich bei der zweiten Komponente um das 2,3-Diethylpyrrol (ca. 4 %) handelt, welches neben der  $\text{C}_\beta$ -Alkylierung der dominierenden Monoalkylkomponente 2-Ethylpyrrol zu einem großen Anteil aus der  $\text{C}_\alpha$ -Alkylierung von intermediär gebildeten 3-Ethylpyrrol stammen sollte (Abb. 3.10). Ein drittes C,C-Diethylpyrrol ist nur in Spuren vorhanden und besitzt angesichts der beobachteten  $\text{C}_\alpha$ -Selektivitäten vermutlich die Struktur des 2,4-Diethylpyrrols.



**Abb. 3.10:** Bildung der C,C-Diethylpyrrole.

Die massenspektrometrische Identifizierung eines N,C,C-Triethylpyrrol (vgl. S.166) zeigt das wiederholte Auftreten von Alkylierungsreaktion und Metall-Proton Austausch. Da die Bildung der N,C,C-Triethylpyrrole vom Verhältnis der C,C-Diethylpyrrole abhängig ist, macht die NMR-spektroskopische Identifizierung der dominierenden Dialkylkomponente als 2,5-Diethylpyrrol (ca.13 %) das Vorliegen von 1,2,5-Triethylpyrrol (ca. 4 %) wahrscheinlich (Abb. 3.11).



**Abb. 3.11:** Bildung der N,C,C-Triethylpyrrole.

Für die Alkylierungsreaktionen von Verbindung **1** und **6** ergibt sich somit für die Di- und Triethylpyrrole folgende prozentuale Zusammensetzung (Abb. 3.12).



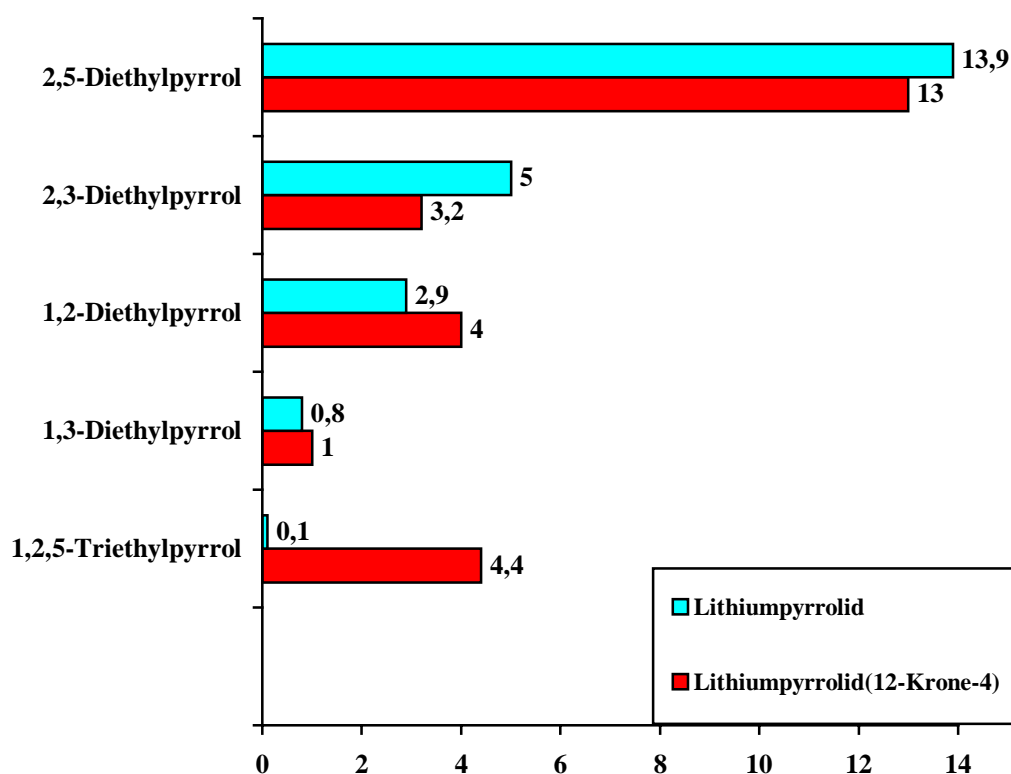
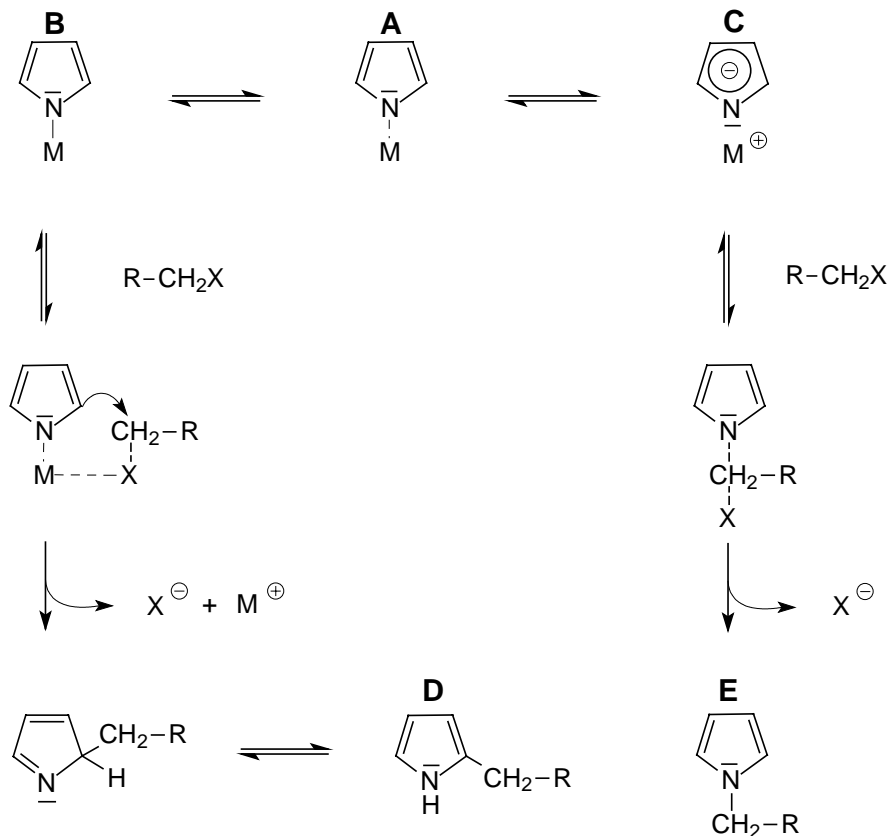


Abb. 3.12: Di- und Triethylpyrrole aus der Alkylierung von Verbindung **1** und **6** (in % der Produkte).

### 3.4 Diskussion der Alkylierungsversuche

Die Monoalkylierung von Rubidiumpyrrolid (**4**) und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**) führt ausschließlich zur N-Alkylierung, wobei die Ausbeute aus der Reaktion von Verbindung **9** mit Ethylbromid etwas geringer ist. Die Monoalkylierung von Lithiumpyrrolid (**1**) liefert überwiegend C-alkylierte Produkte (57 %) und im geringen Maße N-Ethylpyrrol (20 %). Aus der Monoalkylierung von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**) ergibt sich mit 34 % (N-Ethylpyrrol) und 41 % (C-Ethylpyrrol) ein leichter Überschuss an monoalkylierten C-Ethylpyrrolen. Die beobachtete Ausschließlichkeit der N-Alkylierung der Verbindungen **4** und **9** in THF, im Gegensatz zum Auftreten der C-Alkylierung für die Lithiumpyrrolide (**1** und **6**) und die Kalium- und Natriumpyrrolide<sup>[51,50]</sup>, selbst in stark solvatisierenden Lösemitteln wie z.B. Dimethylsulfoxid (DMSO), kann für synthetische Anwendungen von Interesse sein und weist auf einen bedeutenden Reaktivitätsunterschied zwischen diesen Alkalimetallpyrroliden hin. In der Literatur wird ein Mechanismus beschrieben, der diese experimentellen Ergebnisse zur C- bzw. N-Substitution des Pyrrols vereinfacht durch die Vorstellung eines assoziierten ( $\sigma$ -N-gebundenen) oder dissoziierten Ionen-Paares deutet

(Abb. 3.13)<sup>[50]</sup>. Die Reaktion des assoziierten Metallpyrrolid-Komplexes **B** führt hauptsächlich zu 2-substituierten Produkten **D**, die des dissoziierten Komplexes **C** zu 1-substituierten Produkten **E**. Durch die Assoziation des Metallkations (M) an dem elektronegativen Stickstoffatom des Pyrrolid-Anions wird das Metallpyrrolid **B** gebildet, welches mit Alkylhalogeniden zu 2- (und 3-) substituierten Produkten reagiert (Abb. 3.13). Dabei wird eine Komplexierung des nucleophilen Halogens an das Metall-Kation angenommen, welche zur Polarisierung der Halogenkohlenstoffbindung führt. Die durch die Substituenten (R) mitbestimmte Elektrophilie des positiv polarisierten Alkylhalogenid-Kohlenstoffatoms ermöglicht dann den Angriff der nucleophilen Pyrrolidkohlenstoffatome mittels der  $\pi$ -Orbitale. Das primäre Alkylierungsprodukt geht unter Protonenwanderung in das rearomatisierte 2-Alkylpyrrol über (**D**). Das durch Dissoziation des Metallpyrrolids gebildete freie Pyrrolid-Anion (**C**) reagiert mit Alkylhalogeniden unter Beteiligung des freien Elektronenpaares am elektronegativen Stickstoffatom zum 1-Alkylpyrrol (**E**). Mit zunehmendem Solvationsvermögen des Mediums und mit abnehmender Koordinationsfähigkeit des Metall-Ions wird somit eine Alkylierung am Pyrrolstickstoffatom bevorzugt.



**Abb. 3.13:** Reaktionsmechanismus der N- und C-Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide (X: Halogen, R: Rest).

Bei genaueren Untersuchungen der Monoalkylierungsprodukte der Alkalimetallmetallpyrrolide (Metall: Li, Na, K) wurden stets Gemische der N-Alkyl- und C-Alkylpyrrole beobachtet. Die größte C/N-Selektivität ( $C/N = (c_{2\text{-EtPyrrrol}} + c_{3\text{-EtPyrrrol}})/c_{1\text{-EtPyrrrol}}$ ) der Alkylierung wurde für Pyrrolylmagnesiumhalogenide (300-100) berichtet<sup>[87,88]</sup>. Innerhalb der Alkalimetallpyrrolide kommt es vom Lithium- über Natrium- zum Kaliumpyrrolid zur Umkehrung der C- in eine N-Selektivität der Alkylierung (Alkylierung mit Allylbromid in THF)<sup>[50,51]</sup>. Im Einklang zu dieser Tendenz der Abnahme an C/N-Selektivität mit steigender Ordnungszahl und sinkender Assoziationsfähigkeit des Alkalimetall-Kations wurde das N-Ethylpyrrol als einziges auf die Reaktion der Rubidiumpyrrolide mit Ethylbromid zurückzuführendes Produkt identifiziert. Aus diesen Ergebnissen lässt sich eine mögliche Tendenz für die Alkylierung von Alkalimetallpyrrolide aufführen, bei denen die Alkalimetallpyrrolide in Abhängigkeit von ihrer Assoziationsstärke zu C- oder N-alkylierten Produkten führen (Abb. 3.14).

### Assoziationsstärke

C-Subst.

N-Subst.

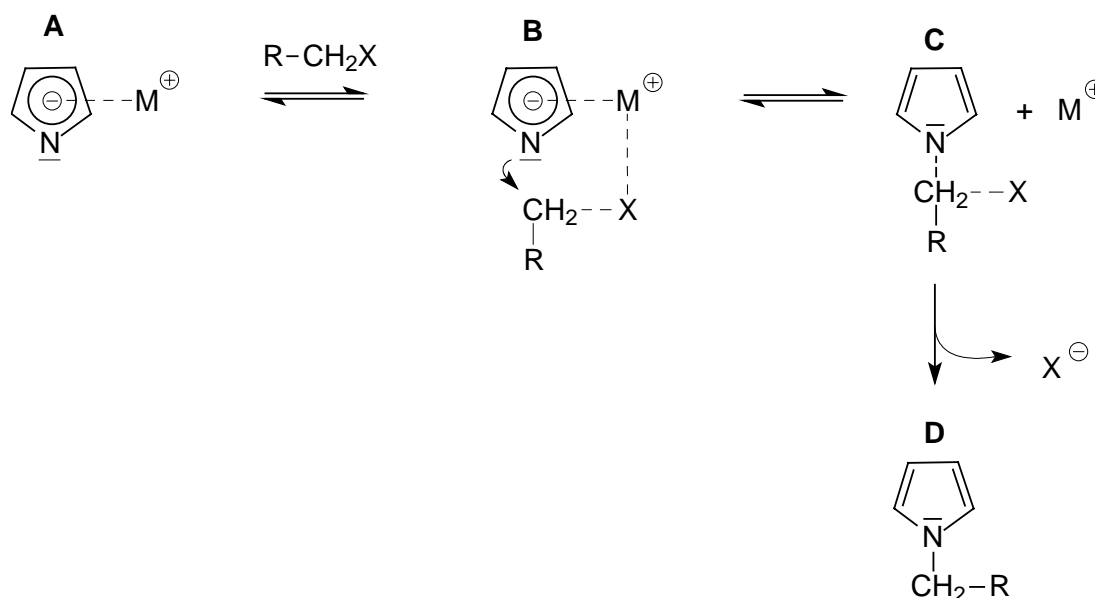


**Abb. 3.14:** Alkylierungstendenz der Alkalimetallpyrrolide.

Das C/N-Alkylierungsverhältnis wird von der Art des Alkalimetallkations, vom Lösemittel und darüberhinaus vom Charakter des Elektrophils maßgeblich beeinflusst. Dabei scheinen sowohl die Abgangsgruppe und die Fähigkeit der weiteren Substituenten eine positive Partialladung am elektrophilen Kohlenstoff zu stabilisieren, als auch sterische Effekte eine bedeutende Rolle zu spielen.

Während die Röntgenstrukturanalyse der Kronenetherkomplexe C-alkylierbarer Alkalimetallpyrrolide (Lithiumpyrrolid(12-Krone-4), Natriumpyrrolid(15-Krone-5) und Kaliumpyrrolid(18-Krone-6)) das Vorliegen einer  $\eta^1$ -gebundenen Geometrie für diese  $\sigma$ -Komplexe zeigt, besitzt der ausschließlich N-alkylierende Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6)-Komplex eine  $\eta^3$ -artige Koordinationweise ( $\pi$ -Komplex). Im  $\pi$ -gebunden Komplex steht somit das freie Elektronenpaar am Pyrrolidstickstoffatom für eine N-Alkylierungsreaktion zur Verfügung. Damit muss das Modell des dissoziierten Ionenpaares (Abb. 3.13) nicht

zwangsläufig eine völlige Separation der beiden Ionen bedeuten, sondern es ist auch eine ähnliche Koordinationsweise zwischen dem Rubidium-Kation und Pyrrolid-Anion für Verbindung **4** und **9** in Lösung denkbar, wie sie im Festkörper für den Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6)-Komplex (**9**) gefunden wurde. Somit lässt sich ein alternativer Reaktionsmechanismus formulieren, bei dem es nicht zu einer Separation zwischen Alkalimetall-Kation und Pyrrolid-Anion kommt (Abb. 3.15). Das  $\pi$ -gebundene Metall-Kation (**A**) könnte das nucleophile Halogen des Alkylhalogenids komplexieren (**B**), was zur Polarisierung der Halogenkohlenstoffbindung führt. Dem somit positiv polarisierten Alkylhalogenid-Kohlenstoffatom wird so ein elektrophiler Angriff auf das freie Elektronenpaar des Pyrrolid-Stickstoffatoms ermöglicht, woraus das N-Alkylpyrrol hervorgeht (**D**).



**Abb. 3.15:** Möglicher Reaktionsmechanismus der N-Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide (X: Halogen, R: Rest).

Das Auftreten von C-Ethylpyrrol als Hauptprodukt der Alkylierung von Verbindung **1** und **6** weist auf die Existenz N-assoziierter Lithiumpyrrolid-Komplexe in THF-Lösung hin. Bei der für den Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)-Komplex röntgenographisch beobachteten  $\eta^1$ -artigen Koordination koordiniert das Lithium-Kation über das freie Elektronenpaar am Pyrrolidstickstoffatom. Im assoziierten Komplex steht das freie Elektronenpaar am N-Atom des Pyrrolid-Anions somit für eine N-Alkylierungsreaktion nicht mehr zur Verfügung. Das Auftreten der N-Alkylierung der Verbindung **1** und **6** zum 1-Ethylpyrrol als ein weiteres Produkt könnte auf das Vorliegen freier Pyrrolid-Anionen in THF-Lösung hindeuten. Die N-Alkylierung der Lithiumpyrrolide kann auf die Dissoziation in Lösemittel- oder Kronenether-

komplexierte Lithium-Kationen und freie Pyrrolid-Anionen zurückgeführt werden. Da die N-Alkylierung auch in nicht solvatisierenden unpolaren Lösemitteln<sup>[50]</sup> und bei der Umsetzung der vergleichsweise kovalent gebundenen Pyrrolylmagnesiumhalogenide<sup>[87]</sup> beobachtet wird, stellt sich die Frage, ob hierfür ausschließlich die im Gleichgewicht durch Dissoziation vorliegenden freien Pyrrolidanionen verantwortlich gemacht werden können. Für  $\eta^1$ -koordinierte Strukturen wie Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**) ist ein alternativer N-Alkylierungsmechanismus mit dem assoziierten Komplex denkbar. Das Lithium-Kation bindet über das freie Elektronenpaar am Pyrrolidstickstoffatom. Im assoziierten Komplex steht das freie Elektronenpaar am Pyrrolidstickstoffatom für eine N-Alkylierungsreaktion daher nicht mehr zur Verfügung. Analog zu der C-Alkylierung könnte der elektrophile Kohlenstoff des Alkylhalogenids jedoch an dem  $p_z$ -Orbital des Pyrrolidstickstoffatoms unter Bildung von 1-Ethylpyrrol angreifen.

Für den Einfluss des Kronenethers auf die Alkylierungsreaktionen der Verbindungen **4** und **9** lässt sich, bis auf die geringere Ausbeute an N-Ethylpyrrol für die Reaktion des Kronenetheradduktes von Rubidiumpyrrolid (**9**) mit Ethylbromid, keine Veränderung feststellen. Die Alkylierung von Lithiumpyrrolid (**1**) und dem basenstabilisierten Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)-Komplex (**6**) in THF ergibt unabhängig von der Komplexierung durch den Kronenether identische Alkylierungsprodukte, die aber eine unterschiedliche prozentuale Zusammensetzung aufweisen. Während die Monoalkylierung von Lithiumpyrrolid das 2-Ethylpyrrol (50 %) in deutlichem Überschuss ergibt, liefert der Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)-Komplex 2-Ethylpyrrol (35 %) und 1-Ethylpyrrol (34 %) in nahezu gleichem Konzentrationsverhältnis. Der Verlust an Selektivität für die C-Alkylierung im Kronenetheraddukt von Lithiumpyrrolid (**6**) ist der gravierendste Unterschied in der Reaktivität der beiden Lithiumpyrrolide. Die C/N-Selektivität für die Monoalkylierung der Lithiumpyrrolide ( $C/N = (c_{2\text{-EtPyrrol}} + c_{3\text{-EtPyrrol}})/c_{1\text{-EtPyrrol}}$ ) beträgt  $C/N_{\text{Lithiumpyrrolid}} = 2.8$  bzw.  $C/N_{\text{Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)}} = 1.2$ . Durch die Komplexierung des Kronenethers wird die C/N-Selektivität der Monoalkylierung um das 2.4-fache verringert. Die geringere C/N-Selektivität des Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)-Komplexes kann einerseits als das Ergebnis verstärkter N-Alkylierung gedeutet werden. Eine erhöhte Reaktivität für die N-Alkylierung kann im Einklang zum beschriebenen Reaktionsmechanismus als Ausdruck erhöhter Dissoziation in freie Pyrrolid-Anionen und Kronenether-komplexierte Lithium-Kationen interpretiert werden. Auf der anderen Seite kann die Abnahme der C/N-Selektivität auch das Ergebnis einer verminderten Reaktivität des basenstabilisierten Komplexes für die C-Alkylierung darstellen. Eine Unterscheidung zwischen verstärkter N-Alkylierung oder verminderteter C-Alkylierung

als Grund für die verminderte C/N-Selektivität im Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) ist anhand der experimentell gewonnenen Daten nicht möglich.

Die Monoalkylierung von Lithiumpyrrolid (**1**) mit Ethylbromid zeigt eine den Propyl- und Allyltosylaten vergleichbare Selektivität für die C-Alkylierung (Tab.3.3).

Tab. 3.3: C/N-Selektivität der Lithiumpyrrolide in THF in Abhängigkeit zum Elektrophil.

Alkalimetallpyrrolid	Elektrophil	C/N-Selektivität
Lithiumpyrrolid <sup>[51]</sup>	Allyltosylat	3.2
Lithiumpyrrolid <sup>[51]</sup>	Propyltosylat	3.0
Lithiumpyrrolid <sup>[50]</sup>	Benzylchlorid	4.2
Lithiumpyrrolid	Ethylbromid	2.8
Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)	Ethylbromid	1.2

Die Untersuchungen der C-Alkylierungsprodukte der Metallpyrrolide (Metall: Mg, Li, Na, K) ergaben stets ein Gemisch der 2-Alkyl- und 3-Alkylpyrrole. In nahezu allen Fällen zeigt die C-Alkylierung eine Selektivität für die C<sub>α</sub>-Alkylierung. Für die Pyrrolylmagnesiumhalogenide ist die C<sub>α</sub>/C<sub>β</sub>-Selektivität ( $C_{\alpha}/C_{\beta} = c_{2\text{-EtPyrrol}}/c_{3\text{-EtPyrrol}} = 1.5\text{-}3$ )<sup>[52,88]</sup> deutlich geringer ausgeprägt als für die Alkalimetallpyrrolide ( $C_{\alpha}/C_{\beta} = 3\text{-}20$ )<sup>[51]</sup>. Die C<sub>α</sub>/C<sub>β</sub>-Selektivität für die Monoalkylierung der Lithiumpyrrolide **1** und **6** ( $C_{\alpha}/C_{\beta} = c_{2\text{-EtPyrrol}}/c_{3\text{-EtPyrrol}}$ ) beträgt  $C_{\alpha}/C_{\beta(\text{Lithiumpyrrolid})} = 7.4$  bzw.  $C_{\alpha}/C_{\beta(\text{Lithiumpyrrolid}(12\text{-Krone-}4))} = 6.4$ , es wird also eine den Allylhalogeniden und -tosylaten vergleichbare Selektivität für die C<sub>α</sub>-Alkylierung beobachtet (Tab. 3.4). Durch die Komplexierung mit dem Kronenether in Verbindung **6** wird die C<sub>α</sub>/C<sub>β</sub>-Selektivität der Monoalkylierung um das 1.2-fache verringert. Bei den Alkalimetallpyrroliden scheint das C<sub>α</sub>/C<sub>β</sub>-Alkylierungsverhältnis von der Art des Alkalimetall-Kations, der Abgangsgruppe und Substitution des Elektrophils bestimmt zu werden, wobei neben den Reaktivitäten auch sterische Effekte eine Rolle spielen.

Tab. 3.4:  $C_\alpha/C_\beta$ -Selektivität der Lithiumpyrrolide in THF in Abhängigkeit zum Elektrophil.

Alkalimetallpyrrolid	Elektrophil	$C_\alpha/C_\beta$ -Selektivität
Lithiumpyrrolid <sup>[51]</sup>	Allylbromid	10.0
Lithiumpyrrolid <sup>[51]</sup>	Allyltosylat	3.5
Lithiumpyrrolid <sup>[51]</sup>	Propyltosylat	14.0
Lithiumpyrrolid	Ethylbromid	7.4
Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)	Ethylbromid	6.4

## 4 Synthese und Struktur eines Salzes mit einem „nackten“ Pyrrolid-Anion

### 4.1 Einleitung

MO-Rechnungen ermöglichen es die Bindungslängen und Winkel für ein „nacktes“ Pyrrolid-Anion zu bestimmen, daher ist es von großem Interesse, die aus Modellberechnungen erhaltenen Daten mit den experimentell bestimmten Werten zu vergleichen.

Da es in Festkörpern oder Flüssigkeiten, aufgrund der nach außen vorhandenen Elektronenneutralität eines Systems, immer zu Wechselwirkungen zwischen den Anionen und Kationen kommt, lassen sich „nackte“ Ionen nur unter speziellen Bedingungen in der Gasphase erzeugen und untersuchen. Dieses ist z. B. in Massen- oder ICR-Spektrometern möglich<sup>[89]</sup>.

Eine Möglichkeit ein chemisches System zu manipulieren, um annähernd den idealisierten Zustand eines nackten Ions zu erreichen, ergibt sich aus dem Coulombschen Gesetz<sup>[90]</sup>:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z_K e z_A e}{r^2}$$

Die Bedeutung von  $Z_K$  und  $Z_A$  ist die Ladungszahl des Kations bzw. Anions,  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante und  $r$  der Abstand der Ionen. Demnach ist die Anziehungskraft zwischen den Anionen und Kationen direkt proportional dem Produkt der Ionenladungen und umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes  $r$  der Ionen. Die Wechselwirkungen eines Kations mit einem Anion sind also umso schwächer, je größer das Kation und je geringer seine Ladung ist. Eine ideale Synthesestrategie eines „nackten“ Ionen-Paares wäre nach dem Coulombschen Gesetz erfüllt, wenn beide Ionen einen großen Durchmesser aufweisen und eine geringe Ladung tragen. So wurde 1994 das Salz Tris(dimethylamino)sulfonium-pyrrolid ( $[\text{TAS}]^+[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}]^-$ ) synthetisiert, deren Strukturuntersuchung ein „nacktes“ Pyrrolid-Anion ergab<sup>[44]</sup>. Exakte Bindungslängen konnten aber für das Pyrrolid-Anion nicht angegeben werden, da das Auftreten einer statistischen CH/N-Verteilung zu gleichen Bindungslängen im Ring führte. Daher wurde nach einer weiteren Synthesestrategie gesucht, die es ermöglicht, ein nichtkoordinierendes Kation zu erzeugen.



#### 4.2 Synthesestrategie eines Salzes mit einem „nackten“ Pyrrolid-Anion

Zur Synthese eines „nackten“ Pyrrolid-Anions (eines Salzes mit einem Pyrrolid-Anion, das an kein Metallzentrum koordiniert ist) wurde versucht ein Alkalimetall-Kation, in diesem Fall das Rubidium-Kation, durch mehrere sterisch anspruchsvolle Solvensmoleküle vom Anion zu separieren. Hierfür wurde Rubidiumpyrrolid in THF gelöst und in der Siedehitze im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 mit 18-Krone-6 umgesetzt. Die anschließende Umkristallisation aus heißem DME führte zu der bekannten Verbindung Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**). Möglicherweise ist die 18-Krone-6 zu groß, um zweifach das Rubidium-Kation zu koordinieren. Daher wurde in gleicher Weise Rubidiumpyrrolid mit der kleineren 15-Krone-5 im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 und 1:4 umgesetzt. Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf  $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte für beide Ansätze eine Substanz der Zusammensetzung  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{N})$  (**12**) in kristalliner Form erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung ergab ein „nacktes“ Pyrrolid-Anion, welches wie im Tris(dimethylamino)sulfonium-pyrrolid ( $[\text{TAS}]^+[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}]^-$ ) eine statistische CH/N-Verteilung aufwies. Es konnten also keine Winkel und Bindungslängen des Pyrrolid-Anions bestimmt werden. Um die Fehlordnung des Pyrrolid-Anions zu verhindern, sollte mit Hilfe einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Pyrrolid-Anion und einem Pyrrol das Anion fixiert werden. Dies gelang durch die Umsetzung von  $\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2$  in THF mit Pyrrol im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 und der anschließenden Reaktion mit einem auf das  $\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2$  bezogenen zweifachen Überschuss an 15-Krone-5. Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf  $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte eine Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2][\text{H}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2]$  (**13**) in kristalliner Form erhalten werden. Das Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) (**13**) wies in der Struktur erstmals eine nichtkoordinierende Pyrrolid-Einheit auf, deren Pyrrolid-Anion nicht fehlgeordnet und an kein Metallzentrum koordiniert ist.

#### 4.3 Eigenschaften von Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) (**12**) und Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) (**13**)

Die erhaltenen farblosen Verbindungen **12** und **13** sind sowohl in fester Form als auch in Lösung sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Lichteinfall scheint keine Veränderung hervorzurufen. Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) (**12**) weist einen Schmelzpunkt von  $129\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf, während sich Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) (**13**) ab  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  zersetzt. Der Komplex **13** ist in DME und THF gut, die Verbindung **12** nur mäßig löslich. Die

Zusammensetzung beider Verbindungen wird durch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt (siehe Experimenteller Teil).

In den in Nujol aufgenommenen IR-Spektren werden ein bis zwei schwächere Absorptionsbanden zwischen 3063-3045  $\text{cm}^{-1}$  (aromatischen C–H-Valenzschwingungen) und zwei starke Banden zwischen 732-661  $\text{cm}^{-1}$  (C–H-Deformationsschwingungen; out of plane) beobachtet. Die C–O-Valenzschwingungen der Kronenether finden sich als starke Banden zwischen 1120-1092  $\text{cm}^{-1}$  wieder. Für das Pyrrol in Verbindung **13** war keine N–H-Bande im IR-Spektrum sichtbar.

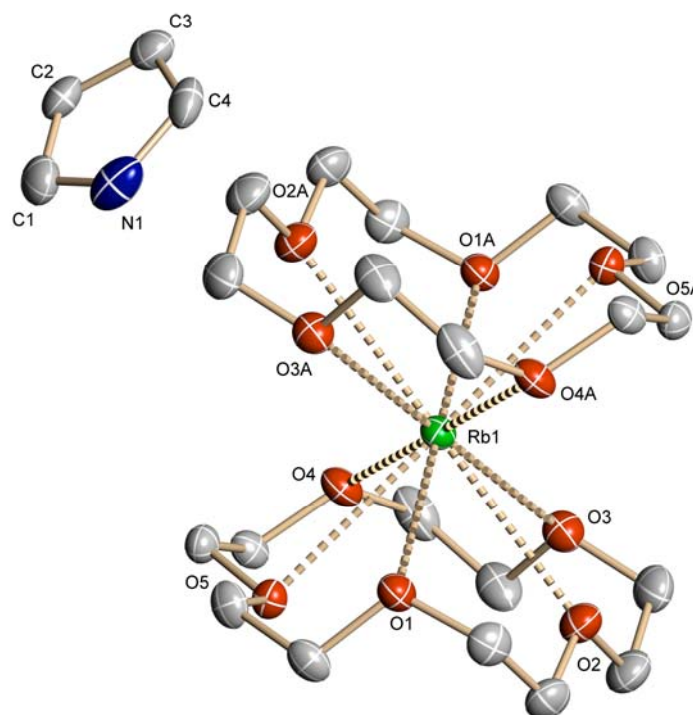
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Protonen-Resonanzen der Stickstoff-Liganden als Triplets und die der Kronenether als Singulets. Die Signale für die H2-, H5-Atome liegen bei 6.67 (**12**) und 6.70 ppm (**13**), während die Resonanzlagen für die H3-, H4-Atome bei 5.85 (**12**) und 5.89 ppm (**13**) liegen (Tab. 4.1). Die Resonanzen der Protonen des neutralen Pyrrols erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Triplett bei 6.65 (H2, 5) bzw. 6.04 ppm (H3, 4). Für die H3-, H4-Atome findet man für beide Komplexe gegenüber dem neutralen Pyrrol eine Hochfeldverschiebung der Protonen-Resonanzen und für die H2-, H5-Atome ergibt sich für die Verbindungen **12** und **13** eine Tieffeldverschiebung. Des Weiteren konnte für Verbindung **13** ein N–H-Resonanzsignal bei 12.35 ppm gefunden werden. Aufgrund des schnellen Protonenaustausches zwischen dem Pyrrol und Pyrrolid-Anion der Verbindung **13** erhält man im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein gemitteltes Resonanzsignal, so dass sich das Pyrrol vom Pyrrolid-Anion nicht unterscheiden lässt.

Tab. 4.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten [ppm] für Pyrrol und die Komplexe **12** und **13** (400 MHz Pyrrol u. **13**; 200 MHz **12**, THF- $d_8$ ).

Zuordnung	Pyrrol	Verbindung <b>12</b>	Verbindung <b>13</b>
NH	-		12.35 (1H)
H2, 5	6.65 (2H)	6.67 (2H)	6.70 (4H)
H3, 4	6.04 (2H)	5.85 (2H)	5.89 (4H)
15-Krone-5	-	3.56 (40H)	3.53 (40H)

#### 4.4 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) (**12**) und Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) (**13**)

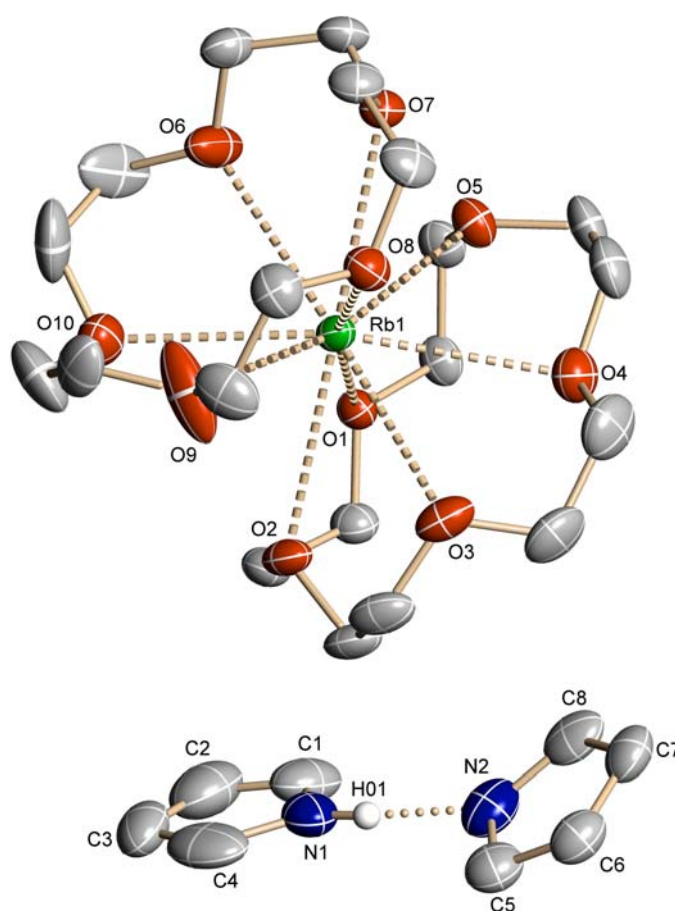
Die Strukturbestimmungen der farblosen Kristalle beider Verbindungen ergibt für Verbindung **12** (Abb. 4.1) eine trikline Einheitszelle der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und für Verbindung **13** (Abb. 4.2) eine monokline Einheitszelle der Raumgruppe  $P2_1/c$ .



**Abb. 4.1:** Struktur von Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) (**12**). Die Wasserstoffatome und die Fehlordnung des Pyrrolid-Anions sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: Rb1–O1 297.6(1), Rb1–O2 307.8(1), Rb1–O3 293.0(1), Rb1–O4 289.7(1), Rb1–O5 303.9(1), Rb1–O<sub>5</sub>-Ebene 177.9(4).

Beide Verbindungen weisen ein einkerniges Kation der Koordinationszahl zehn auf, da das Rubidium-Kation oberhalb und unterhalb seiner äquatorialen Ebene von zwei 15-Krone-5-Liganden über die Sauerstoffatome jeweils  $\eta^5$ -artig komplexiert wird. Drei der zwanzig C-Atome des Kronenether-Liganden in Verbindung **13** sind fehlgeordnet. Die Rb–O-Abstände reichen von 287.6(2)–310.4(2) pm. Der Abstand der besten Ebene aller fünf Sauerstoffatome des Kronenethers zum Rubidium-Kation (Rb–O<sub>5</sub>-Ebene-Abstand) beträgt gemittelt 177.9 pm (**12**) bzw. 175.6 pm (**13**), womit annähernd gleiche Abstände gefunden werden. In den Komplexen **12** und **13** stehen die beiden 15-Krone-5-Liganden parallel zueinander und schließen das Rubidium-Kation ein, so dass in Komplex **12** ein „nacktes“ Pyrrolid-Anion und in Verbindung **13** eine nicht koordinierende Einheit aus einem Pyrrolid-Anion und einem Pyrrol-Molekül als Gegenion (Hydrogendipyrrolid-Anion) vorliegt. Der Komplex **13** stellt das erste literaturbekannte Beispiel einer Verbindung mit einer nicht koordinierenden

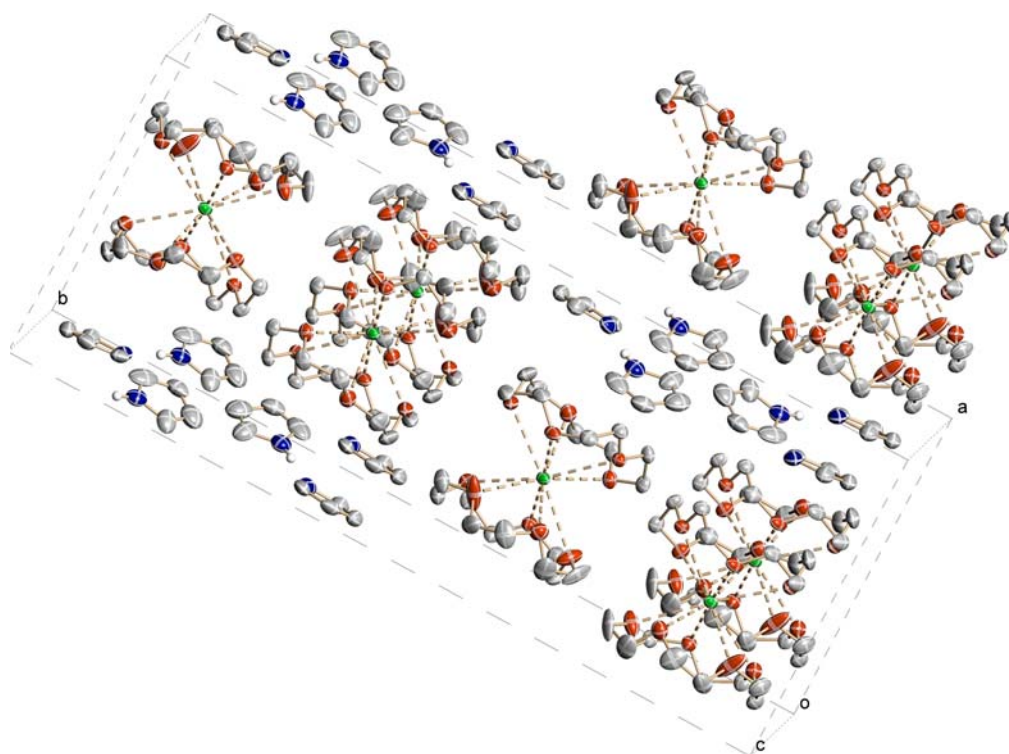
Pyrrolid-Einheit, deren Pyrrolid-Anion nicht fehlgeordnet und an kein Metallzentrum koordiniert ist, dar. Im Rubidium-Komplex **12** ist das Pyrrolid-Anion über zwei Lagen fehlgeordnet, es werden keine Bindungslängen und -winkel für das Pyrrolid-Anion diskutiert, da die Bindungsparameter durch eine Fehlordnung in aller Regel deutlich verfälscht werden. Die beiden planaren Fünfringe der Verbindung **13** sind über eine Wasserstoffbrückenbindung, die eine statistische CH/N-Verteilung des Pyrrolid-Anions verhindert, miteinander verbunden. Ihre besten Ebenen stehen in einem Winkel von  $29.6^\circ$  zueinander, wobei die Wasserstoffbrückenbindung einen Abstand von 182.0 pm (N2–H01) aufweist.



**Abb. 4.2:** Struktur von Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) (**13**). Die Wasserstoffatome und die Fehlordnung des Kronenether-Liganden sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: Rb1–O1 300.3(2), Rb1–O2 295.6(2), Rb1–O3 297.5(2), Rb1–O4 304.2(2), Rb1–O5 294.0(2), Rb1–O6 298.8(2), Rb2–O7 299.9(2), Rb2–O8 310.4(2), Rb2–O9 287.6(2), Rb2–O10 297.5(2), Rb1–O<sub>5</sub>-EbeneI 179.5(1), Rb1–O<sub>5</sub>-EbeneII 171.7(1), N2–H01 182.0.

Um das neutrale Pyrrol-Molekül vom Pyrrolid-Anion zu unterscheiden, wurden den jeweiligen N-Atomen ein Wasserstoffatom zugeordnet. Aufgrund des besseren Temperaturfaktors für das H-Atom am N1 konnte das Pyrrol-Molekül vom Pyrrolid-Anion eindeutig unterschieden werden. Erwähnt sei, dass dennoch eine leichte Fehlordnung des

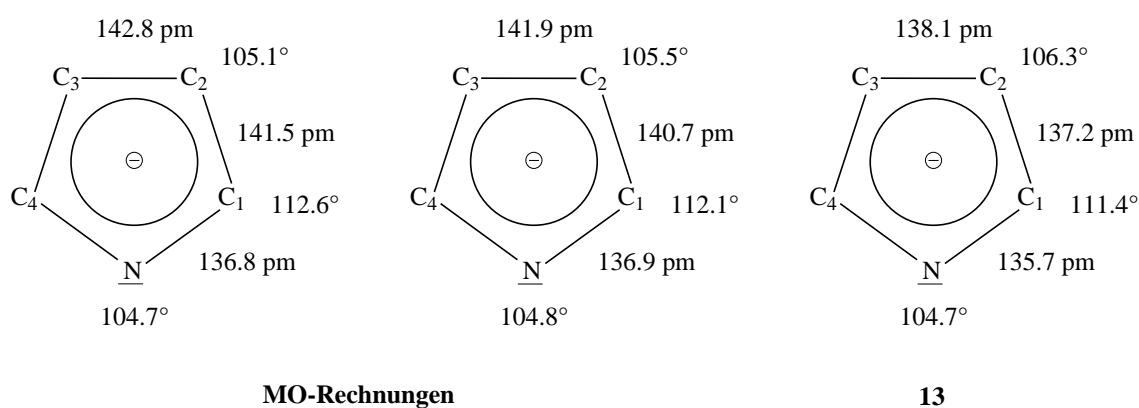
Wasserstoffatoms nicht völlig auszuschließen ist. Die Elementarzelle der Verbindung **13** enthält vier Formeleinheiten, wobei die Anordnung der Kationen und Anionen entlang der kristallographischen a-Achse eine Schichtstruktur der Folge ABAB bilden (Abb. 4.3). Entlang der b-Achse sind diese Schichten versetzt. Wie in der Zellzeichnung zu sehen ist, besteht keine Wechselwirkung zwischen dem Hydrogendipyrrolid-Anion und einem Kation, so dass man für das Pyrrolid-Anion von einem „nackten“ also nicht koordinierenden Pyrrolid-Anion ausgehen kann.



**Abb. 4.3:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Verbindung **13**.

Im Folgenden werden daher die Bindungslängen und -winkel des Pyrrolid-Anions aus dem Hydrogendipyrrolid-Anion der Verbindung **13** mit MO-Rechnungen für ein „nacktes“ Pyrrolid-Anionen verglichen. Berechnungen auf dem DFT-Niveau (BP/SVP) und MP2-Rechnungen (MP2/6-311+G<sup>(2d,p)</sup>) für das Pyrrolid-Anion, liefern eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Bindungsparametern (Abb. 4.4). Für alle in Abbildung 4.4 dargestellten Pyrrolid-Anionen findet man für die Bindungslängen gleiche Tendenzen. Die größte Bindungslänge liegt zwischen dem C2- und C3-Atom, wobei in Komplex **13** mit 138.1 pm ein etwas kleinerer Abstand als in den Modellrechnungen (142.8 und 141.9 pm) gefunden wird. Die MO-Rechnungen postulieren für die N–C1-Bindung mit

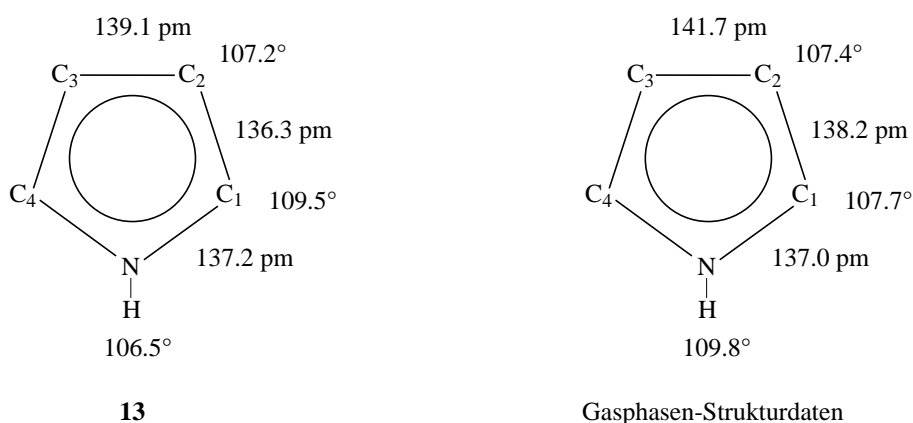
136.8 und 136.9 pm den kürzesten Bindungsabstand im Molekül, die Bindungslänge im gemessenen Pyrrolid-Anion weicht mit 135.7 pm nur leicht von diesem Wert ab. Eine ähnlich gute Übereinstimmung findet sich für die Winkel im Pyrrolid-Anion. Aufgrund des größeren Raumbedarfs des „freien Elektronenpaares“ am N-Atom im Vergleich zur Elektronenwolke der N–H-Bindung (VSEPR-Modell), ergibt sich für das Pyrrolid-Anion der Verbindung **13** mit  $104.7^\circ$  der kleinste Winkel, was durch die beiden MO-Rechnungen ( $104.7$  und  $104.8^\circ$ ) sehr gut bestätigt wird. Der größte Winkel der berechneten und gemessenen Pyrrolid-Anionen liegt mit  $112.4^\circ$  (gemittelt über beide MO-Rechnungen) und  $111.4^\circ$  (**13**) am C1-Atom. Es zeigt sich also, dass die theoretischen Berechnungen einen sehr guten Eindruck von den Bindungsverhältnissen im Pyrrolid-Anion liefern und es nur geringe Abweichungen zwischen den gemessen und aus den MO-Rechnungen erhaltenen Bindungsparametern gibt. Man beachte, dass die röntgenographisch bestimmten C–C- und N–C-Bindungslängen im Pyrrolid-Anion systematisch 1-2 pm kürzer ausfallen können. Der Grund hierfür liegt zum einem darin, dass die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Abstände hinsichtlich der auftretenden Librationseffekte<sup>[91]</sup> nicht korrigiert sind und zum anderen werden keine Kern-Kern-Abstände, sondern die Abstände zwischen Zentren mit höchster Elektronendichte bestimmt. Beide Effekte führen dazu, dass etwas verkürzte C–C- und C–N-Abstände röntgenographisch bestimmt werden.



**Abb. 4.4:** Vergleich von Abständen und Winkeln für das Pyrrolid-Anion. Von links nach rechts: DFT-Rechnung (BP/SVP), MP2-Rechnung (MP2/6-311+G<sup>(2d,p)</sup>), Röntgenstrukturanalyse von **13**.

Aufgrund des größeren Raumbedarfs des „freien Elektronenpaares“ am N-Atom des Pyrrolid-Anions im Vergleich zur Elektronenwolke der N–H-Bindung des Pyrrols (VSEPR-Modell) müssten sich die Winkel und Abstände eines neutralen Pyrrol-Moleküls gegenüber einem „nackten“ Pyrrolid-Anion unterscheiden. Zum Vergleich zwischen einem neutralen Pyrrol

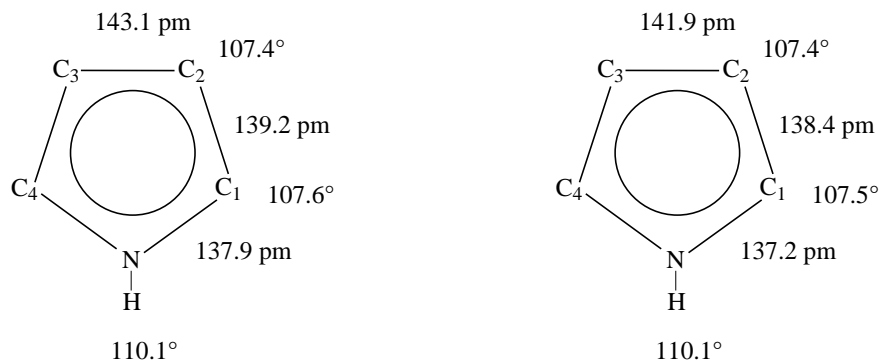
und dem „nackten“ Pyrrolid-Anion wird das neutrale Pyrrol-Molekül aus Verbindung **13** und eine Strukturbestimmung aus der Literatur herangezogen (Abb. 4.5). In der Literatur werden drei Strukturbestimmungen durch Elektronenbeugung<sup>[92,93,94]</sup> und drei durch Mikrowellenspektroskopie<sup>[95,96,97]</sup> beschrieben. Verwendet wird die Strukturbeschreibung von *L. Nygaard*, die sich aus einem Mikrowellenspektrum ergibt, da Isotopenvariationen von <sup>13</sup>C- und <sup>14</sup>N-Atomen zu einer exakten Auswertung führen<sup>[95]</sup>. Die Abstände und Winkel im neutralen Pyrrol aus der Mikrowellenspektroskopie und der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **13** (Abb. 4.5) weichen wie erwartet von den Werten des „nackten“ Pyrrolid-Anions (Abb. 4.4, Verbindung **13**) ab. Der geringere Raumbedarf der Elektronenwolke der N–H-Bindung im neutralen Pyrrol gegenüber der des freien Elektronenpaares im Pyrrolid-Anion (VSEPR-Modell), führt im neutralen Pyrrol zu einem größeren Winkel am N-Atom. Die Winkel im Pyrrol liegen bei 109.8° (Mikrowellenspektroskopie) und 106.5° (**13**) während im Pyrrolid-Anion ein Wert von 104.7° (**13**) gefunden wurde. Entsprechend ergibt sich am C1-Atom im neutralen Pyrrol ein kleinerer Winkel (107.7°, 109.5° (**13**)) als im Pyrrolid-Anion (111.4°). Annähernd gleiche Werte finden sich für das neutrale Pyrrol aus der Mikrowellenspektroskopie (107.4°) und der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **13** (107.2°) für das C2-Atom, die damit etwas größer als im Pyrrolid-Anion (106.3°) sind. Für die Bindungsabstände ergeben sich ebenfalls Abweichungen, so sind z.B. die N–C1- und C2–C3-Abstände im neutralen Pyrrol mit gemittelten 137.1 pm und 140.4 pm größer als im Pyrrolid-Anion (N–C1:135.7 pm, C2–C3:138.1 pm).



**Abb. 4.5:** Vergleich von Abständen und Winkeln für das Pyrrol, Links: Strukturdaten des Pyrrols aus der Röntgenstrukturanalyse von **13**. Rechts: Gasphasen-Strukturdaten<sup>[95]</sup> aus der Mikrowellenspektroskopie.

Zur Überprüfung der Gasphasen-Strukturdaten des Pyrrols wurden Berechnungen auf dem DFT-Niveau (BP/SVP) und MP2-Rechnungen (MP2/6-311+G<sup>(2d,p)</sup>) durchgeführt (Abb. 4.6). Die gemessenen Strukturdaten aus der Röntgenstrukturanalyse und insbesondere die der

Mikrowellenspektroskopie liefern eine gute Übereinstimmung mit den aus MO-Rechnungen erhaltenen Daten, so dass die angegebenen Tendenzen für die Winkel und Abstände im Pyrrol durch die theoretischen Berechnungen bestätigt werden können.



#### MO-Rechnungen

**Abb. 4.6:** Aus MO-Rechnungen erhaltenen Abstände und Winkel für das Pyrrol. Von links nach rechts: DFT-Rechnung (BP/SVP), MP2-Rechnung (MP2/6-311+G<sup>(2d,p)</sup>).

Vergleicht man die Bindungslängen und -winkel der koordinierten Pyrrolid-Anionen aus den Komplexen **6**, **7**, **8** und **9** mit den Werten des Pyrrolid-Anions aus Verbindung **13**, so findet man annähernd gleiche Tendenzen (Tab. 4.2). Die Koordination der jeweiligen Pyrrolid-Anionen an ein Metall-Kation scheint, bis auf die leicht abweichenden Winkel des  $\pi$ -gebundenen Pyrrolid-Anions der Verbindung **9**, keinen großen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse im Pyrrolid-Anion zu haben.

*Tab. 4.2: Abstände [pm] und Winkel [°] des Pyrrolid-Anions aus DFT-Rechnung, MP2-Rechnung und von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**), Natriumpyrrolid(15-Krone-5) (**7**), Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (**8**), Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**) und Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) (**13**).*

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>13</b>	<b>DFT</b>	<b>MP2</b>
N-C1/N-C4	136.4	136.2	134.5	135.6	135.7	136.8	136.9
C1-C2/C4-C3	137.7	140.8	135.8	136.7	137.2	141.5	140.7
C2-C3	139.4	140.8	136.8	140.0	138.1	142.8	141.9
C4-N-C1	104.4	106.5	104.2	102.8	104.7	104.7	104.8
N-C1-C2/ N-C4-C3	111.7	110.7	111.8	113.3	111.4	112.6	112.1
C1-C2-C3/ C2-C3-C4	106.1	105.9	106.1	105.3	106.3	105.1	105.5

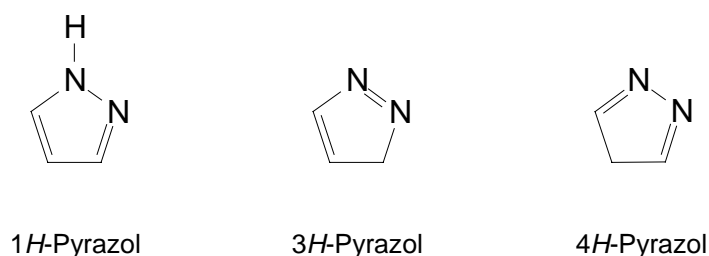


## 5 Synthese und Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrazolide

### 5.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird näher auf die Synthesen und Strukturuntersuchungen der Kronenether-Addukte der Alkalimetallpyrazolide eingegangen. Pyrazolide sind die Salze des schwach NH-aciden aromatischen Amins 1*H*-Pyrazol. Die NH-Acidität des 1*H*-Pyrazols ( $pK_A = 14.21$ )<sup>[57]</sup> ist etwas stärker als die des Pyrrols ( $pK_A = 17.51$ )<sup>[11]</sup>, was auf die elektronenziehende Wirkung des zweiten N-Atoms im Fünfring zurückzuführen ist.

1*H*-Pyrazol ist ein in hochreiner Form farbloser, durch Spuren von Verunreinigungen jedoch meist schwach gelblicher, Feststoff. Von Pyrazol gibt es drei isomere Strukturen (Abb. 5.1), von der nur das aromatische 1*H*-Pyrazol eingesetzt wurde<sup>[57]</sup>.



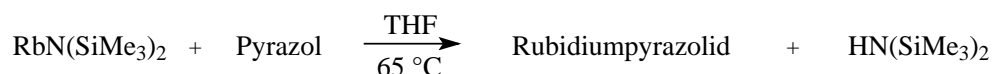
**Abb. 5.1:** Isomere des Pyrazols.

In der Natur kommen Pyrazol und seine Derivate nur sehr selten vor. Pyrazol wurde 1889 erstmals von *E. Buchner*<sup>[98]</sup> dargestellt. Abkömmlinge des Pyrazols finden in Arzneimitteln, Farbstoffen und in Pflanzenschutzmitteln ihre Verwendung, so wird zum Beispiel das Difenzoquant zur Bekämpfung von Flugschädlern in Weizen und Gerste eingesetzt<sup>[57]</sup>.

Die Strukturen von unsubstituierten Alkalimetallpyrazoliden sind unbekannt, bisher wurde nur über eine Struktur mit einem substituierten Alkalimetallpyrazolid berichtet. Das Kalium-3,5-(diphenyl)pyrazolid-(tetrahydrofuran) ist hexamer aufgebaut, wobei jedes Kalium-Kation  $\eta^2$ -artig an die Pyrazolid-Liganden koordiniert ist, zusätzlich weisen zwei Pyrazolid-Anionen eine verbrückende  $\eta^1$ -Wechselwirkung auf<sup>[32]</sup>. Bekannt sind auch Strukturuntersuchungen an einem Lithium-tris(pyrazolyl)borat-Komplex<sup>[99]</sup> und einem substituierten Magnesiumpyrazolid-Komplex<sup>[100]</sup>.

## 5.2 Synthese und Eigenschaften von Rubidiumpyrazolid

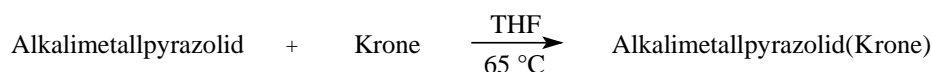
Zur Darstellung von Rubidiumpyrazolid (**16**) wurde Rubidiumhexamethyldisilazid in THF gelöst und im Verhältnis 1:1 mit Pyrazol umgesetzt, wobei die Verbindung **16** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 95 % gewonnen werden konnte. Die Pyrazolide der restlichen Alkalimetalle wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit in gängigen Lösemitteln nicht isoliert und charakterisiert:



Das luftempfindliche Rubidiumpyrazolid weist einen Schmelzpunkt von 248 °C auf und ist schlecht in THF, schwer in DME, Diethylether, Toluol und Hexan löslich, daher konnte nur ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Die Resonanzen der Protonen erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit 6.17 ppm (H4) und 7.46 ppm (H3, H5) jeweils als Singulets, sie sind damit gegenüber den Signalen des Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) mit 5.98 ppm (H4) und 7.42 ppm (H3, H5) leicht tieffeldverschoben. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird durch die Ergebnisse der Elementaranalyse gut bestätigt: C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Rb; C 23.4 (ber. 23.6); H 2.0 (ber. 2.0); N 18.3 (ber. 18.4) %.

## 5.3 Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrazolide

Eine Metallierung des Pyrazols zum Alkalimetallpyrazolid ist aufgrund der schwach sauren Eigenschaft des NH-Wasserstoffatoms (pK<sub>A</sub> = 14.21) gut möglich. Die Alkalimetall-Salze des Pyrazols wurden im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 in THF durch Metallierung von Pyrazol mit Butyllithium bzw. Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumhexamethyldisilazid hergestellt. Zur Darstellung der Basen-Addukte der Alkalimetallpyrazolide wurden diese in der Wärme in situ (mit Ausnahme des Rubidiumpyrazolids) mit einem geeigneten Kronenether-Liganden umgesetzt. Bei Lithiumpyrazolid kam 12-Krone-4, bei Natriumpyrazolid 15-Krone-5 und bei Kalium-, Rubidium- und Cäsiumpyrazolid 18-Krone-6 zum Einsatz:



Krone: 15-Krone-5 (Na), 18-Krone-6 (K, Rb)

Es konnte jeweils eine Substanz der Zusammensetzung  $[M(C_3H_3N_2)(Krone)]$  [ $M = Na$  (**14**),  $K$  (**15**),  $Rb$  (**17**)] in kristalliner Form erhalten werden. Die Lithium- und Cäsiumverbindungen ließen sich nur als schwer lösliche Stoffe isolieren (schlecht bzw. schwer löslich in THF, DME, Diethylether, Toluol und Hexan), daher waren NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht möglich.

### 5.3.1 Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrazolide

Die erhaltenen Komplexe **14**, **15** und **17** sind sowohl in fester Form, als auch in Lösung sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Lichteinfall scheint keine Veränderung hervorzurufen. Alle Verbindungen sind farblose Substanzen deren Schmelzpunkte bei 131 °C (Na-Komplex), 172 °C (K-Komplex) und 177 °C (Rb-Komplex) liegen.

Die IR-Spektren (Nujol) der Verbindungen zeigen die erwarteten Absorptionen des Pyrazolid-Anions. Für die aromatischen C–H-Valenzschwingungen werden ein bis zwei schwächere Absorptionsbanden oberhalb von 3000  $cm^{-1}$  (3056-3096  $cm^{-1}$ ) und für die C–H-Deformationsschwingungen (out of plane) mittelstarke Banden zwischen 733-738  $cm^{-1}$  beobachtet. Die C–O-Valenzschwingungen der Kronenether finden sich als starke Banden zwischen 1031-1108  $cm^{-1}$  wieder.

Die Komplexe sind in THF mäßig löslich, die Löslichkeit des Rubidiumkomplexes (**17**) war für die Aufnahme eines  $^{13}C$ -NMR-Spektrums zu gering.

Die Resonanzen der Kronenether-Liganden erscheinen im  $^1H$ -NMR-Spektrum als Singulett bei 3.55 (**14**), 3.60 (**15**) bzw. 3.75 ppm (**17**). Da die Protonen der freien 15-Krone-5 und 18-Krone-6 jeweils ein Singulett bei 3.57 bzw. 3.55 ppm aufweisen, wird also bei **14** eine leichte Hochfeldverschiebung und bei **15** und insbesondere bei **17** eine Tieffeldverschiebung beobachtet (Tab. 5.1). Etwas stärkere Verschiebungen ergeben sich für die Protonen-Resonanzen des Pyrazolid-Liganden in Verbindung **14**, **15** und **17**, die im Vergleich zum neutralen Pyrazol alle eine Hochfeldverschiebung aufweisen (Tab. 5.1).

Tab. 5.1:  $^1H$ -NMR-Daten [ppm] für Pyrazol und die Komplexe **14**, **15** und **17** (400 MHz Pyrazol; 200 MHz **14**, **15** und **17**, THF- $d_8$ ).

Zuordnung	Pyrazol	Na-Pyrazolid ( <b>14</b> )	K-Pyrazolid ( <b>15</b> )	Rb-Pyrazolid ( <b>17</b> )
H3, 5	7.50 (2H)	7.42 (2H)	7.32 (2H)	7.42 (2H)
H4	6.19 (1H)	5.92 (1H)	5.88 (1H)	5.98 (1H)
Krone	-	3.55 (20H)	3.60 (24H)	3.75 (24H)

Die chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die C-Atome des 15-Krone-5- und 18-Krone-6-Liganden liegen bei 70.72 (**14**) und 70.93 ppm (**15**), sie sind damit im Vergleich zur der freien 15-Krone-5 (70.66 ppm) und 18-Krone-6 (70.7 ppm) leicht hochfeldverschoben (Tab. 5.2). Die Resonanzen der C4-Atome im Pyrazolid-Anion liegen bei 100.75 (**14**) und 97.89 ppm (**17**), sie sind gegenüber dem Pyrazol mit 104.62 ppm stark hochfeldverschoben. Für das C3- und C5-Atom findet man, im Vergleich zum Pyrazol (133.95 ppm), für die Verbindung **14** (137.36 ppm) und **15** (135.13 ppm) eine starke Tieffeldverschiebung (Tab. 5.2).

Tab. 5.2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [ppm] für Pyrazol und die Komplexe **14** und **15** (100.6 MHz Pyrazol; 50.3 MHz **14** und **15**, THF- $d_8$ ).

Zuordnung	Pyrazol	Na-Pyrazolid ( <b>14</b> )	K-Pyrazolid ( <b>15</b> )
C3, 5	133.95	137.36	135.13
C4	104.62	100.75	97.89
Krone	-	70.72	70.93

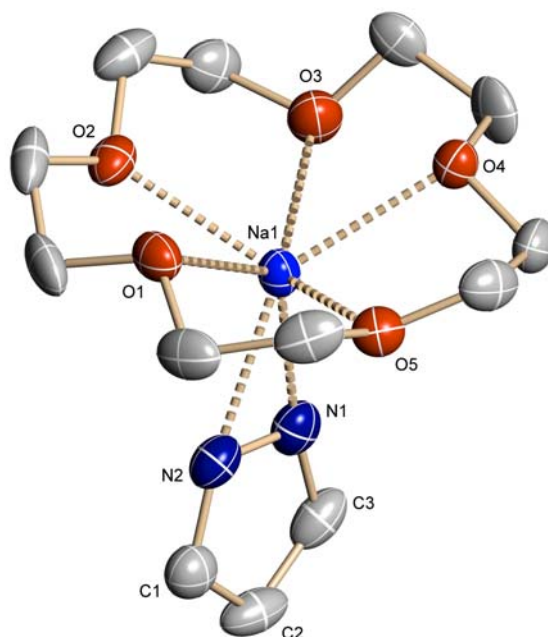
#### 5.4 Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrazolide

Von dem Natrium-, Kalium-, und Rubidium-Komplex **14**, **15** und **17** konnten durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

##### 5.4.1 Röntgenstrukturanalyse von Natriumpyrazolid(15-Krone-5) (**14**)

Die Struktur von Natriumpyrazolid(15-Krone-5) (**14**) konnte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  gelöst und verfeinert werden. In dem einkernigen Neutralkomplex wird das Natrium-Kation  $\eta^2$ -artig über die freien Elektronenpaare der beiden benachbarten Stickstoffatome koordiniert (Abb. 5.2). Dabei steht der Fünfring des Pyrazolid-Anions mit  $172.8^\circ$  annähernd coplanar zur Na–N–N-Fläche, ähnliche Winkel findet man für die gleich aufgebauten Komplexe **15** ( $177.3^\circ$ ) und **17** ( $176.5^\circ$ ). Für den Winkel zwischen der besten Ebene des Kronenether-Liganden und der Fläche des Pyrazolid-Anions ergibt sich ein Wert von  $84.4^\circ$ . Die Na–N1- und Na–N2-Abstände liegen bei 237.6(5) und 242.9(5) pm. Das Natrium-Kation wird oberhalb seiner äquatorialen Ebene von den fünf Sauerstoffatomen des 15-Krone-5-Liganden komplexiert. Die Na–O-Abstände variieren zwischen 240.0(4) und 253.0(4) pm, was gut mit den Na–O-Abständen des Natriumpyrrolid(15-Krone-5) (**7**), die zwischen 238.7

und 250.1 pm liegen, übereinstimmt. Die Verschiebungen des Natrium-Kations in den Verbindungen **14** und **7** aus der O<sub>5</sub>-Ebene weichen mit 93.2 und 84.3 pm stärker voneinander ab. Der Grund hierfür könnte in der unterschiedlichen Koordinationsweise, Verbindung **7** weist eine  $\eta^1$ -Koordinationsweise zum Pyrazolid-Anion auf, liegen. Des Weiteren könnten Packungseffekte für die abweichenden Abstände verantwortlich sein.

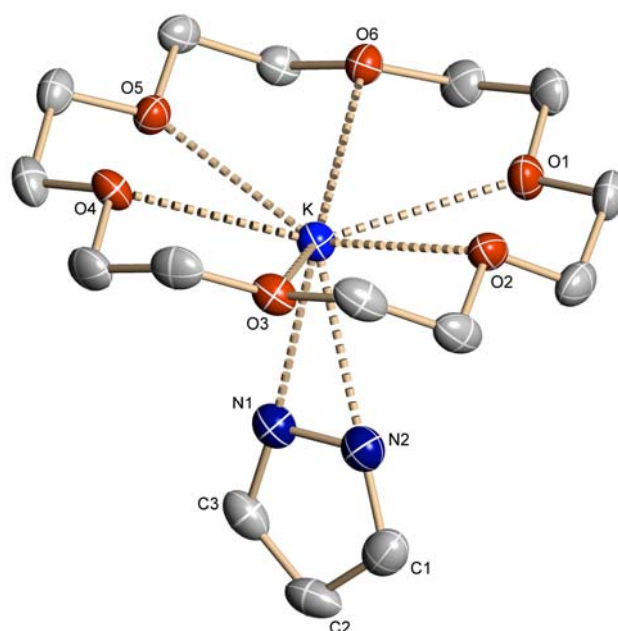


**Abb. 5.2:** Molekülstruktur von Natriumpyrazolid(15-Krone-5) (**14**). Die Wasserstoffatome sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: Na–O1 251.8(4), Na–O2 240.0(4), Na–O3 253.0(4), Na–O4 248.0(4), Na–O5 246.5(4), Na–N1 237.6(5), Na–N2 242.9(5), Na–O<sub>5</sub>-Ebene 93.2(2).

#### 5.4.2 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) (**15**)

Der einkernige Komplex Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) (**15**) kristallisiert wie Verbindung **14** monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Es liegt keine „face-on“-Koordinationsweise des Pyrazolid-Anions vor, sondern das zentrale Kalium-Kation wird  $\eta^2$ -artig über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome koordiniert, wobei die K–N1- und K–N2-Abstände einen Wert von 273.4(1) bzw. 275.4(1) pm aufweisen (Abb. 5.3). Im literaturbekannten Kalium-3,5-(diphenyl)pyrazolid-(tetrahydrofuran)<sup>[32]</sup> findet man für die  $\eta^2$ -Wechselwirkungen mit 276.3(4) und 286.9(4) pm etwas größere M–N-Abstände. Der Fünfring des Pyrazolid-Liganden steht mit 177.3° annähernd coplanar zur K–N–N-Fläche. Der Winkel zwischen der besten Ebene des Kronenether-Liganden und der Fläche des Pyrazolid-Anions liegt bei 83.8°, wobei man für die Verbindungen **14** (84.4°) und **17** (86.9°) annähernd gleiche Winkel findet. Oberhalb seiner äquatorialen Ebene weist das Kalium-Kation eine  $\eta^6$ -Wechselwirkung mit

den Sauerstoffatomen des 18-Krone-6-Liganden auf. Die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers liegen dabei alternierend etwa 20 pm (15.7-24.1 pm) unter- und oberhalb der  $O_6$ -Ebene, mit K–O-Kontakten die zwischen 283.0(1) und 299.2(1) pm liegen. Vergleicht man diese Abstände mit Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (**8**) deren K–O-Abstände von 281.4.0-295.2 pm reichen, stellt man für Verbindung **15** etwas größere Abstände fest. Obwohl der Ionenradius des Kalium-Kations (2.66 Å) gut in den Hohlraum des Kronenethers (2.6 Å) passt, beobachtet man eine Verschiebung des Kalium-Kations in Verbindung **15** aus der  $O_6$ -Ebene von 83.3(1) pm. In dem Komplex Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (**8**) findet man mit 71.3(1) pm einen kleineren Abstand zwischen dem Kalium-Kation und der  $O_6$ -Ebene.



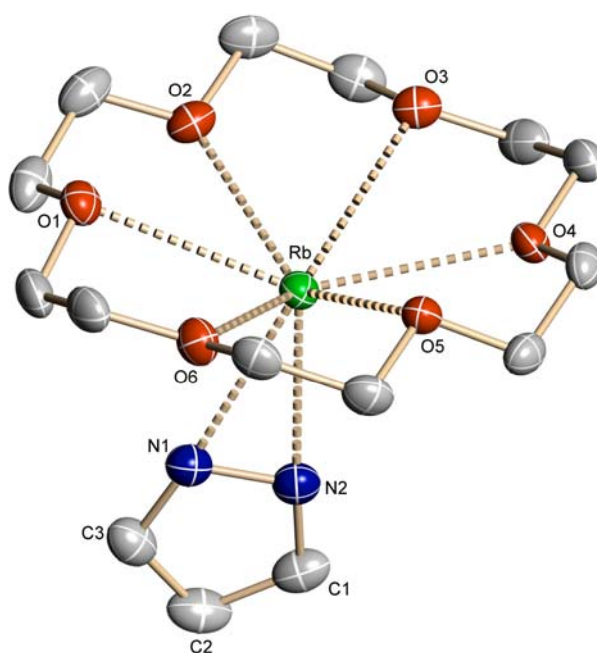
**Abb. 5.3:** Molekülstruktur von Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) (**15**). Die Wasserstoffatome sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: K–O1 284.5(1), K–O2 291.6(1), K–O3 283.0(1), K–O4 298.0(1), K–O5 287.6(1), K–O6 299.2(1), K–N1 273.4(1), K–N2 275.4(1), K– $O_6$ -Ebene 83.3(1).

### 5.4.3 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) (**17**)

Der einkernige Komplex Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) (**17**) weist wie Verbindung **14** und **15** den gleichen Aufbau auf und kristallisiert ebenfalls monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ .

In dem Rubidium-Komplex liegt eine symmetrische  $\eta^2$ -Wechselwirkung über die freien Elektronenpaare der beiden benachbarten Stickstoffatome mit dem Rubidium-Kation vor, der

Rb–N1- und Rb–N2-Abstand beträgt 286.6(2) pm und 286.7(2) pm (Abb. 5.4). Der Fünfring des stickstoffhaltigen Liganden steht annähernd coplanar zur Rb–N–N-Fläche ( $176.5^\circ$ ), ähnliche Winkel findet man für die Komplexe **14** ( $172.8^\circ$ ) und **15** ( $177.3^\circ$ ). Der Winkel zwischen der besten Ebene des Kronenether-Liganden und der Fläche des Pyrazolid-Anions weist einen Wert von  $86.9^\circ$  auf. Das Rubidium-Kation ist von dem 18-Krone-6-Liganden, der in üblicher Konformation vorliegt,  $\eta^6$ -artig komplexiert. Die Sauerstoffatome des Kronenethers liegen etwa 20 pm (18.4–24.2 pm) unter- und oberhalb der  $O_6$ -Ebene. Die Rb–O-Abstände zeigen Werte zwischen 290.1(1) und 305.3(1) pm. Der Ionenradius des Rubidium-Kations ( $2.94 \text{ \AA}$ ) ist etwas zu groß, um in den Hohlraum des Kronenethers ( $2.6 \text{ \AA}$ ) zu passen, deshalb beobachtet man eine Verschiebung des Rubidium-Kations in Verbindung **17** aus der  $O_6$ -Ebene von 101.1 pm. Zum Vergleich dieser Abstände mit einer Vielzahl von „Rb(18-Krone-6)-Systemen“ siehe Kapitel 7.3.2 (S.84).



**Abb. 5.4:** Molekülstruktur von Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) (**17**). Die Wasserstoffatome sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: Rb–O1 301.1(1), Rb–O2 299.3(1), Rb–O3 305.3(1), Rb–O4 293.1(1), Rb–O5 304.5(1), Rb–O6 290.1(1), Rb–N1 286.6(2), Rb–N2 286.7(2), Rb– $O_6$ -Ebene 101.1(1).

#### 5.4.4 Die Verbindungen **14**, **15** und **17** im Vergleich

In den Verbindungen Natriumpyrazolid(15-Krone-5) (**14**), Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) (**15**) und Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) (**17**) weisen alle Pyrazolid-Anionen eine  $\eta^2$ -artige Koordinationsweise, über die freien Elektronenpaare der beiden benachbarten Stickstoffatome, zum Metall-Kation auf. Für die Verbindung **17** findet man einen Rb–N-Abstand von 286.6(2) pm und 286.7(2) pm, während die Metall-Kationen in Verbindung **14** und **15** eine unsymmetrische Wechselwirkung mit dem Stickstoff-Liganden eingehen (Tab. 5.3). Die Differenzen zwischen den M–N1- und M–N2-Abständen liegen bei 2.0 (**15**) und 5.3 (**14**). Entsprechend der Zunahme der Ionenradien findet man im Natrium-Komplex (**14**) mit 240.3 pm den kleinsten, im K-Komplex (**15**) mit 274.4 pm einen mittleren und im Rb-Komplex (**17**) mit 286.7 pm den größten mittleren Metall–N-Abstand (Tab. 5.3).

Tab. 5.3: Die Metall–N-Abstände [pm] der  $\eta^2$ -Komplexe **14**, **15** und **17** im Vergleich.

Metall–N-Bindung	Na-Pyrazolid ( <b>14</b> )	K-Pyrazolid ( <b>15</b> )	Rb-Pyrazolid ( <b>17</b> )
M–N1	237.6(5)	273.4(1)	286.6(2)
M–N2	242.9(5)	275.4(1)	286.7(2)

Vergleicht man die Bindungsverhältnisse des Pyrazolid-Anions in den Komplexen **14**, **15** und **17** miteinander, so findet man den größten Atom-Abstand in Verbindung **15** mit 138.7(2) pm (C1–C2) und den kleinsten Abstand mit 134.0(3) pm (N2–C1) in Verbindung **17** (Tab. 5.4). Nach dem VSEPR-Modell müsste der N1–N2-Abstand aufgrund der Abstoßung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen den größten Wert annehmen, dieses scheint aber durch die Koordinationweise des jeweiligen Metall-Kations, die über die freien Elektronenpaare der beiden benachbarten Stickstoffatome des Pyrazolid-Anions koordinieren, kompensiert zu werden. Die Art des koordinierenden Metall-Kations hat keine Auswirkungen auf die Bindungsverhältnisse im Pyrazolid-Anion, die Bindungslängen und Winkel stimmen zwischen den verschiedenen Komplexen gut überein. Die Abstände und Winkel in den Pyrazolid-Anionen der Verbindung **14**, **15** und **17** weichen nur um 0.5-1.3 pm bzw. 0.3-0.7° voneinander ab (Tab. 5.4). Die größten Winkel finden sich an den gegenüberliegenden C1- und C3-Atomen.



Tab. 5.4: Abstände [pm] und Winkel [°] der Stickstoff-Liganden von Natriumpyrazolid(15-Krone-5) (**14**), Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) (**15**) und Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) (**17**).

	Pyrazolid-Anion (Verbindung <b>14</b> )	Pyrazolid-Anion (Verbindung <b>15</b> )	Pyrazolid-Anion (Verbindung <b>17</b> )
N1–N2	136.4(6)	137.5(2)	137.6(3)
N2–C1	134.4(6)	134.7(2)	134.0(3)
C1–C2	138.0(7)	138.7(2)	137.4(4)
C2–C3	138.1(8)	137.7(2)	138.2(3)
C3–N1	134.6(6)	134.1(2)	134.4(3)
C3–N1–N2	106.7(4)	107.3(1)	106.9(2)
N1–N2–C1	107.7(4)	107.1(1)	107.3(2)
N2–C1–C2	111.1(5)	110.9(2)	111.2(2)
C1–C2–C3	102.9(4)	103.3(2)	103.6(2)
C2–C3–N1	111.6(5)	111.4(2)	111.0(2)

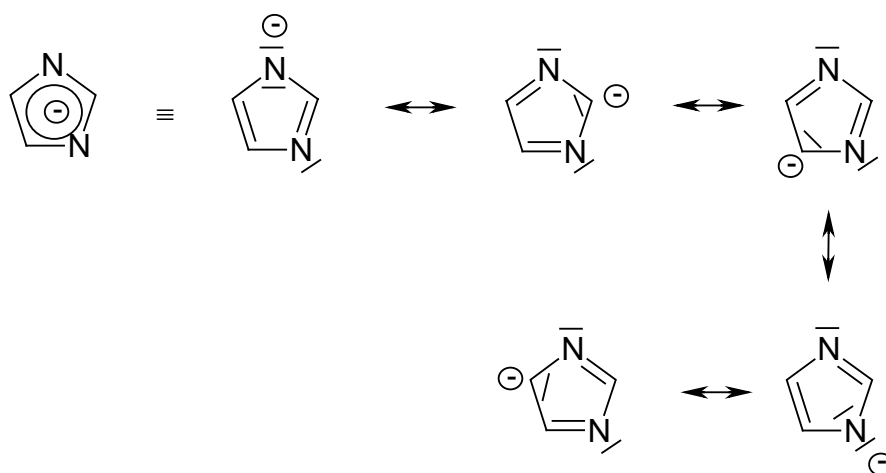
## 6 Synthese und Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallimidazolide

### 6.1 Einleitung

Im Folgenden werden die Synthesen und Strukturuntersuchungen der Basen-Addukte der Alkalimetallimidazolide beschrieben.

Imidazol ist ein farbloser Feststoff deren Abkömmlinge in der Natur z. B. in Histidin (Aminosäure) und Histamin (biogenes Amin) vorkommen. Das Imidazol-Ringsystem tritt außerdem in Purin auf, das den Grundkörper vieler Naturstoffe bildet<sup>[34,58]</sup>. Imidazol wurde erstmals 1858 von *H. Debus*<sup>[101]</sup> aus Glyoxal, Ammoniak und Formaldehyd dargestellt, eine Darstellungsmöglichkeit von Imidazol-Derivaten ergibt sich aus der von *R. Weidenhagen* und *R. Hermann* entwickelten *Weidenhagen-Synthese*<sup>[102]</sup>. Im industriellen Bereich werden viele Imidazol-Derivate für Pflanzenschutz- und Pharmawirkstoffe verwendet<sup>[58]</sup>.

Imidazol gehört zu den  $\pi$ -elektronenreichen Hetarenen und besitzt amphotere Eigenschaften, die NH-Acidität ( $pK_A = 14.40$ )<sup>[58]</sup> ist mit der des Pyrazols ( $pK_A = 14.21$ )<sup>[57]</sup> vergleichbar. Das korrespondierende Imidazolid-Anion besitzt aromatischen Charakter und ist mesomeriestabilisiert (Abb. 6.1).

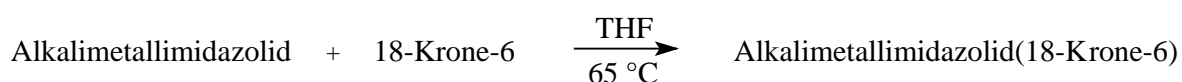


**Abb. 6.1:** Mesomeriestabilisierung des Imidazolid-Anions.

In der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre sind keine Strukturuntersuchungen an substituierten und unsubstituierten Alkalimetallimidazoliden bekannt.

## 6.2 Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetallimidazolide

Die Darstellung der Alkalimetallimidazolide erfolgte durch Metallierung von Imidazol mit Butyllithium bzw. Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumhexamethyldisilazid, wobei diese in einem stöchiometrischen Verhältnis 1:1 in THF umgesetzt wurden. Zur Darstellung der Kronenether-Addukte der Alkalimetallimidazolide wurden diese in der Wärme ohne Isolierung sofort mit einem geeigneten Kronenether-Liganden umgesetzt:



Für Lithiumimidazolid wurde 12-Krone-4, für Natriumimidazolid 15-Krone-5 und für Kalium-, Rubidium- und Cäsiumimidazolid 18-Krone-6 verwendet. Es konnte jeweils eine Substanz der Zusammensetzung  $[\text{M}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{18-Krone-6})]$   $[\text{M} = \text{K}$  (**18**),  $\text{Rb}$  (**19**)] in kristalliner Form erhalten werden. Die Lithium-, Natrium- und Cäsiumverbindungen konnten nur als schwer lösliche Stoffe isoliert werden (schwer bzw. schlecht löslich in THF, DME, Diethylether, Toluol und Hexan). NMR-spektroskopische Untersuchungen waren daher aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich. Auch mit Hilfe von Elementaranalysen konnte keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung dieser Verbindungen gemacht werden.

Auch der Versuch Lithiumimidazolid mit einem vierfachen Überschuss an 12-Krone-4 umzusetzen, führte erneut zu einer schwer löslichen Verbindung. Im Folgenden werden deshalb nur die Verbindungen **18** und **19** näher behandelt.

### 6.2.1 Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetallimidazolide

Die Verbindungen **18** und **19** sind farblose Substanzen die sich an der Luft nach wenigen Minuten zersetzen und in THF mäßig löslich sind. Die Schmelzpunkte liegen bei 132 °C (Rubidiumimidazolid(18-Krone-6)) (**19**) und 165 °C (Kaliumimidazolid(18-Krone-6)) (**18**). Lichteinfall scheint keine Auswirkungen auf die Verbindungen zu haben.

Die IR-Spektren wurden in Nujol aufgenommen, dabei zeigen die Verbindungen die erwarteten Absorptionen des Imidazolid-Anions. Für die aromatischen C–H-Valenzschwingungen werden zwei schwächere Absorptionsbanden oberhalb von 3000 cm<sup>-1</sup>

(3045-3075  $\text{cm}^{-1}$ ) und für die C–H-Deformationsschwingungen (out of plane) eine mittelstarke Bande zwischen 687-690  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die C–O-Valenzschwingungen der 18-Krone-6 führen zu starken Banden zwischen 1108-1113  $\text{cm}^{-1}$ .

Für die Protonen-Resonanzen der Kronenether-Liganden beobachtet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 3.58 (**18**) und 3.57 ppm (**19**), gegenüber der freien 18-Krone-6, die ein Singulett bei 3.55 ppm aufweist, ergibt sich also eine leichte Tieffeldverschiebung. Für Verbindung **18** findet man jeweils ein Singulett bei 7.24 (H2) und 6.77 ppm (H4, 5) und für Verbindung **19** ein Singulett bei 7.22 (H2) und 6.77 ppm (H4, 5). Die gleichen Protonen-Resonanzen für die H4- und H5-Atome in Verbindung **18** und **19** könnten auf eine zufällige Isochronie oder einen Austausch der Imidazolid-Anionen gegen THF- $d_8$ -Moleküle in Lösung zurückzuführen sein. Auf die Messung eines Tieftemperatur-NMR-Spektrums wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindungen in THF verzichtet. Für die Protonen-Resonanzen ergibt sich beim Übergang vom neutralen Imidazol zum komplexierten Imidazolid-Anion somit eine Hochfeldverschiebung (Tab. 6.1).  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren konnten wegen zu geringer Löslichkeit in THF nicht aufgenommen werden.

Tab. 6.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten [ppm] für Imidazol und die Komplexe **18** und **19** (400 MHz Imidazol; 200 MHz **18** und **19**, THF- $d_8$ ).

Zuordnung	Imidazol	K-Imidazolid ( <b>18</b> )	Rb-Imidazolid ( <b>19</b> )
H2	7.56 (1H)	7.24 (1H)	7.22 (1H)
H4, 5	6.98 (2H)	6.77 (2H)	6.77 (2H)
18-Krone-6	-	3.58 (24H)	3.57 (24H)

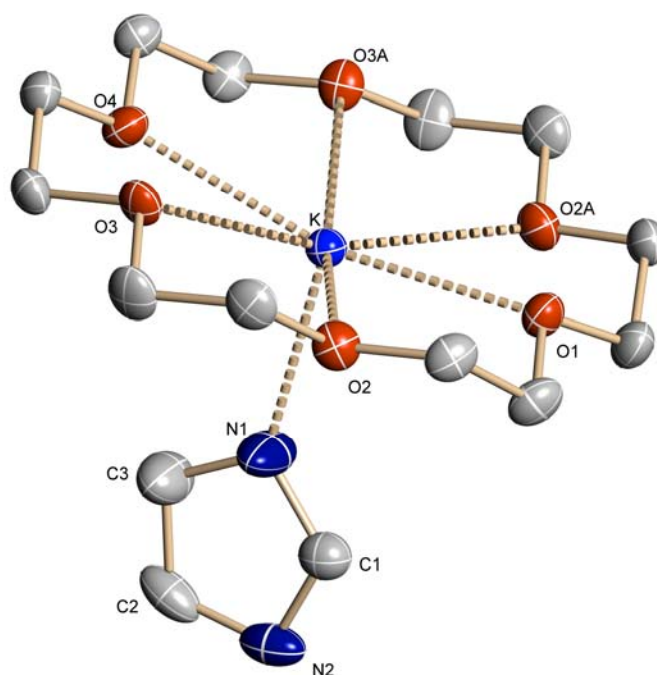
### 6.3 Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallimidazolide

Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten geeignete Kristalle von den Verbindungen **18** und **19** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

#### 6.3.1 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (**18**)

Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (**18**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Cmc2_1$ . Es handelt sich um einen einkernigen Komplex, bei dem das Kalium-Kation  $\eta^1$ -artig über ein Stickstoffatom des Imidazolid-Anions koordiniert (Abb. 6.2). Der planare Imidazolid-Ligand

steht mit  $87.8^\circ$  annähernd senkrecht zur besten Ebene ( $O_6$ -Ebene) des Kronenether-Liganden, wobei der Winkel zwischen der Ebenennormalen des Kronenether-Liganden und der K–N-Bindung  $176.3^\circ$  beträgt. Der K–N1-Abstand ist mit 266.7(2) pm kleiner als bei Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (**8**) (271.2(3) pm, vgl. S.23). Das Kalium-Ion ist oberhalb seiner äquatorialen Ebene von den sechs Sauerstoffatomen des 18-Krone-6-Liganden komplexiert. Der Kronenether liegt dabei in der üblichen Konformation vor, in der sich die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers alternierend etwa 18.3 pm (12.3–24.4 pm) unter- und oberhalb der  $O_6$ -Ebene befinden. Die K–O-Abstände variieren zwischen 277.0(1) und 286.9(1) pm. Der Abstand der besten Ebene der sechs Sauerstoffatome des Kronenethers zum Kalium-Kation (K– $O_6$ -Ebene-Abstand) beträgt 35.7(1) pm und ist damit wesentlich kleiner als bei den vergleichbaren Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (**8**) und Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) (**15**), hier liegen die Abstände bei 71.3(1) pm (**8**) und 83.3(1) pm (**15**).

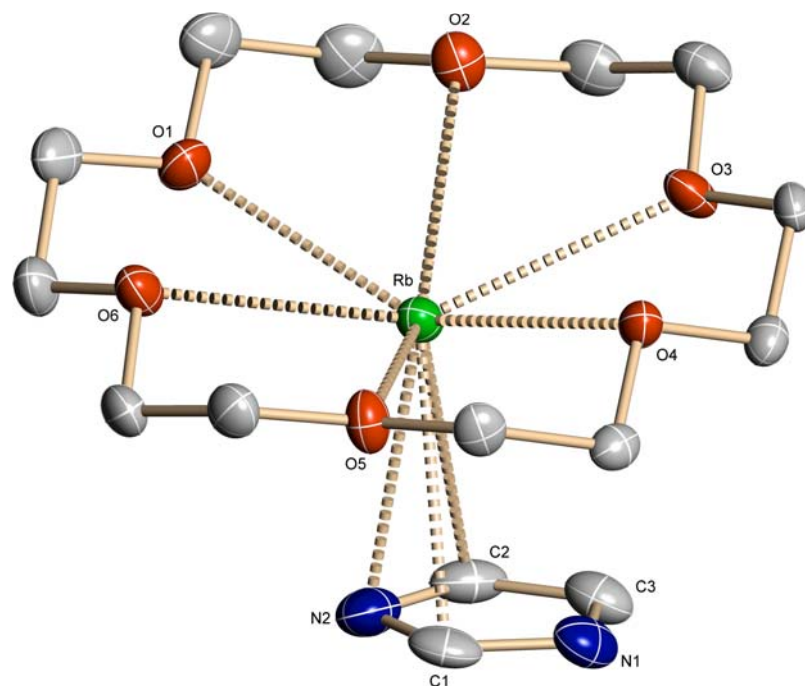


**Abb. 6.2:** Molekülstruktur von Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (**18**). Die Wasserstoffatome sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: K–O1 279.0(1), K–O2 283.9(1), K–O3 286.9(1), K–O4 277.0(1), K–O2A 283.9(1), K–O3A 286.9(1), K–N1 266.7(2), K– $O_6$ -Ebene 35.7(1).

### 6.3.2 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (**19**)

Die Strukturbestimmung der farblosen Kristalle ergibt für Verbindung **19** eine orthorhombische Einheitszelle der Raumgruppe  $Pna2_1$ . Das Rubidium-Kation befindet sich unterhalb  $O_6$ -Ebene des 18-Krone-6-Liganden (Abb. 6.3). Die sechs Sauerstoffatome liegen

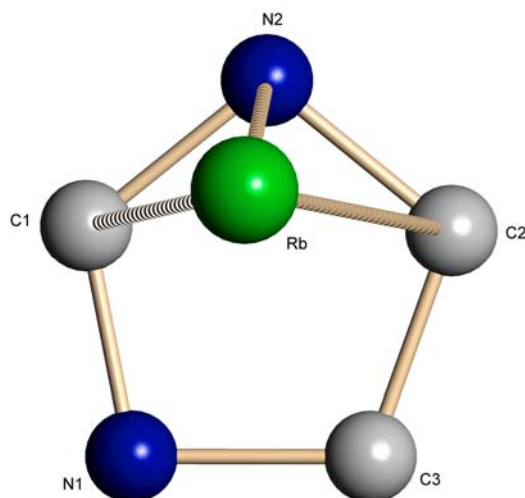
dabei alternierend etwa 20.7 pm (18.3-23.3 pm) unter- und oberhalb ihrer besten Ebene. Die Rb–O-Kontakte liegen zwischen 288.0(3) pm und 302.4(2) pm, für einen Vergleich mit anderen „Rb(18-Krone-6)-Systemen“ siehe S.86 (Tab. 7.3). Der Rb–O<sub>6</sub>-Ebene-Abstand beträgt 87.6(1) pm, in anderen Rb(18-Krone-6)-Komplexen werden zum Teil deutlich abweichende Verschiebungen (Rb–O<sub>6</sub>-Ebene-Abstand) beobachtet, die von 81 pm bis 122 pm reichen<sup>[76,77]</sup>.



**Abb. 6.3:** Molekülstruktur von Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (**19**). Die Wasserstoffatome sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: Rb–O1 292.3(2), Rb–O2 299.2(2), Rb–O3 288.4(2), Rb–O4 295.4(2), Rb–O5 288.0(3), Rb–O6 302.4(2), Rb–O<sub>6</sub>-Ebene 87.6(1).

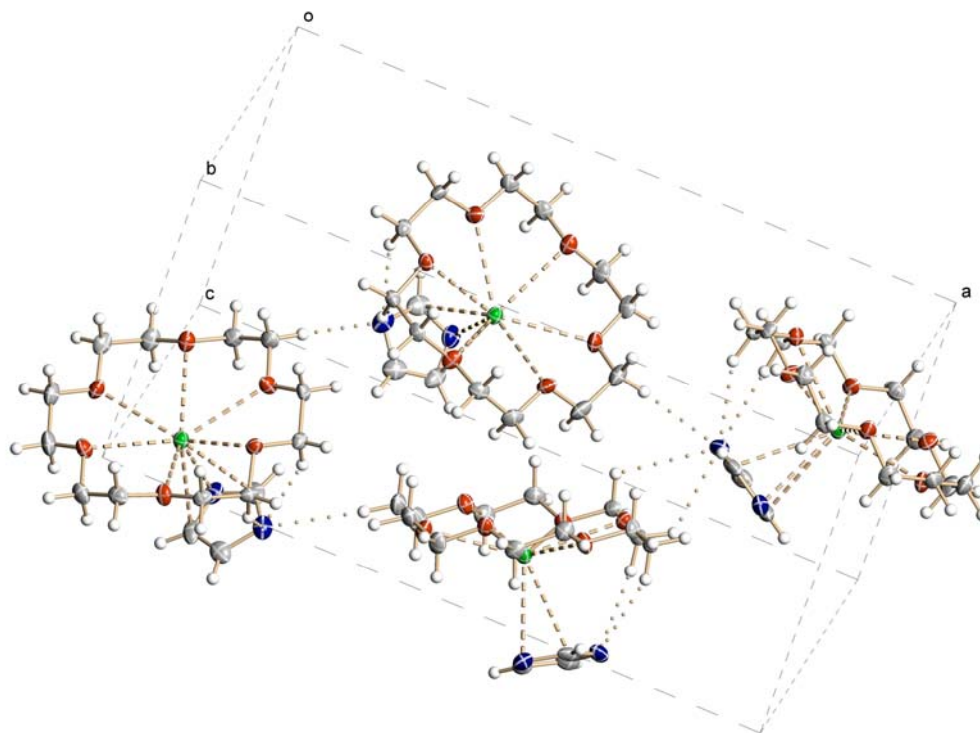
Beim Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (**19**) sind der Imidazolid-Ring und der Kronenether, aufgrund der „face-on“- Koordination zum Imidazolid-Anion, annähernd parallel zueinander angeordnet, wobei eine Abwinkelung von 163.9° gefunden wurde. Die Abstände des Rubidium-Kations zum Imidazolid-Anion (Rb–N1 346.2(3) pm, Rb–C1 313.4(4) pm, Rb–N2 302.7(3) pm, Rb–C2 322.3(4) pm und Rb–C3 346.3(4) pm) zeigen, dass das Rubidium-Ion eine unsymmetrische Wechselwirkung mit dem fünfgliedrigen Ring eingeht (Abb. 6.4). Das Rubidium-Ion ist in Richtung des N2-Atoms verschoben, so dass man hier nicht mehr von einer  $\eta^5$ -Bindung sprechen darf, sondern von einer  $\eta^3$ -Koordination ausgehen kann. Dabei ist das Metall stärker in Richtung des Stickstoffatoms verschoben, was wohl auf die höhere

Elektronendichte am Stickstoffatom zurückzuführen ist. Der Abstand des Rubidium-Kations zur besten Ebene des Imidazolid-Liganden beträgt 298.2(2) pm.



**Abb. 6.4:** Wechselwirkung des Rubidium-Ions mit dem Imidazolid-Ring (Aufsicht). Die Wasserstoffatome und der Kronenether sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: Rb–N1 346.2(3), Rb–C1 313.4(4), Rb–N2 302.7(3), Rb–C2 322.3(4), Rb–C3 346.3(4), Rb–Imidazolid-Ebene 298.2(2).

Erstaunlich ist, dass keine  $\eta^3$ -Koordination zwischen dem Rubidium-Kation und dem Imidazolid-Anion über das C1-Atom und die beiden elektronenreichen N-Atome gefunden wurde. Die höhere Elektronendichte am N1-Atom wird aber zum Teil durch Wasserstoffbrückenbindungen, zwischen den Wasserstoffatomen des Kronenethers und dem N1-Atom des Imidazolid-Anions, kompensiert (Abb. 6.5). Die zwei intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen weisen Abstände von 264.6 und 278.9 pm auf und könnten auch der Grund für die starke Abwinkelung des Kronenethers zum Imidazolid-Anion ( $163.9^\circ$ ) sein. Zusätzlich ergeben sich Wechselwirkungen zwischen dem nicht koordinierten N-Atom und den Wasserstoffatomen benachbarter Kronenether-Liganden. Die Abstände dieser intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen liegen zwischen 274.8 und 298.7 pm.



**Abb. 6.5:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Verbindung **19**.

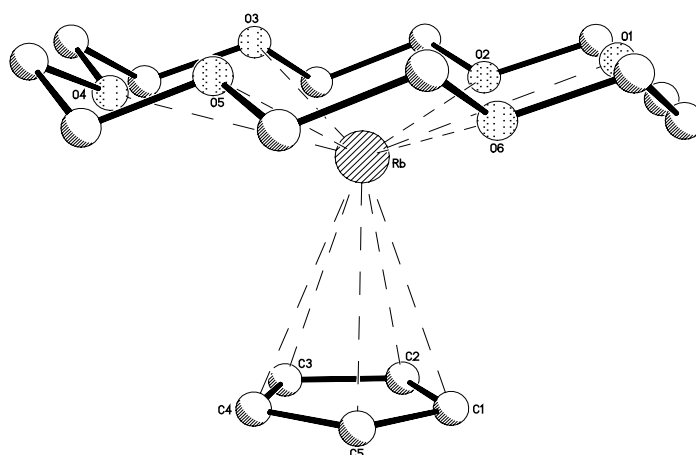
Vergleicht man Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (**19**) mit Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**), so stellt man fest, dass beide Komplexe eine asymmetrische  $\eta^3$ -Koordination aufweisen. Die jeweiligen Abstände des Rubidium-Kations zum Pyrrolid-Anion (Komplex **9**) bzw. Imidazolid-Anion (Komplex **19**) ergeben annähernd gleiche Werte (Tab.6.2). Der Abstand vom Rubidium-Kation zur besten Ebene des Pyrrolid-Liganden (294.8(3) pm) weicht im Vergleich zu Verbindung **19** nur um 3.4 pm ab.

*Tab. 6.2: Vergleich der Abstände[pm] vom Rubidium-Kation zum Pyrrolid-Anion (Komplex **9**) und Imidazolid-Anion (Komplex **19**).*

Atom	Rb-Pyrrolid-Abstände ( <b>9</b> )	Atom	Rb-Imidazolid-Abstände ( <b>19</b> )
N	299.7(5)	N2	302.7(3)
C4	311.0(6)	C1	313.4(4)
C1	320.2(6)	C2	322.3(4)
C3	338.0(6)	N1	346.2(3)
C2	342.3(7)	C3	346.3(4)



Analog zum Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (**19**) und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**) gibt es Strukturuntersuchungen am  $[\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{DME}^{[78]}$ . Beim  $[\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{DME}$  handelt es sich ebenfalls um einen einkernigen Komplex bei dem das Rubidium-Kation oberhalb seiner äquatorialen Ebene von den sechs Sauerstoffatomen des 18-Krone-6-Liganden komplexiert wird (Abb. 6.6). Es fällt sofort auf, dass im RbCp-Komplex der Kronenether fast parallel zum Carbanion angeordnet ist, während er in den Verbindungen **9** ( $155.6^\circ$ ) und **19** ( $163.9^\circ$ ) stark abgewinkelt ist. Der Winkel im RbCp-Komplex zwischen dem Zentrum der sechs Sauerstoffatome des Kronenethers, dem Rubidium-Kation und dem Zentrum des Cyclopentadienylringes beträgt  $176.1^\circ$ . Dieses könnte auf das Fehlen von Stickstoffatomen im Cyclopentadienylring zurückzuführen sein, da es keine Möglichkeit für eine Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen einem N-Atom und einem Wasserstoffatom des 18-Krone-6-Liganden gibt, die eine Abwinkelung des Kronenethers begünstigt. Anders als in den Komplexen **9** und **19** weist der RbCp-Komplex eine  $\eta^5$ -Wechselwirkung zwischen dem Rubidium-Kation und dem fünfgliedrigen Ring des Carbanions auf, da wohl eine gleichmäßige  $\pi$ -Elektronendichteverteilung im Cyclopentadienylring vorliegt.



**Abb. 6.6:** Molekülstruktur von  $[\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})]\cdot\text{DME}^{[78]}$ . Der DME-Ligand und die Wasserstoffatome sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: Rb–C1 313.6(7), Rb–C2 321.4(8), Rb–C3 325.9(8), Rb–C4 318.0(7), Rb–C5 311.6(8), Rb–O1 301.4(5), Rb–O2 289.0(6), Rb–O3 302.4(6), Rb–O4 288.1(6), Rb–O5 304.1(5), Rb–O6 293.5(5).

### 6.3.3 Die Stickstoff-Liganden von Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (**18**) und Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (**19**) im Vergleich

Vergleicht man die Bindungsverhältnisse des Imidazolid-Anions in den Komplexen Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (**18**) und Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (**19**) miteinander, so findet man den größten Winkel bei beiden Verbindungen mit  $115.9^\circ$  (**18**) und  $117.9^\circ$  (**19**) am C1-Atom, während beide Verbindungen mit  $109.6^\circ$  (**18**, **19**) am C2-Atom jeweils den gleichen Winkel aufweisen (Tab. 6.3). Die Abstände in den Imidazolid-Anionen der Verbindungen **18** und **19** weichen nur um 0.6-1.6 pm voneinander ab. Die Koordinationsweise von Kaliumimidazolid(18-Krone-6) ( $\eta^1$ ) und Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) ( $\eta^3$ ) scheinen also keinen großen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse im Imidazolid-Anion zu haben, da die Abstände und Winkel für beide Stickstoff-Liganden gut übereinstimmen.

Tab. 6.3: Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] der Stickstoff-Liganden von Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (**18**) und Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (**19**).

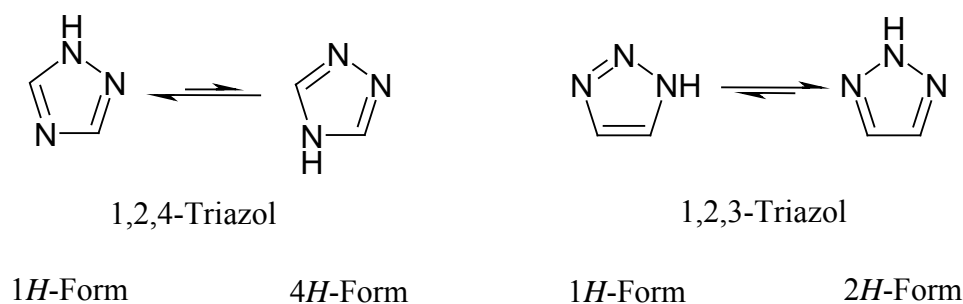
	Imidazolid-Anion (Verbindung <b>18</b> )	Imidazolid-Anion (Verbindung <b>19</b> )
N1–C1	133.0	134.2
C1–N2	133.1	132.3
N2–C2	136.7	135.8
C2–C3	136.4	137.0
C3–N1	137.8	136.2
C3–N1–C1	103.3	101.1
N1–C1–N2	115.9	117.9
C1–N2–C2	102.9	101.8
N2–C2–C3	109.6	109.6
C2–C3–N1	108.3	109.6

## 7 Synthese und Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltriazolide

### 7.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Kronenether-Addukte der Alkalimetall-1,2,4-triazolide näher behandelt.

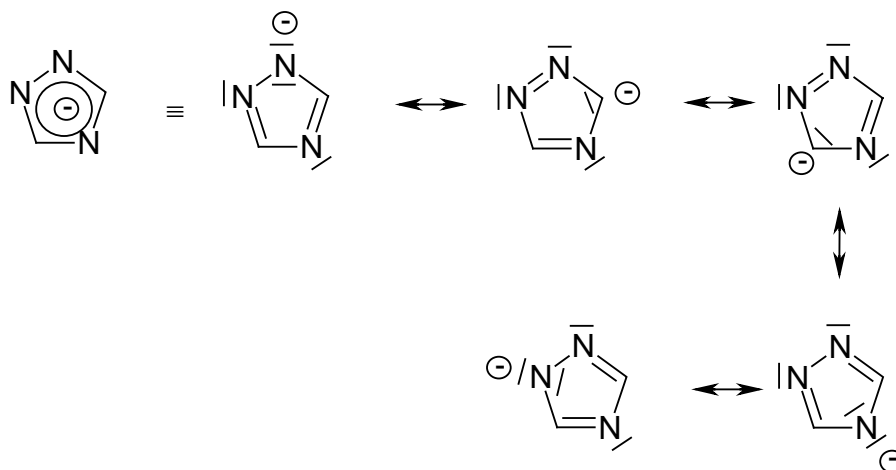
1,2,4-Triazol ist ein farbloser Feststoff, der in zwei tautomeren Formen auftreten kann. Im Gleichgewicht überwiegt die 1*H*-Form gegenüber der 4*H*-Form. Beim isomeren 1,2,3-Triazol überwiegt die 2*H*-Form gegenüber der 1*H*-Form (Abb. 7.1)<sup>[34]</sup>.



**Abb. 7.1:** Tautomere Gleichgewichte von 1,2,4-Triazol und 1,2,3-Triazol.

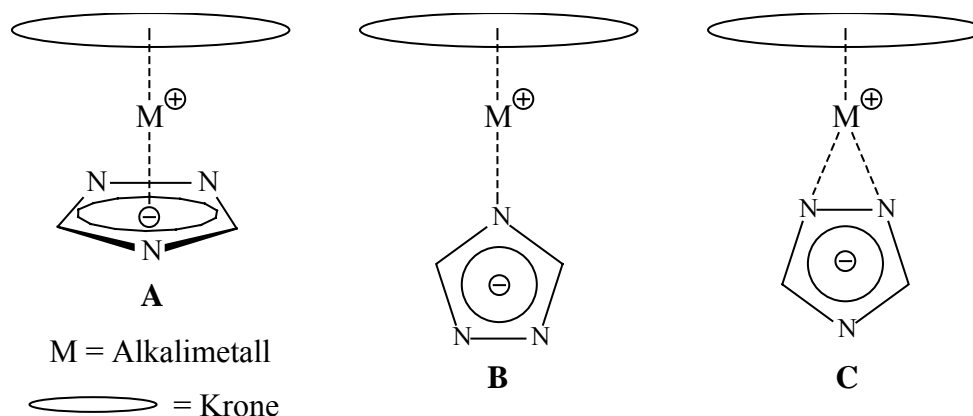
1,2,4-Triazol und seine Derivate wurden in der Natur bisher nicht nachgewiesen. Die Darstellung von 1,2,4-Triazol wurde 1885 von *J. Bladin*<sup>[103]</sup> erstmalig durchgeführt. Einige Abkömmlinge des 1,2,4-Triazols werden in der Landwirtschaft als Herbizide, Fungizide und Pflanzenschutzmittel eingesetzt<sup>[56]</sup>. Ein für die organische Synthese interessantes Derivat des 1,2,4-Triazols ist das 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolin-3,5-dion, das eines der wirksamsten Dienophile für *Diels-Alder*-Reaktionen darstellt<sup>[34]</sup>.

Die NH-Acidität des amphoteren 1,2,4-Triazols ( $\text{pK}_A = 10.26$ )<sup>[56]</sup> ist stärker als die des Pyrazols, Imidazols und Pyrrols ( $\text{pK}_A = 14.21, 14.40, 17.51$ )<sup>[57,58,11]</sup>. Dies ist auf die drei N-Atome im Fünfring zurückzuführen, die einen merklichen Elektronenzug ausüben. Das korrespondierende aromatische 1,2,4-Triazolid-Anion lässt sich durch die folgenden mesomeren Grenzstrukturen beschreiben (Abb. 7.2).



**Abb. 7.2:** Mesomeriestabilisierung des 1,2,4-Triazolid-Anions.

Das heterocyclische Triazolid-Anion besitzt ein aromatisches  $6\pi$ -Elektronensystem und ist isoelektronisch zum Cyclopentadienid-Anion. In Analogie zum Cyclopentadienid-Anion ist eine Koordination der Alkalimetalle über das  $\pi$ -Elektronensystem (**A**), wie sie beim  $[\text{KCp}(18\text{-Krone-6})]^{[24]}$  und  $[\text{RbCp}(18\text{-Krone-6})]^*\text{DME}^{[78]}$  gefunden wurde, denkbar. Daneben ist aber auch eine Koordination über das „lone-pair“ an den N-Atomen möglich, die zu einer  $\eta^1$ - oder  $\eta^2$ -Koordination (**B**, **C**) führen kann (Abb. 7.3).

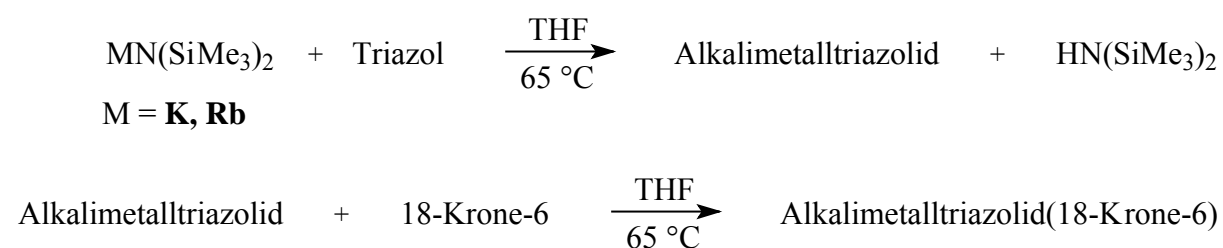


**Abb. 7.3:** Mögliche Koordinationsweisen des Triazolid-Anions.

Die CCDC-Recherchen ergeben keine Strukturuntersuchungen an Alkali- und Erdalkalimetalltriazoliden. Es sind aber Strukturuntersuchungen an Komplexen bekannt, bei denen ein Hydrotris(1,2,4-triazolyl)borato-Ligand über die Stickstoffatome an  $\text{Ca}^{[104]}$  bzw. K-Ionen<sup>[105]</sup> koordiniert.

## 7.2 Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltriazolide

Die schwach saure Eigenschaft des Triazols ( $pK_A = 10.26$ )<sup>[56]</sup> ermöglicht es die entsprechenden Alkalimetall-Salze durch eine Metallierung darzustellen. Die Alkalimetalltriazolide wurden im stöchiometrischem Verhältnis 1:1 in THF durch Metallierung von Triazol mit Butyllithium bzw. Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumhexamethyldisilazid hergestellt. Da beim Kalium-Komplex keine Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, wurde Kaliumhexamethyldisilazid zusätzlich noch in einem stöchiometrischem Verhältnis 1:2 mit Triazol zur Reaktion gebracht. Zur Darstellung der Kronenether-Addukte der Alkalimetalltriazolide wurden diese in der Wärme in situ mit einem geeigneten Kronenether-Liganden umgesetzt. Für Lithiumtriazolid wurde 12-Krone-4, für Natriumtriazolid 15-Krone-5 und für Kalium-, Rubidium- und Cäsiumtriazolid 18-Krone-6 verwendet (Abb. 7.4). Es konnte jeweils eine Substanz der Zusammensetzung  $[M(C_2H_2N_3)(18\text{-Krone-6})]$   $[M = K$  (**20**), Rb (**22**)] und  $[K(C_2H_2N_3)(18\text{-Krone-6})] \cdot \text{Triazol}$  (**21**) in kristalliner Form erhalten werden. Die Lithium-, Natrium- und Cäsiumverbindungen konnten nur als schwer lösliche Stoffe isoliert werden (schwer löslich in THF, DME, Diethylether, Toluol und Hexan). NMR-spektroskopische Untersuchungen waren daher aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich. Auch mit Hilfe von Elementaranalysen konnte keine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung der Verbindungen gemacht werden. Der Versuch einer Umkristallisation der Lithium- und Cäsiumverbindung aus Pyridin führte nur zu einem Öl. Das Lithiumtriazolid wurde anstelle von 12-Krone-4 noch mit 15-Krone-5 und Natriumtriazolid mit einem zweifachen und vierfachen Überschuss an 15-Krone-5 umgesetzt, alle drei Versuche führten wieder zu einem schwer löslichen Stoff. Im folgenden werden deshalb nur die Verbindungen **20**, **21** und **22** näher behandelt.



**Abb. 7.4:** Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltriazolide.

### 7.2.1 Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltriazolide

Alle Verbindungen (**20**, **21**, und **22**) sind farblose Substanzen die sich an der Luft rasch zersetzen und in THF mäßig bis gut löslich sind. Die Schmelzpunkte variieren zwischen 99 °C (Rubidiumtriazolid(18-Krone-6)) (**22**), 170 °C (Kaliumtriazolid(18-Krone-6)) (**20**) und 180 °C (Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol)) (**21**). Lichteinfall scheint keine Veränderung hervorzurufen.

Die IR-Spektren der Verbindungen, aufgenommen in Nujol, zeigen die erwarteten Absorptionen des Triazolid-Anions. Für die aromatischen C–H-Valenzschwingungen werden ein bis zwei schwächere Absorptionsbanden oberhalb von 3000 cm<sup>-1</sup> (3104-3069 cm<sup>-1</sup>) und für die C–H-Deformationsschwingungen (out of plane) eine mittelstarke Bande zwischen 687-682 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Eine scharfe NH-Bande oberhalb von 3300 cm<sup>-1</sup> kann für den Komplex **21** nicht beobachtet werden. Die C–O-Valenzschwingungen der Kronenether finden sich als starke Banden zwischen 1107-1117 cm<sup>-1</sup> wieder.

Die Resonanzen der Methylengruppen der Kronenether-Liganden ergeben im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jeweils ein Singulett bei 3.60 (**20**), 3.59 (**22**) bzw. 3.55 ppm (**21**). In freier 18-Krone-6 ist ein Singulett bei 3.55 ppm zu finden, somit wird bei **20** und **22** eine leichte Tieffeldverschiebung beobachtet. Für Verbindung **21** findet man mit 3.55 ppm gleiche Protonen-Resonanzen wie für die freie Krone. Bei dem Komplex **21** könnte somit der Kronenether beim Auflösen gegen THF-d<sub>8</sub>-Moleküle ausgetauscht werden oder es liegt eine zufällige Isochronie zwischen freier und komplexierter Krone vor. Für den Komplex **21**, der neben dem Triazolid-Anion zusätzlich ein neutrales Triazol-Molekül in der Festkörperstruktur aufweist, findet man für beide Liganden mit 7.98 ppm (H3, 5) aufgrund des schnellen Protonenaustausches zwischen den N-Atomen identische Signale. Die Integrale bestätigen aber die Anzahl der vorkommenden Protonen (Tab. 7.1). Das N-gebundene Wasserstoffatom erzeugt mit 14.25 ppm ein gegenüber dem neutralen Triazol (13.30 ppm) tieffeldverschobenes breites Signal (Tab. 7.1). Erwähnt sei, dass die chemischen Verschiebungen von N–H-Signalen stark von der Konzentration der Proben abhängt<sup>[79]</sup>. Für die Verbindungen **20** und **22** findet man jeweils ein Singulett bei 7.60 (**20**) und 7.73 ppm (H3, 5) (**22**). Für die Protonen-Resonanzen ergibt sich beim Übergang vom neutralen Triazol zum komplexierten Triazolid-Anion somit eine Hochfeldverschiebung (Tab. 7.1).

Tab. 7.1:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ppm] für Triazol und die Komplexe **20**, **21** und **22** (400 MHz Triazol, **20** u. **21**; 200 MHz **22**, THF- $d_8$ ).

Zuordnung	Triazol	K-Triazolid ( <b>20</b> )	K-Triazolid ( <b>21</b> )	Rb-Triazolid ( <b>22</b> )
NH	13.30 (1H, breit)	-	14.25 (1H, breit)	-
H3, 5	8.10 (2H)	7.60 (2H)	7.98 (4H)	7.73 (2H)
18-Krone-6	-	3.60 (24H)	3.55 (24H)	3.59 (24H)

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum liegen die chemischen Verschiebungen für die C-Atome des 18-Krone-6-Liganden zwischen 71.00 (**21**) und 71.06 ppm (**22**), diese sind damit im Vergleich zur freien 18-Krone-6 (70.7 ppm) leicht tieffeldverschoben (Tab. 7.2). Die Resonanzen der C-Atome im Triazolid-Anion liegen bei 148.03 (**21**), 149.17 (**22**) und 150.00 ppm (**20**), sie sind gegenüber dem Triazol mit 146.91 ppm ebenfalls tieffeldverschoben.

Tab. 7.2:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten [ppm] für Triazol und die Komplexe **20**, **21** und **22** (100.6 MHz **20** u. **21**; 50.3 MHz **22**, THF- $d_8$ ; 25 MHz, Triazol,  $\text{D}_2\text{O}$  ).

Zuordnung	Triazol	K-Triazolid ( <b>20</b> )	K-Triazolid ( <b>21</b> )	Rb-Triazolid ( <b>22</b> )
C3, 5	146.91	150.00	148.03	149.17
18-Krone-6	-	71.03	71.00	71.06

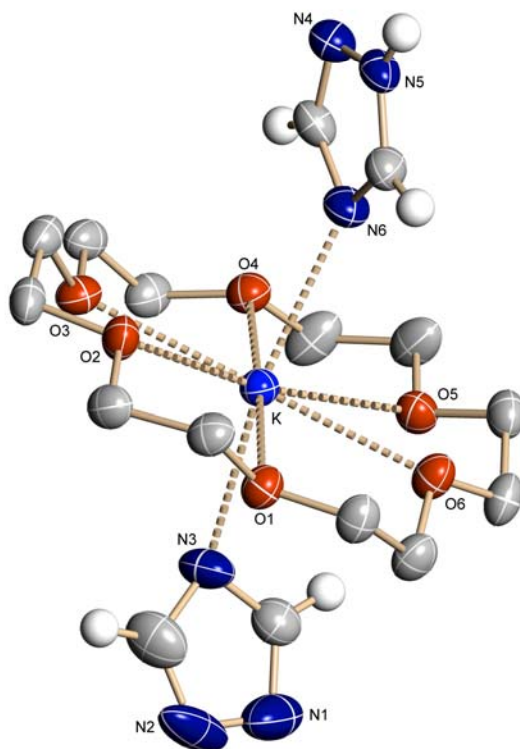
### 7.3 Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetalltriazolide

Von dem Rubidium- und Kalium-Komplex (**21**, **22**) konnten durch Umkristallisation aus heißem THF bzw. DME und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Durch die Umkristallisation aus heißem DME, THF, Diethylether und vorsichtiges Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit Hexan, konnte nur ein kristallines Pulver der Verbindung **20** gewonnen werden, welches keine geeigneten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse enthielt.

#### 7.3.1 Röntgenstrukturanalyse von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) (**21**)

Die Strukturbestimmung der farblosen Kristalle von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) (**21**) ergibt eine monokline Einheitszelle der Raumgruppe  $I2/a$  (Abb. 7.5). Es handelt sich um einen einkernigen Komplex, bei dem das Kalium-Ion von jeweils einem Triazol und Triazolid-Anion  $\eta^1$ -artig koordiniert wird. Röntgenographisch kann nicht zwischen dem Triazol und Triazolid-Anion, die beide jeweils zu 50% ein Wasserstoffproton tragen,

unterschieden werden. Der Kalium-Komplex stellt eine verzerrte hexagonale Bipyramide dar. Das Kalium-Ion, welches sich mit einer Abweichung von 6.8 pm im Wesentlichen in der O<sub>6</sub>-Ebene befindet, bildet die Grundfläche. Die Spitzen der Bipyramide werden mit einem N3–K–N6-Winkel von 165.8° durch die Stickstoffatome des Triazol- und Triazolid-Liganden eingenommen.



**Abb. 7.5:** Molekülstruktur von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) (**21**). Die Wasserstoffatome am Kronenether und die Fehlordnung der Stickstoff-Liganden sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel[°]: K–O1 285.1(2), K–O2 279.6(2), K–O3 284.4(2), K–O4 282.0(2), K–O5 281.0(2), K–O6 278.2(2), K–N6 280.6(2), K–N3 282.2(3), K–O<sub>6</sub>-Ebene 6.8, N3–K–N6 165.8(6).

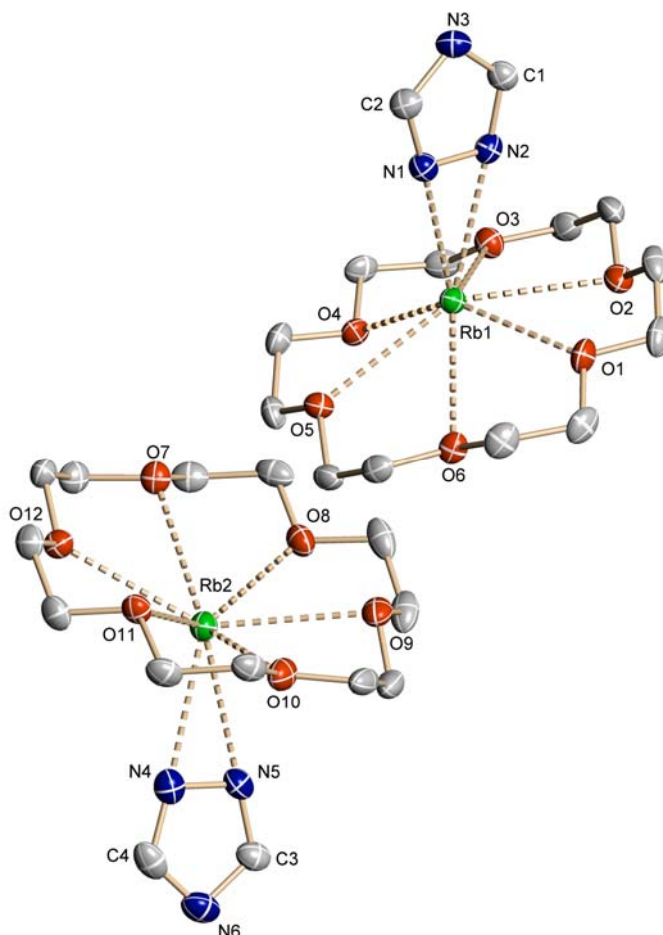
Damit unterscheidet sich die Verbindung **21** von dem Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) (**13**) (Kap. 4.4), bei dem ein „nacktes“ Pyrrolid-Anion und Pyrrol neben dem von 15-Krone-5 koordinierten Rubidium-Kation vorliegen. Für die K–O-Abstände werden sehr kurze Werte zwischen 278.2(2)-285.1(2) pm gefunden. In der Literatur sind mehrere Komplexe beschrieben, bei denen das Kalium-Ion in gleicher Weise wie in Verbindung **21** an zwei THF-Moleküle und einen 18-Krone-6-Liganden koordiniert. Dazu gehören [K(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>][MesBBMes(Ph)]<sup>[106]</sup>, [K(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>][Ti(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)]<sup>[107]</sup> und [K(18-Krone-6)(thf)<sub>2</sub>][GaCl(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]\*2THF<sup>[108]</sup>, im letzteren findet man mit 278.3(2)-285.2(2) pm annähernd gleiche K–O-Abstände wie in Verbindung **21**. Die K–N6-, K–N3-



Abstände sind mit 280.6(2) und 282.2(3) pm größer als bei Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (**8**) und Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (**18**) (271.2(3) pm, 266.7(2) pm, siehe Kap. 1.4.3, 6.3.1). Die Aufweitung der K–N-Abstände in Komplex **21** wird dadurch begünstigt, dass zwei Stickstoff-Liganden, die sich oberhalb und unterhalb der O<sub>6</sub>-Ebene befinden, an das Kalium-Ion koordinieren, während bei der Verbindungen **8** und **18** nur jeweils ein Stickstoff-Ligand koordiniert.

### 7.3.2 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) (**22**)

Die Verbindung **22** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  und liegt im Kristall als einkerniger Neutralkomplex vor. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Rubidiumtriazolid(18-Krone-6)-Einheiten (Abb. 7.6).



**Abb. 7.6:** Molekülstruktur von Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) (**22**) mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Wasserstoffatome sind nicht mitgezeichnet. Ausgewählte Abstände [pm]: Rb1–O1 286.1(2), Rb1–O2 308.0(2), Rb1–O3 292.9(2), Rb1–O4 299.5(1), Rb1–O5 296.5(2), Rb1–O6 299.1(2), Rb2–O7 307.2(2), Rb2–O8 295.2(2), Rb2–O9 305.3(2), Rb2–O10 288.0(2), Rb2–O11 304.6(2), Rb2–O12 295.1(2), Rb1–N1 294.5(2), Rb1–N2 290.2(2), Rb2–N4 289.1(2), Rb2–N5 301.1(2), Rb1–O<sub>6</sub>-Ebene 96.4(1), Rb2–O<sub>6</sub>-Ebene 101.4(1).

Es liegt keine „face-on“-Koordination des Triazolid-Anions vor, sondern das zentrale Rubidium-Ion wird  $\eta^2$ -artig über die freien Elektronenpaare der beiden benachbarten Stickstoffatome koordiniert. Dabei steht der Fünfring des Triazolid-Liganden mit  $174.0^\circ$  (Rb1:  $173.3^\circ$ , Rb2:  $174.7^\circ$ ) annähernd coplanar zur Rb–N–N-Fläche. Bei Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) (**17**) (Kap. 5.4.3, S.65), welches den gleichen Aufbau aufweist, findet man mit  $176.5^\circ$  einen etwas größeren Winkel. Für den Winkel zwischen der besten Ebene des Kronenether-Liganden und der Fläche des Triazolid-Anions ergeben sich für beide Moleküle der asymmetrischen Einheit mit  $88.75^\circ$  (Rb1) und  $64.13^\circ$  (Rb2) zwei stark voneinander abweichende Winkel. Die Rb–N-Abstände liegen zwischen 289.1(2) und 301.1(2) pm (Rb1–N1 294.5(2) pm, Rb1–N2 290.2(2) pm, Rb2–N4 289.1(2) pm und Rb2–N5 301.1(2) pm). Im Vergleich zu Verbindung **17** (Rb–N1 286.6(2) pm, Rb–N2 286.7(2) pm) liegt hier eine asymmetrische Koordination mit etwas größeren Bindungslängen zu den Stickstoffatomen des Triazolid-Liganden vor. Die Sauerstoffatome des 18-Krone-6-Liganden komplexieren das Rubidium-Ion in üblicher Weise (Sauerstoffatome des Kronenethers liegen alternierend 16.1–28.9 pm unter- und oberhalb der  $O_6$ -Ebene, Rb–O-Abstände: 286.1(2)–308.0(2) pm). Vergleicht man diese Abstände mit einer Vielzahl von „Rb(18-Krone-6)-Systemen“ stellt man eine sehr gute Übereinstimmung mit den Standardbindungsabständen, die von 286.2–315.2 pm reichen, fest (Tab. 7.3). Der Ionenradius des Rubidium-Ions ( $2.94 \text{ \AA}$ ) ist etwas zu groß, um in den Hohlraum des Kronenethers ( $2.6 \text{ \AA}$ ) zu passen, deshalb beobachtet man eine Verschiebung des Rubidium-Ions in Verbindung **22** aus der  $O_6$ -Ebene von 98.9 pm (Rb1– $O_6$ -Ebene 96.4(1), Rb2– $O_6$ -Ebene 101.4(1)). Die innerhalb dieser Arbeit untersuchten fünf Verbindungen mit einem „Rb(18-Krone-6)-System“ weisen eine Verschiebung des Kations von 85–104 pm aus der  $O_6$ -Ebene des Kronenethers auf. In anderen Rb(18-Krone-6)-Komplexen werden zum Teil deutlich größere Verschiebungen (Rb– $O_6$ -Abstände) beobachtet (81–122 pm) (Tab. 7.3).

Tab. 7.3: Ausgewählte Abstände [pm] in Komplexen mit „Rb(18-Krone-6)-Einheiten“.

Komplex	Rb–O	Rb–O (Mittelwert)	Rb–O <sub>6</sub> -Ebene	Lit.
[RbFl(18-Krone-6)]*0.5Toluol	288.1-301.5	294.5	87	78
[RbFl(18-Krone-6)]*0.5THF	286.7-300.5	293.0	83	78
[RbInd(18-Krone-6)]	284.3-303.3	294.0	86	78
[RbCp(18-Krone-6)]*DME	293.4-307.6	296.4	93	78
[Rb(18-Krone-6)(12-Krone-4)Na]	296.9-310.1	304.9	122	77
[Rb(18-Krone-6)Rb]	288.0-302.4	295.6	93	109
[Rb(18-Krone-6)(12-Krone-4)Rb]	297.6-308.0	303.2	120	77
[Rb(18-Krone-6)O <sub>3</sub> *NH <sub>3</sub> ]	290.5-305.8	297.6	100	110
[Rb(18-Krone-6)] <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]	290.8-303.9	298.1	81	76
[Rb(18-Krone-6)] <sub>2</sub> [Zn <sub>2</sub> Se <sub>10</sub> ]	288.3-315.2	300.3	-	111
[Rb(18-Krone-6)(NCS)] <sub>2</sub>	292.9-314.6	302.4	119	112, 113
[Rb(18-Krone-6)(N <sub>4</sub> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> )] <sub>2</sub>	287.5-303.0	295.4	-	114
<b>26</b>	286.2-304.2	293.3	85	Kap. 8.3.2
<b>19</b>	288.0-302.4	294.2	88	Kap. 6.3.2
<b>17</b>	290.1-305.3	297.4	102	Kap. 5.4.3
<b>9</b>	290.3-310.8	299.1	104	Kap. 1.4.4
<b>22</b>	<b>286.1-308.0</b>	<b>298.1</b>	<b>99</b>	<b>Kap. 7.3.2</b>

### 7.3.3 Die Stickstoff-Liganden von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) (21) und Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) (22) im Vergleich

Die beiden Verbindungen Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) (21) und Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) (22) sind grundsätzlich verschieden aufgebaut. Bei Verbindung 22 ist ein Triazolid-Anion  $\eta^2$ -artig an das zentrale Rubidium-Kation koordiniert, während bei Verbindung 21 das Kalium-Kation ober- und unterhalb seiner besten Ebene jeweils von einem Triazolid-Anion und neutralem Triazol  $\eta^1$ -artig koordiniert wird.

Vergleicht man die Bindungsverhältnisse des neutralen 1,2,4-Triazols<sup>[115]</sup> mit dem anionischen Triazolid-Ion der Verbindung 22, so stellt man fest, dass aufgrund der Abstoßung der beiden „freien Elektronenpaare“ am N1 und N2 im Triazolid-Anion (VSEPR-Modell) der Bindungsabstand zwischen den beiden N-Atomen mit 138.4 pm größer als im neutralen

Triazol (135.9 pm) ist (Tab. 7.4). Das Wasserstoffatom des 1,2,4-Triazols befindet sich an Position N2, womit der N1–N2–C1-Winkel mit 110.2° wesentlich größer als der gleiche Winkel im Triazolid-Anion der Verbindung **22** (104.8°) ist. Hierfür ist der größere Raumbedarf des „freien Elektronenpaares“ am N-Atom (**22**) im Vergleich zur Elektronenwolke der N–H-Bindung im neutralen Triazol verantwortlich (VSEPR-Modell). Im Triazolid-Anion der Verbindung **22** findet man mit 99.9° (C1–N3–C2) den kleinsten von allen Winkeln, während die restlichen Winkel entsprechend größer sind als im neutralen Triazol (Tab. 7.4).

Das Triazol und Triazolid-Anion der Verbindung **21** weisen eine Stellungsfehlordnung (50:50; neutrales Triazol:Triazolid-Anion) auf, woraus sich für die Winkel und Bindungslängen im Stickstoff-Liganden eine Überlagerung zwischen einem neutralem Triazol und Triazolid-Anion ergibt. Zum Vergleich sind daher die Abstände und Winkel über beide fehlgeordneten Stickstoff-Liganden in Verbindung **21** gemittelt. Aufgrund dieser Fehlordnung sollte sich für die Bindungsabstände und Winkel im Fünfring annähernd ein Mittelwert zwischen dem neutralen 1,2,4-Triazol und dem Triazolid-Anion ergeben. Dies wird größtenteils durch die gefundenen Werte bestätigt, insbesondere die Winkel des gemittelten stickstoffhaltigen Liganden in Komplex **21** liegen zwischen dem des neutralen Triazols und des Triazolid-Anions der Verbindung **22** (Tab. 7.4).

Tab. 7.4: Abstände [pm] und Winkel [°] der Stickstoff-Liganden von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) (**21**) und Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) (**22**).

	1,2,4-Triazol <sup>[115]</sup>	Triazol(id) ( <b>21</b> ) (Gemittelt über beide Liganden)	Triazolid-Anion ( <b>22</b> ) (Gemittelt über beide Moleküle)
N1–N2	135.9	135.2	138.4
N2–C1	133.1	131.8	132.6
C1–N3	132.4	132.2	134.2
N3–C2	135.9	133.8	134.4
C2–N1	132.3	130.6	132.7
N1–N2–C1	110.2	107.4	104.8
N2–C1–N3	110.1	113.0	115.4
C1–N3–C2	103.0	100.7	99.9
N3–C2–N1	114.6	115.7	115.3
C2–N1–N2	102.1	103.4	104.6

## 8 Synthese und Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallindolide

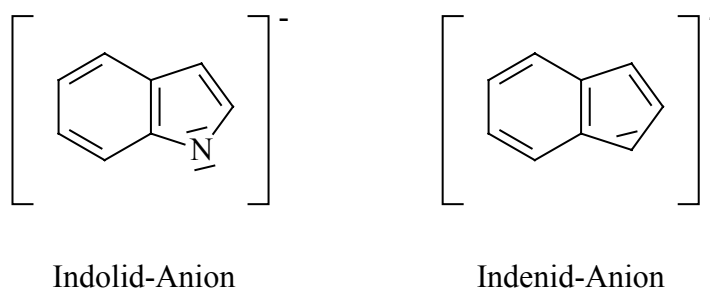
### 8.1 Einleitung

Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den Synthesen und Strukturuntersuchungen der Basen-Addukte der Alkalimetallindolide.

Der farblose Feststoff Indol findet sich in geringer Menge im Steinkohlenteer, sowie in Fäkalien als Abbauprodukt der Aminosäure Tryptophan wieder. Wichtige in der Natur vorkommende Indolderivate sind u.a. Tryptophan (Aminosäure), 3-Indolylessigsäure (Auxin, Phytohormon), Skatol, Indoxyl und Indigo. Indol wurde 1866 von *A. Baeyer* erstmals aus Abbauprodukten des Indigos hergestellt<sup>[116]</sup>. Als Indolderivate in der technischen Anwendung treten hauptsächlich die Indigofarbstoffe auf<sup>[34]</sup>.

Die NH-Acidität von Indol ( $pK_A = 16.97$ )<sup>[117]</sup> ist etwas stärker als die von Pyrrol ( $pK_A = 17.51$ )<sup>[11]</sup>, was auf die Anellierung des Pyrrolkerns mit einem Benzolkern und die damit verbundene bessere Möglichkeit zur Ladungsverteilung im Anion zurückzuführen ist.

Das heterocyclische Indolid-Anion ist isoelektronisch zum Indenid-Anion (Abb. 8.1) und besitzt ebenfalls ein aromatisches  $10\pi$ -Elektronensystem. Da das Indolid-Anion ein heterocyclisches Amid-Anion ist, sollte es ähnlich wie die Dialkylamide eine große Tendenz haben, über das „lone-pair“ am N-Atom eine M–N– $\sigma$ -Bindung zu bilden<sup>[118]</sup>. Daneben ist aber auch in Analogie zum Indenid-Anion eine Koordination über das  $\pi$ -Elektronensystem des Liganden denkbar.

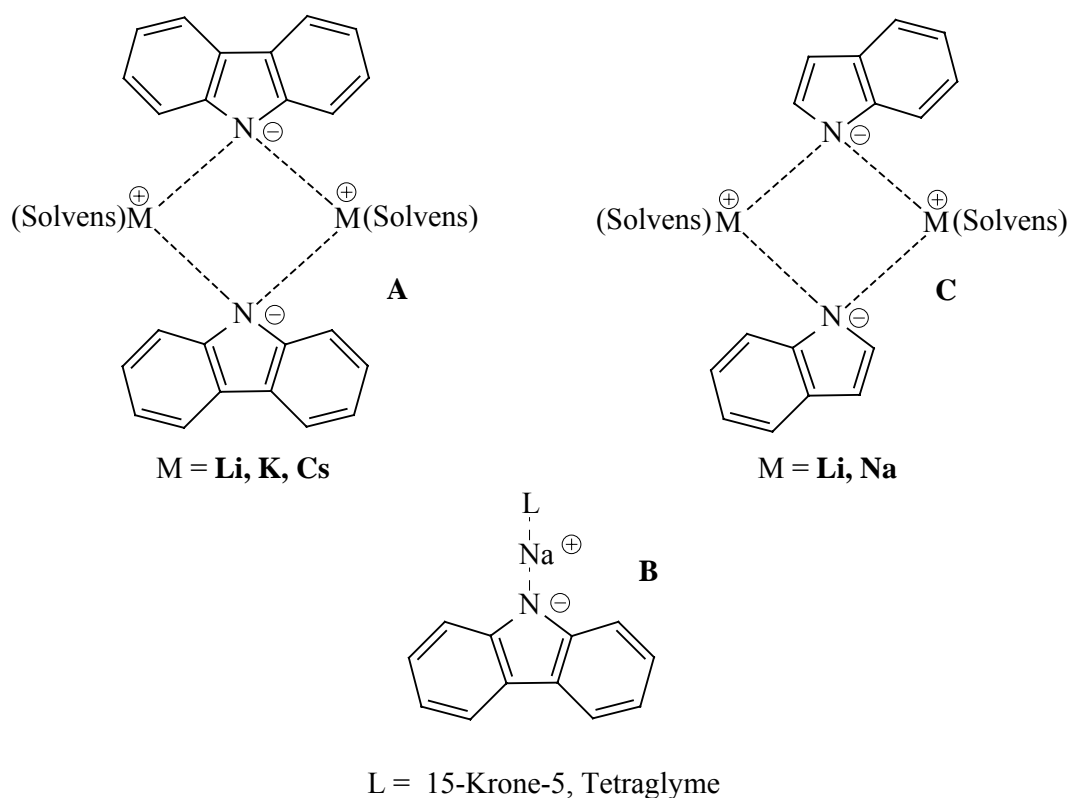


**Abb. 8.1:** Indolid- und Indenid-Anion.

Die Strukturen von unsolvatisierten Alkalimetallindoliden sind unbekannt. Wie bei dem Lithiumindenid ( $\text{LiC}_9\text{H}_7$ )<sup>[23]</sup> und den strukturell gut untersuchten Lithiumamiden ( $\text{LiNR}_2$ )<sup>[118]</sup> sind polymere Aggregate zu erwarten, die sich nur von koordinierenden Lösemitteln zu löslichen niedermolekularen Solvat-Komplexen abbauen lassen. Bisher wurde über die

Struktur von vier solvatisierten Alkalimetallindoliden (Tab. 8.1) mit einem unsubstituierten Indolid-Anion ( $C_8H_6N^-$ ) berichtet. Lithiumindolid(TMEDA)<sup>[27]</sup> und Lithiumindolid(THF)<sub>2</sub><sup>[28]</sup> sowie Natriumindolid(TMEDA)<sup>[27]</sup> und Natriumindolid(PMDTA)<sup>[27]</sup> sind dimer aufgebaut und besitzen einen zentralen  $M_2N_2$ -Vierring **C** (Abb. 8.2). Solche dimeren Strukturen sind typisch für solvatisierte Alkalimetallamide<sup>[118,119]</sup>.

Schließlich wurde noch über die Struktur von vier Alkalimetallindoliden mit substituierten Indolid-Anionen berichtet. Lithium-2-(*tert*-butyl-dimethylsilyl)indolid-tris(tetrahydrofuran) liegt (wohl wegen des sperrigen *tert*-Butylsilyl-substituenten) im Kristall monomer vor<sup>[120]</sup>. Kalium-2,3-dimethylindolid(DME)<sub>2</sub><sup>[29]</sup> ist dimer, Kalium-2,3-dimethylindolid(THF)<sup>[29]</sup> polymer und Dinatrium-7-methylindolid-hexamethylidisilazid(THF)<sub>2</sub><sup>[30]</sup> tetramer aufgebaut.



**Abb. 8.2:** Verschiedene Strukturtypen von Alkalimetallcarbazoliden und -indoliden.

Verwandt mit den Indoliden sind die Carbazolide, die man als Benzopyrrolide bzw. Dibenzopyrrolide auffassen kann. Neben solvatisierten Lithiumcarbazolid<sup>[70]</sup> sind auch die Strukturen der dimeren Carbazolide von Kalium und Cäsium<sup>[121]</sup> **A** aufgeklärt worden, die in dimerer Form vorliegen (Abb. 8.2). Außerdem wurden Strukturuntersuchungen an monomeren Natriumcarbazoliden durchgeführt, die neben dem Carbazolid-Anion verschiedene Sauerstoffliganden<sup>[75]</sup> enthalten **B** (Abb. 8.2).

Tab. 8.1: Röntgenographisch untersuchte Basen-Addukte von Alkalimetallindolide.

Alkalimetallindolide	Aggregation	Haptizität	Literatur	Jahr
$[\text{LiC}_8\text{H}_6\text{N}(\text{tmeda})]_2$	dimer	$\eta^1$	27	1990
$[\text{LiC}_8\text{H}_6\text{N}(\text{thf})_2]_2$	dimer	$\eta^1$	28	1995
$[\text{NaC}_8\text{H}_6\text{N}(\text{tmeda})]_2$	dimer	$\eta^1$	27	1990
$[\text{NaC}_8\text{H}_6\text{N}(\text{pmdta})]_2$	dimer	$\eta^1$	27	1995

## 8.2 Synthese von Kronenether-Addukten der Alkalimetallindolide

Aufgrund der NH-acidität des Indols lassen sich die entsprechenden Alkalimetall-Salze leicht durch eine Metallierung darstellen. Die Alkalimetallindolide wurden daher in THF durch Metallierung von Indol mit Butyllithium, Natriummetall, Kaliumhydrid bzw. Rubidium- oder Cäsium-hexamethyldisilazid (Verhältnis 1:1) hergestellt (Abb. 8.3).

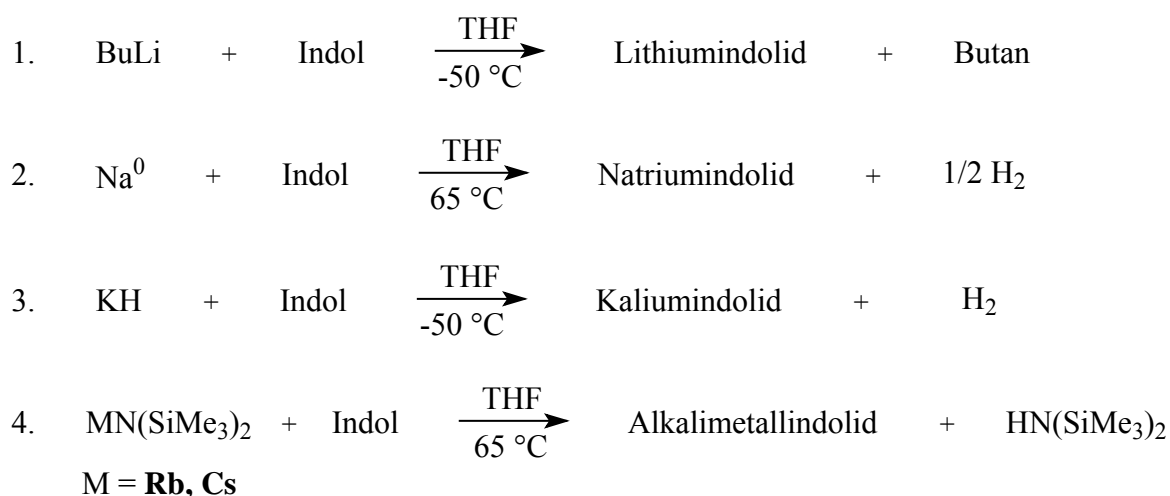
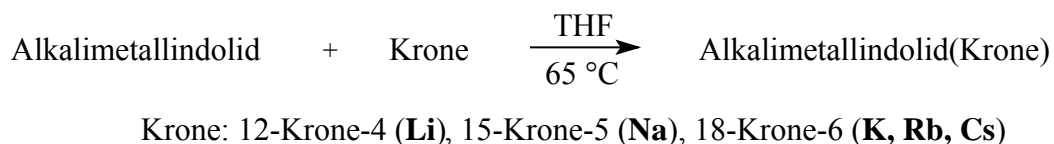


Abb. 8.3: Synthese der Alkalimetallindolide.

Zur Darstellung der Basen-Addukte der Alkalimetallindolide wurden sie in der Wärme ohne Isolierung sofort mit einem geeigneten Kronenether-Liganden umgesetzt (Lithiumindolid: 12-Krone-4, Natriumindolid: 15-Krone-5, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumindolid: 18-Krone-6, Abb. 8.4).



**Abb. 8.4:** Synthese der Basen-Addukte der Alkalimetallindolide.

Die Substanz der Zusammensetzung  $[\text{M}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})(\text{Krone})]$  [ $\text{M} = \text{Li}$  (**23**),  $\text{Na}$  (**24**),  $\text{K}$  (**25**),  $\text{Rb}$  (**26**),  $\text{Cs}$  (**27**)] konnte jeweils in kristalliner Form erhalten werden. Die Einkristalle von Verbindung **27** enthalten zusätzlich ein halbes äquivalent THF als Kristallsolvents pro Formeleinheit.

### 8.2.1 Eigenschaften von Kronenether-Addukten der Alkalimetallindolide

Die erhaltenen Komplexe sind sowohl in fester Form, als auch in Lösung sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Lichteinfall scheint keine Veränderung hervorzurufen. Alle Verbindungen sind farblose Substanzen die keine exakten Schmelzpunkte aufweisen, sondern sich zwischen 149 °C (Cs-Komplex) und 220 °C (Na-Komplex) zersetzen.

Die in Nujol aufgenommenen IR-Spektren der Verbindungen zeigen die erwarteten Absorptionen des Indolid-Anions. Für die aromatischen C–H-Valenzschwingungen werden meist zwei bis drei schwächere Absorptionsbanden oberhalb von 3000  $\text{cm}^{-1}$  (3083-3031  $\text{cm}^{-1}$ ), für die C=C-Valenzschwingungen schwache Banden zwischen 1591-1573  $\text{cm}^{-1}$  und für die C–H-Deformationsschwingungen (out of plane) ein bis zwei mittelstarke Banden zwischen 742-708  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die C–O-Valenzschwingungen der Kronenether finden sich als starke Banden zwischen 1103-1111  $\text{cm}^{-1}$  wieder.

Die Komplexe sind in THF schlecht bis gut löslich. Wegen der geringen Löslichkeit des Lithium- und Kaliumkomplexes in THF- $d_8$  konnten keine brauchbaren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhalten werden, die Löslichkeit des Natriumkomplexes war für die Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums zu gering.

Die Protonen-Resonanzen der Kronenether-Liganden ergeben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 3.62 (**24**), 3.47 (**26**) bzw. 3.38 ppm (**27**). Freie 15-Krone-5 und 18-Krone-6 weist jeweils ein Singulett bei 3.57 bzw. 3.55 ppm auf, es wird also bei **24** eine leichte Tieffeldverschiebung und bei **26** und insbesondere **27** eine Hochfeldverschiebung beobachtet. Nur relativ geringe Hoch- aber auch Tieffeldverschiebungen findet man für die Protonen-



Resonanzen beim Übergang vom neutralen Indol zum komplexierten Indolid-Anion (Tab. 8.2). Die Multipletts für H3 und H4 zeigen jeweils eine Hochfeldverschiebung, ebenso das Multiplett doppelter Intensität, das von H5 und H6 herrührt. Dagegen wird das Multiplett von H2 und H7 geringfügig tieffeldverschoben.

Tab. 8.2:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ppm] für Indol und die Komplexe **24**, **26** und **27** (200 MHz, THF- $d_8$ ). Alle Resonanzen treten als zum Teil sich überlagernde Multipletts auf (Singulett für den Kronenether-Liganden).

Indol <sup>[117]</sup>	Na-Indolid ( <b>24</b> )	Rb-Indolid ( <b>26</b> )	Cs-Indolid ( <b>27</b> )
7.16 (H2)	7.22 (H2)	7.30-7.37 (H2,4,7)	7.30-7.45 (H2,4,7)
6.39 (H3)	6.24 (H3)	6.17 (H3)	6.19 (H3)
7.50 (H4)	7.39 (H4)	7.30-7.37 (H2,4,7)	7.30-7.45 (H2,4,7)
6.90-7.07 (H5,6)	6.65-6.80 (H5,6)	6.47-6.61 (H5,6)	6.50-6.68 (H5,6)
7.31 (H7)	7.30 (H7)	7.30-7.37 (H2,4,7)	7.30-7.45 (H2,4,7)
-	3.62 (15-Krone-5)	3.47 (18-Krone-6)	3.38 (18-Krone-6)

Hoch- aber auch Tieffeldverschiebungen beobachtet man ebenfalls für die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzen beim Übergang vom neutralen Indol zum Anion (Tab. 8.3). Die Signale für C3, C4, C5 und C6 werden etwas hochfeldverschoben, die für C2, C7, C8 und C9 entschirmt. Dieser Befund deckt sich völlig mit den Ergebnissen der  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen, wo ebenfalls nur für H3, H4, H5 und H6 eine Hochfeldverschiebung beobachtet wird. Praktisch keine Änderung in der chemischen Verschiebung tritt für die C-Atome der Kronenether-Liganden bei der Komplexierung ein. Freie 18-Krone-6 zeigt ein Signal bei 70.7 ppm, bei den Alkalimetall-Komplexen **26** und **27** tritt diese Resonanz bei 71.2 und 70.9 ppm auf.

Tab. 8.3:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [ppm] für Indol und die Komplexe **26** und **27** (50.3 MHz, THF- $d_8$ ).

Indol <sup>[117]</sup>	Rb-Indolid ( <b>26</b> )	Cs-Indolid ( <b>27</b> )	Zuordnung
124.7	138.3	138.8	C2
102.1	97.5	97.7	C3
120.8	117.3	117.5	C4
119.8	116.1	116.0	C5
121.8	118.9	118.9	C6
111.4	114.9	114.8	C7
135.7	147.8	148.4	C8
128.3	132.4	133.1	C9
-	71.2	70.9	18-Krone-6

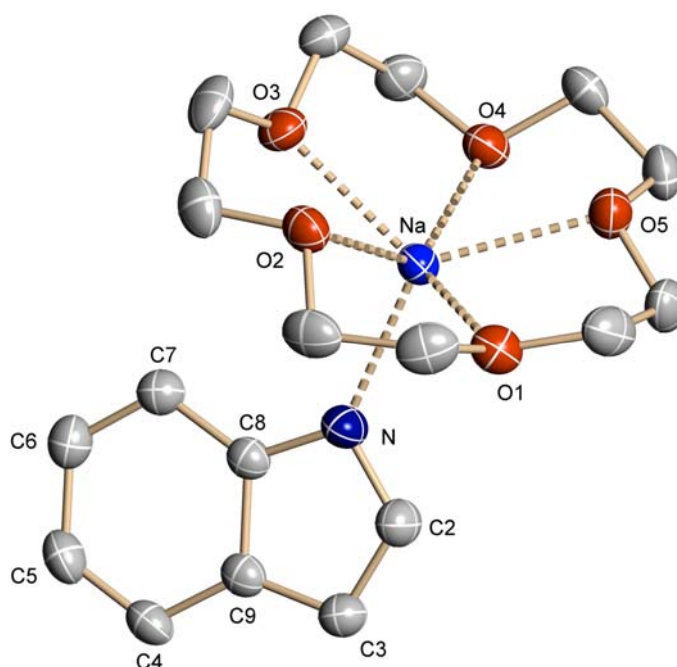
### 8.3 Röntgenstrukturanalyse von Kronenether-Addukten der Alkalimetallindolide

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalysen, der Natrium-, Rubidium-, und Cäsium-Komplexe (**24**, **26** und **27**), konnten durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur bzw.  $-20\text{ °C}$  erhalten werden. Vom Lithium- und Kalium-Komplex **23** und **25** konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit in THF, DME, Diethylether, Toluol und Hexan keine Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Alle „Nicht-Wasserstoff-Atome“ wurden mit anisotropen, die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Um das Stickstoffatom richtig zuzuordnen, wurden zunächst alle Atome im Indolid-Anion mit der Streukurve eines C-Atoms behandelt. Für dieses Atom ergab sich ein kleinerer Temperaturfaktor als für die anderen C-Atome. Des Weiteren konnte man aufgrund der kleineren Bindungslängen zwischen Stickstoff und den benachbarten C-Atomen, im Vergleich zum Abstand der C-Atome untereinander, dem Stickstoffatom zweifelsfrei eine feste Position im Indolid-Anion zuordnen. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 8.4 aufgeführt.

### 8.3.1 Röntgenstrukturanalyse von Natriumindolid(15-Krone-5) (**24**)

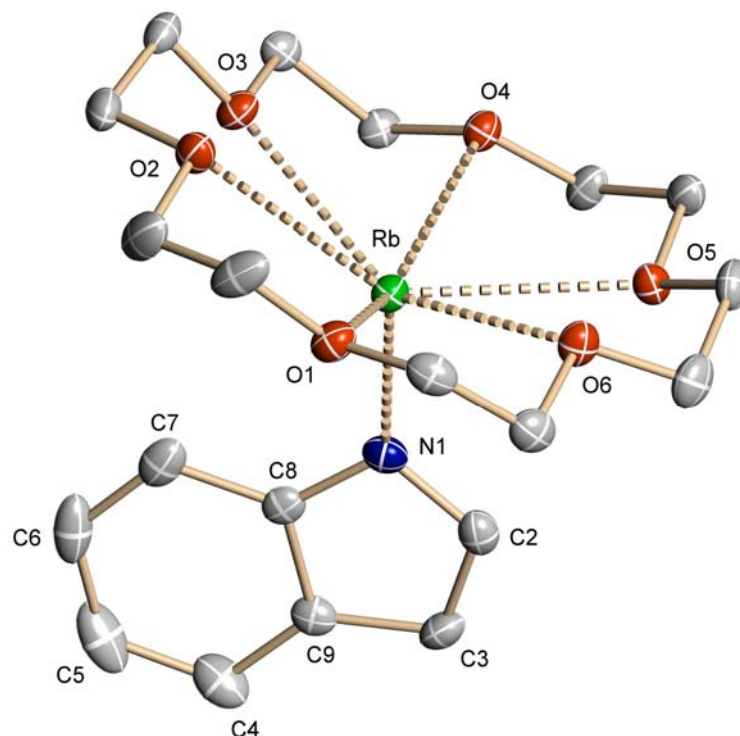
Die Struktur von Natriumindolid(15-Krone-5) (**24**) konnte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  gelöst und verfeinert werden. Die Verbindung **24** ist ein einkerniger Komplex der eine  $\eta^1$ -Wechselwirkung zwischen dem N-Atom des Indolid-Liganden und dem Metall-Kation aufweist (Abb. 8.5). Der Na–N-Abstand in Komplex **24** ist mit 233.1 pm recht kurz. Die dimeren Komplexe Natriumindolid(TMEDA) und Natriumindolid(PMDTA) weisen Na–N-Abstände zwischen 235.6 und 248.1 pm auf<sup>[27]</sup>, also größere Werte, obwohl hier mit vier und fünf eine kleinere Koordinationszahl am Natriumion vorliegt als in Komplex **24**, der einen verzerrt pentagonal-pyramidalen Bau aufweist, also die Koordinationszahl sechs besitzt. Der Kronenether-Ligand bei **24** zeigt eine Rotationsfehlordnung, wie sie häufiger bei Natrium-15-Krone-5-Komplexen beobachtet wird. Man findet Na–O-Abstände zwischen 238.3 und 245.8 pm, die damit kleiner sind als im Komplex Natriumindenid(15-Krone-5) (243.6-250.9 pm)<sup>[27]</sup>. Der  $\eta^5$ -gebundene Indenyl-Ligand hat auch einen größeren Platzbedarf als das nur  $\eta^1$ -koordinierte Indolid-Anion im Komplex **24**. Das N-Atom des Indolids liegt annähernd in der Ebene der drei umgebenden Atome (Winkelsumme  $359.7^\circ$ ). Aus sterischen Gründen ist der Winkel Na–N–C8 mit  $136.1^\circ$  deutlich größer als der Winkel Na–N–C2 mit  $119.2^\circ$ . Bei gleichen Winkeln würden sich das H-Atom an C7 und das Na<sup>+</sup>-Ion zu nahe kommen.



**Abb. 8.5:** Molekülstruktur von Natriumindolid(15-Krone-5) (**24**). Die Wasserstoffatome und die Fehlordnung des Kronenether-Liganden sind nicht mitgezeichnet.

### 8.3.2 Röntgenstrukturanalyse von Rubidiumindolid(18-Krone-6) (26)

Der Rubidium-Komplex (26) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Wie die Verbindung 24 ist Rubidiumindolid(18-Krone-6) ein einkerniger Komplex (Abb. 8.6). Der Rb–N-Abstand beträgt 284.5 pm und ist damit um 51.4 pm größer als der Na–N-Abstand in Komplex 24, was recht gut mit der Differenz der Ionenradien, die nach Shannon 50 pm<sup>[69]</sup> beträgt, übereinstimmt. Bisher existiert erst eine weitere Strukturbestimmung von einem Rubidium-amid, dem dimer aufgebauten Rubidium-hexamethyldisilazid<sup>[122]</sup>. Hier ist der Rb–N-Abstand 287.8 und 295.6 pm groß. Bei 26 liegt das N-Atom des planaren Indolids nicht exakt in der Ebene der umgebenden Atome Rb, C2 und C8, sondern befindet sich 20.3 pm außerhalb dieser Ebene. Der Winkel Rb–N–C8 mit 127.3° ist anders als bei Komplex 24 nur wenig größer als der Winkel Rb–N–C8 mit 124.4°, da der Rb–N-Abstand so groß ist, dass es zu keiner größeren sterischen Behinderung mit dem H-Atom an C7 mehr kommt. Die Sauerstoffatome des 18-Krone-6-Liganden zeigen Abstände zwischen 286.3 und 304.2 pm zum Rubidiumion. Man findet damit praktisch die gleichen Werte wie für die einkernigen 18-Krone-6-Komplexe des Rubidiumcyclopentadienids, -indenids und -fluorenids (284.3–304.1 pm)<sup>[78]</sup>.



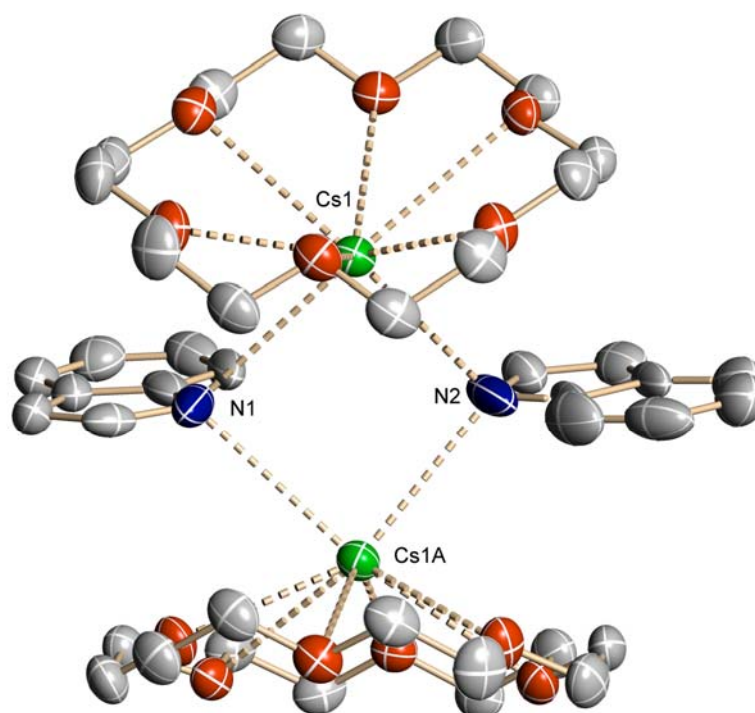
**Abb. 8.6:** Molekülstruktur von Rubidiumindolid(18-Krone-6) (26). Die Wasserstoffatome sind nicht mitgezeichnet.

Die Verbindungen **24** und **26** sind beides einkernige Komplexe. Bisher ist erst ein weiterer einkerniger Indolid-Komplex in der Literatur beschrieben worden und zwar das Lithium-2-(*tert*-butyldimethylsilyl)indolid-tris(tetrahydrofuran)<sup>[120]</sup>. Hier verhindert der sperrige Butyldimethylsilyl-Substituent in 2-Stellung des Indolids die sonst zu beobachtende Dimerisierung bei den strukturell bekannten Alkalimetall-indolid-Ether- bzw. -Amin-Solvaten<sup>[27,28,29]</sup>.

### 8.3.3 Röntgenstrukturanalyse von Cäsiumindolid(18-Krone-6)-semitetrahydrofuran (**27**)

Der Cäsium-Komplex (**27**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12$  und ist im Gegensatz zu den Komplexen **24** und **26** zweikernig aufgebaut (Abb. 8.7). Pro dimerer Einheit kristallisiert ein nicht-koordinierendes THF-Solvens-Molekül mit aus, so dass die Einkristalle von **27** die Zusammensetzung  $[\text{Cs}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})(18\text{-Krone-6})]_2 \cdot \text{THF}$  besitzen.

Ähnlich wie im Lithiumindolid(TMEDA)<sup>[27]</sup>, Lithiumindolid(THF)<sub>2</sub><sup>[28]</sup>, Natriumindolid(TMEDA)<sup>[27]</sup> und Natriumindolid(PMDTA)<sup>[27]</sup> findet man bei **27** einen zentralen  $\text{M}_2\text{N}_2$ -Vierring. Eine solche Struktur ist typisch für solvatisierte Alkalimetallamide<sup>[118,119]</sup>.



**Abb. 8.7:** Molekülstruktur von Cäsiumindolid(18-Krone-6)-semitetrahydrofuran (**27**). Das THF, die Wasserstoffatome und die Fehlordnung des Indolid-Liganden sind nicht mitgezeichnet.

Der zentrale  $\text{Cs}_2\text{N}_2$ -Vierring zeigt eine deutliche Abweichung von der Planarität. Das Stickstoffatom (N1) des ersten Indolid-Anions weist längere Bindungen zu den Cäsiumatomen (328.8 und 329.0 pm) auf als das N-Atom (N2) des zweiten Indolid-Anions (310.2 und 314.1 pm). Die Winkel N–Cs–N liegen bei 86.0 und 85.3°, die Winkel Cs–N–Cs bei 86.9 bzw. 92.9°. Die Sauerstoffatome des 18-Krone-6-Liganden zeigen Abstände zwischen 305.8 und 326.8 pm zum Cäsiumion. Da im Cäsium-Komplex **27** das Indolid-Anion über zwei Lagen fehlgeordnet ist, sind in der Tabelle 8.4 keine Bindungslängen und -winkel für das Indolid-Anion in **27** aufgeführt. Die Bindungsparameter werden durch eine Fehlordnung in aller Regel deutlich verfälscht.

### 8.3.4 Die Bindungsverhältnisse des Indolid-Anions und des neutralen Indols im Vergleich

Beim Übergang vom neutralen Indol zum Indolid-Anion ändern sich nur einige Bindungslängen und -winkel deutlich (um mehr als 3 pm bzw. 3°; siehe Tab. 8.4). Am auffälligsten ist die Verkleinerung des Winkels am N-Atom (Winkel C2–N–C8) um ca. 6° beim Übergang ins Anion (für die Abstände und Winkel im neutralen Indol siehe Anmerkung im Literaturverzeichnis<sup>[123]</sup>). Hierfür ist der größere Raumbedarf des „freien Elektronenpaares“ am N-Atom im Vergleich zur Elektronenwolke der N–H-Bindung verantwortlich (VSEPR-Modell). Die Winkel N–C2–C3 und N–C8–C9 werden dagegen um ca. 4° größer. Alle anderen Bindungswinkel ändern sich nur geringfügig. Die Bindungslänge C2–C3 wird beim Übergang ins Anion um ca. 4 pm aufgeweitet, ebenso der Abstand C8–C9 (ebenfalls um ca. 4 pm). Alle anderen Bindungslängen ändern sich nur wenig. Berechnungen auf dem DFT-Niveau (B3LYP/6-311+G\*) und MP2-Rechnungen (MP2/6-311+G\*) vom neutralen Indol und vom Indolid-Anion bestätigen die experimentell gefundenen Differenzen in den Bindungsabständen und -winkeln. Für die Winkel an N, C2 und C8 betragen die berechneten Differenzen jeweils 5°, für die Bindungslängen C2–C3 und C8–C9 3 pm. Auch die Absolutwerte der Bindungslängen und -winkel im Indolid-Anion zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und MO-Rechnung (Tab. 8.4).

Weiterhin gibt es eine Röntgenstrukturanalyse eines Indolid-Indol-Salzes, in dem ein neutrales Indol über eine starke Wasserstoff-Brückenbindung mit dem N-Atom eines Indolid-Anions verknüpft ist<sup>[124]</sup>. Als positiv geladenes Gegenion tritt das  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+$ -Kation auf. Leider sind in dieser Verbindung neutrales Indol und Indolid-Anion fehlgeordnet, so dass man dieser Struktur keine exakten Bindungslängen und -winkel entnehmen kann.

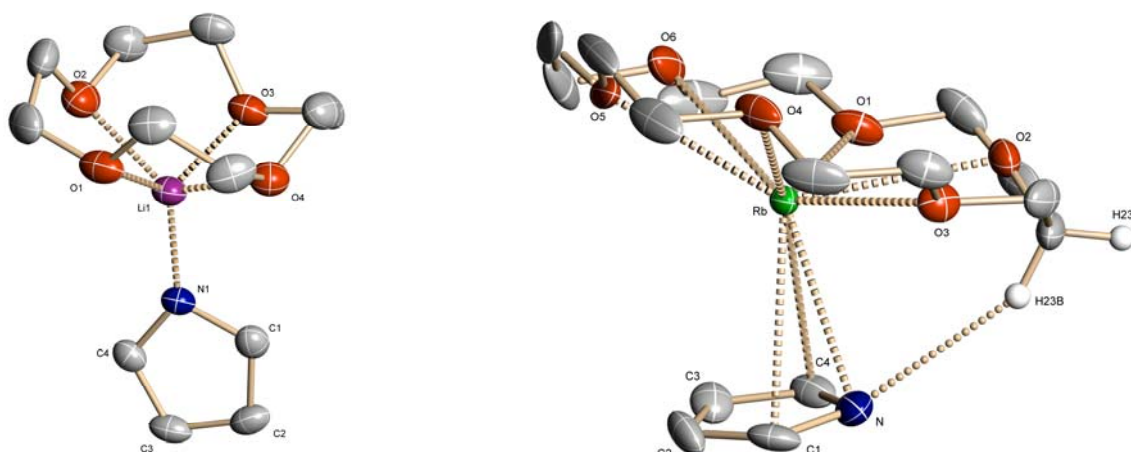
Tab. 8.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **24** und **26** sowie berechnete Werte für das Indolid-Anion (**a**: MP2/6-311+G\*, **b**: B3LYP/6-311+G\*).

	<b>24</b>	<b>26</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
M–N	233.1(2)	284.5(1)	-	-
N–C2	136.4(2)	136.6(2)	136.6	135.8
N–C8	136.8(2)	137.2(2)	136.9	136.7
C2–C3	138.4(2)	137.8(2)	140.9	140.1
C3–C9	141.7(3)	141.5(2)	142.1	142.2
C4–C9	140.4(2)	140.2(2)	141.5	140.8
C4–C5	137.6(3)	137.1(3)	139.5	139.1
C5–C6	140.9(3)	139.9(3)	142.1	141.5
C6–C7	137.9(3)	138.1(3)	139.6	139.1
C7–C8	140.7(3)	140.1(3)	141.1	140.6
C8–C9	143.5(2)	143.1(2)	145.4	145.0
M–N–C2	119.2(1)	124.4(1)	-	-
M–N–C8	136.1(1)	127.3(1)	-	-
C2–N–C8	104.4(1)	103.9(1)	103.9	104.4
N–C2–C3	114.0(2)	113.9(2)	114.3	114.3
C2–C3–C9	105.1(2)	105.3(2)	105.0	105.0
C3–C9–C8	105.3(2)	104.9(2)	104.8	104.7
N–C8–C9	111.2(2)	111.6(2)	112.0	111.6
C9–C4–C5	119.7(2)	119.3(2)	119.5	119.7
C4–C5–C6	120.9(2)	121.4(2)	120.9	120.8
C5–C6–C7	121.1(2)	121.0(2)	120.8	120.8
C6–C7–C8	118.9(2)	118.7(2)	119.4	119.6
C7–C8–C9	120.2(2)	120.3(2)	119.9	119.7
C4–C9–C8	119.3(2)	119.3(1)	119.5	119.4

## 9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Alkalimetallazolide und gliedert sich dabei in die fünf Bereiche: *Kronenether-Addukte der Alkalimetallpyrrolide*, *basenfreie Alkalimetallpyrrolide*, *Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide und deren Kronenetherkomplexe*, *Synthese und Struktur eines Salzes mit einem „nackten“ Pyrrolid-Anion* und *Kronenether-Addukte der Alkalimetallpyrazolide, -imidazolide, -triazolide und -indolide*.

Im ersten Teil der Arbeit wird auf die Synthesen, Eigenschaften und Kristallstrukturen von *Kronenether-Addukten der Alkalimetallpyrrolide* eingegangen. Diese lassen sich aus den basenfreien unsubstituierten Alkalimetallpyrroliden durch Reaktion mit den entsprechenden monocyclischen Polyethern vom Kronenethertyp analysenrein darstellen. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen konnten die Kristallstrukturen der einkernigen Komplexe Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**), Natriumpyrrolid(15-Krone-5) (**7**), Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (**8**) und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**) aufgeklärt werden (z. B. Abb. 9.1).

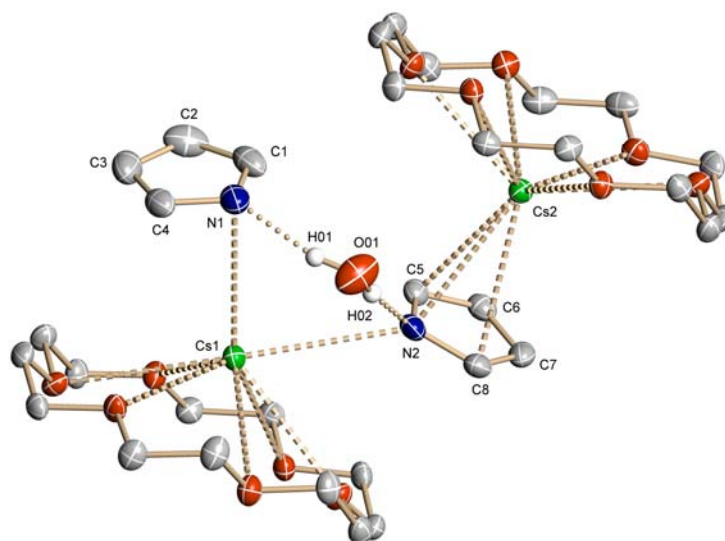


**Abb. 9.1:** Molekülstruktur von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**) und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**).

Die monomeren Verbindungen **6**, **7**, **8** und **9** sind strukturell sehr ähnlich aufgebaut, da alle Alkalimetall-Kationen oberhalb ihrer äquatorialen Ebene von den Sauerstoffatomen des jeweiligen Kronenethers komplexiert werden. Die Lithium-, Natrium- und Kalium-Komplexe weisen jeweils eine  $\eta^1$ -Koordination ( $\sigma$ -Bindung) zwischen dem Alkalimetall-Kation und dem Stickstoffatom des Pyrrolid-Anions auf, dabei steigt entsprechend der Zunahme der Shannon-Radien von Kationen die M–N-Bindungslänge von 195.0 pm (**6**) auf 271.2 pm (**8**) an. Mit der Zunahme der Kationengröße wird in Verbindung **9** eine unsymmetrische Multihapto-Bindung ( $\eta^3$ -artige M–CNC-Wechselwirkung) zwischen dem Rubidium-Kation



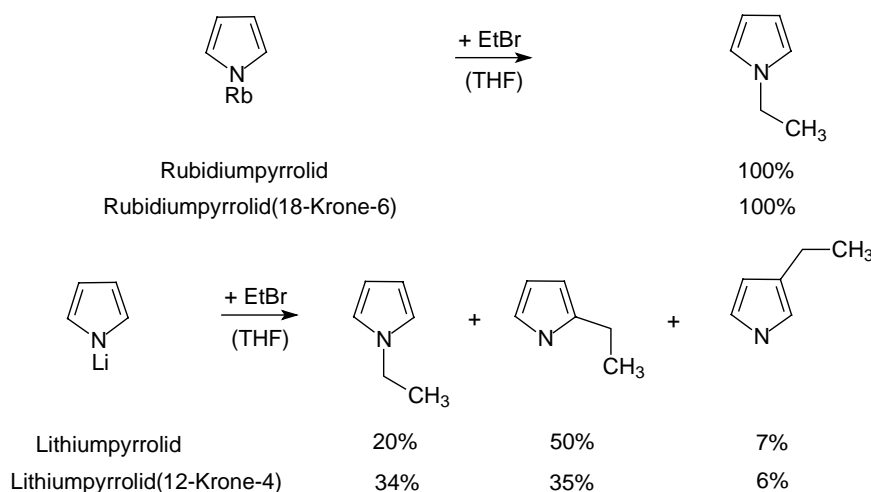
und dem Pyrrolid-Anion bevorzugt ( $\pi$ -Bindung), wobei das Rubidium-Kation in Richtung des N-Atoms verschoben ist (Abb. 9.1). Bei den Komplexen der Alkalimetallpyrrolide mit kleineren Metallionen (**6**, **7** und **8**) liegt der planare Pyrrolid-Ligand annähernd senkrecht zur besten Ebene des jeweiligen Kronenether-Liganden, während im Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6)-Komplex eine „face-on“-Koordinationsweise des Pyrrolid-Anions mit einer Abwinkelung von  $155.6^\circ$ , die möglicherweise auf das Vorhandensein einer Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen dem N-Atom des Pyrrolid-Anions und einem Wasserstoffatom des Kronenethers zurückzuführen ist, gefunden wird. Es konnte auch der ungewöhnliche zweikernige Komplex  $[\text{Cs}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})(18\text{-Krone-6})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**11**), bei dem ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül ohne Protonierung des Pyrrolid-Anions mit auskristallisiert, synthetisiert und seine Molekülstruktur bestimmt werden (Abb. 9.2). Obwohl Wasser einen kleineren  $\text{pK}_\text{A}$ -Wert als Pyrrol aufweist ( $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{pK}_\text{A} = 15.74$ ; Pyrrol:  $\text{pK}_\text{A} = 17.51$ ), kristallisiert Verbindung **11** in dieser Form aus. Offensichtlich wird die Basizität des Pyrrolid-Anions durch die Koordination an das Cäsium-Kation herabgesetzt.



**Abb. 9.2:** Molekülstruktur von  $[\text{Cs}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})(18\text{-Krone-6})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**11**).

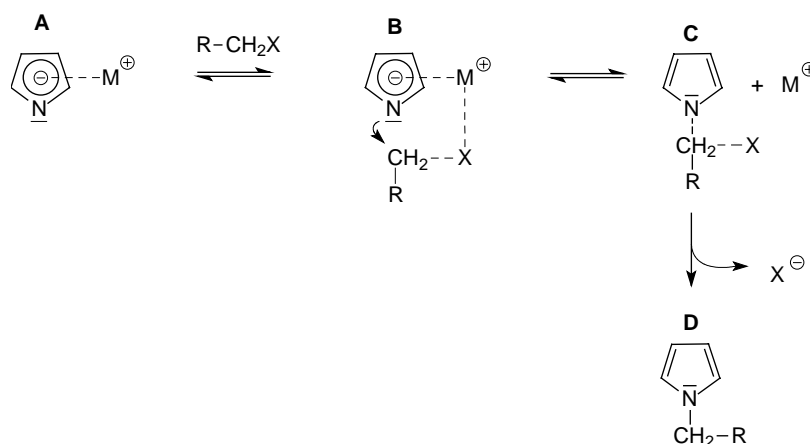
Um Unterschiede in der Koordinationsweise des Pyrrolid-Anions beim Fehlen von Solvensmolekülen festzustellen, soll im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit eine Strukturaufklärung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie an einem *basenfreien Alkalimetallpyrrolid* vorgenommen werden. Das Pulverdiffraktogramm von Cäsiumpyrrolid (**5**) ermöglicht zwar eine Indizierung aller Reflexe im orthorombischen Kristallsystem, aber der daraus resultierende Datensatz enthält sehr viele nicht beobachtete Reflexe. Die anschließende Patterson-Rechnung, aus der die Lagen der Schweratome entnommen werden kann, führt leider zu keiner Strukturaufklärung.

Der dritte Teil dieser Arbeit widmet sich der *Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide und deren Kronenetherkomplexe*, in dem Lithiumpyrrolid (**1**), Rubidiumpyrrolid (**4**), Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**) und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**) mit Ethylbromid unter gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt wurden. Die Identifizierung der Produkte gelang mit Hilfe von gaschromatographisch-massenspektrometrischen Methoden und der Kombination aus verschiedenen kernresonanzspektroskopischen Verfahren. Die Monoalkylierung von Rubidiumpyrrolid (**4**) und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**) führt ausschließlich zur N-Alkylierung, die von Lithiumpyrrolid (**1**) und Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**) liefert überwiegend C-alkylierte Produkte und im geringeren Maße N-Ethylpyrrol (Abb. 9.3). Die beobachtete Ausschließlichkeit der N-Alkylierung der Verbindungen **4** und **9** in THF, im Gegensatz zum Auftreten der C-Alkylierung für die Lithiumpyrrolide (**1** und **6**), könnte für synthetische Anwendungen von Interesse sein und weist auf einen bedeutenden Reaktivitätsunterschied zwischen den Alkalimetallpyrroliden hin.



**Abb. 9.3:** Produkte der Alkylierung der Verbindungen **4**, **9**, **1** und **6**.

Der ausschließlich N-alkylierende Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6)-Komplex besitzt eine  $\eta^3$ -artige Koordinationweise ( $\pi$ -Komplex). Geht man von einer ähnlichen Koordinationsweise zwischen dem Rubidium-Kation und Pyrrolid-Anion für Verbindung **4** und **9** in Lösung aus, steht im  $\pi$ -gebundenen Komplex somit das freie Elektronenpaar am Pyrrolid-Stickstoffatom für eine N-Alkylierungsreaktion zur Verfügung, womit sich ein in Abbildung 9.4 aufgeführter Reaktionsmechanismus formulieren lässt. Das Auftreten von C-Ethylpyrrol als Hauptprodukt der Alkylierung von Verbindung **1** und **6** weist auf die Existenz N-assoziiertes Lithiumpyrrolid-Komplexe in THF-Lösung hin, in denen das freie Elektronenpaar am N-Atom des Pyrrolid-Anions für eine N-Alkylierungsreaktion nicht mehr zur Verfügung steht.

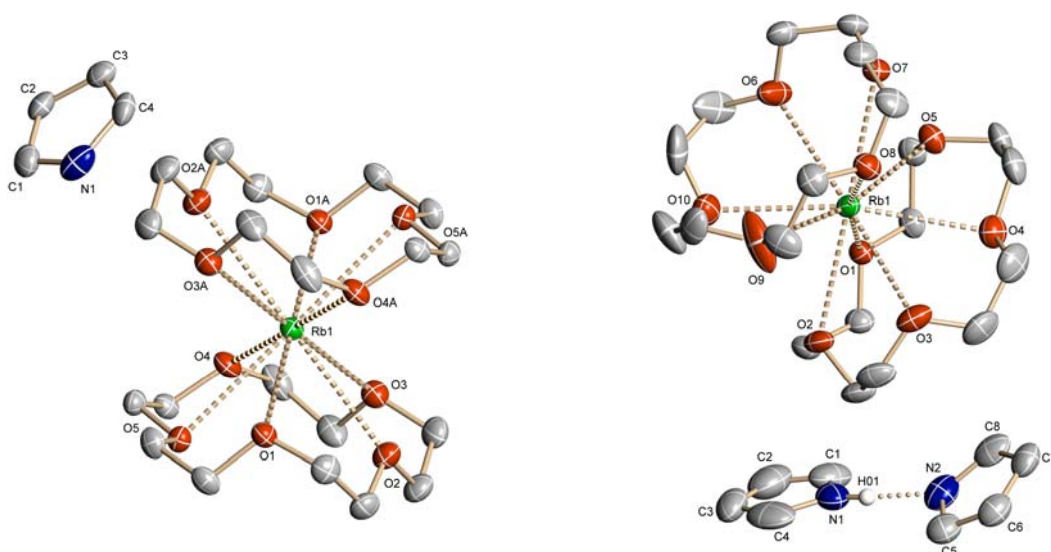


**Abb. 9.4:** Möglicher Reaktionsmechanismus der N-Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide (X: Halogen, R: Rest).

Die aus der Umsetzung mit den Lithiumpyrroliden erhaltenen Di- und Triethylpyrrole zeigen, dass im Falle äquimolarer Mengen an Alkylierungsmitteln die Polyalkylierung, aufgrund der größeren Nucleophilie der sich bildenden Lithiumsalze des 2-Ethylpyrrols und 3-Ethylpyrrols, eine bedeutende Folgereaktion ist. Die Alkylierung von Lithiumpyrrolid (**1**) und dem basenstabilisierten Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)-Komplex (**6**) in THF ergibt unabhängig von der Komplexierung durch den Kronenether identische Alkylierungsprodukte, die aber eine unterschiedliche prozentuale Zusammensetzung aufweisen. Der Verlust an Selektivität für die C-Alkylierung im Kronenetheraddukt von Lithiumpyrrolid (**6**) ist der gravierendste Unterschied in der Reaktivität der beiden Lithiumpyrrolide ( $C/N_{\text{Lithiumpyrrolid}} = 2.8$ ,  $C/N_{\text{Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)}} = 1.2$ ) und kann einerseits als das Ergebnis verstärkter N-Alkylierung gedeutet werden, oder andererseits das Ergebnis einer verminderten Reaktivität des basenstabilisierten Komplexes für die C-Alkylierung darstellen.

Der vierte Teil dieser Arbeit beschreibt die *Synthese und Struktur eines Salzes mit einem „nackten“ Pyrrolid-Anion*. Hierzu wurde versucht ein Alkalimetall-Kation, in diesem Fall das Rubidium-Kation, durch mehrere sterisch anspruchsvolle Solvensmoleküle vom Anion zu separieren. Zur Synthese wurde Rubidiumpyrrolid im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 mit 15-Krone-5 umgesetzt, wodurch eine Substanz der Zusammensetzung  $[\text{Rb}(15\text{-Krone-5})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{N})$  (**12**) in kristalliner Form isoliert werden konnte. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung ergibt ein „nacktes“ Pyrrolid-Anion, welches eine statistische CH/N-Verteilung aufweist (Abb. 9.5). Um diese Fehlordnung zu verhindern, sollte mit Hilfe einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Pyrrolid-Anion und einem neutralen Pyrrol das Anion fixiert werden. Dies gelang durch die Umsetzung von  $\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2$  mit Pyrrol im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 und der anschließenden Reaktion mit einem auf das

RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bezogenen zweifachen Überschuss an 15-Krone-5. In dem so erhaltenen [Rb(15-Krone-5)<sub>2</sub>][H(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>] (**13**) liegt erstmals eine nicht koordinierende Einheit aus einem Pyrrolid-Anion und einem Pyrrol-Molekül (Hydrogendipyrrolid) als Gegenion vor (Abb. 9.5). Die beiden planaren Fünfringe der Verbindung **13** sind über eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbunden. Berechnungen auf dem DFT-Niveau und MP2-Rechnungen für das Pyrrol und Pyrrolid-Anion liefern eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Bindungslängen und -winkeln beider Heterocyclen der Verbindung **13**.

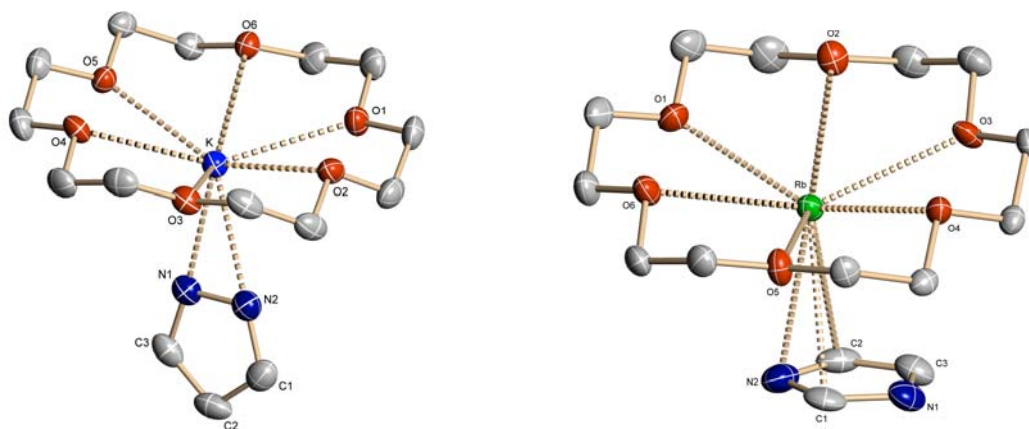


**Abb. 9.5:** Molekülstruktur von Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) (**12**) (links, Fehlordnung des Pyrrolid-Anions ist nicht mitgezeichnet) und Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) (**13**) (rechts).

Zur Erweiterung der Kenntnisse über die Chemie der Alkalimetallazolide wurden im fünften Teil der vorliegenden Forschungsarbeit die *Kronenether-Addukte der Alkalimetallpyrazolide, -imidazolide, -triazolide und -indolide* näher untersucht. Es wurde versucht aus allen basenfreien unsubstituierten Alkalimetallazoliden (Alkalimetalle: Li, Na, K, Rb, Cs; Azolide: Pyrazolid, Imidazolid, Triazolid, Indolid) durch Reaktion mit entsprechenden Kronenethern Basenaddukte darzustellen, zu charakterisieren und durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösemitteln Einkristalle zu erhalten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit einiger Alkalimetallazolide und deren Kronenetheraddukte in einer Vielzahl von Lösemitteln, konnten nur von einem Teil der Komplexe Einkristalle erhalten und somit die Kristallstrukturen bestimmt werden. Die einkernigen Alkalimetallpyrazolide Natriumpyrazolid(15-Krone-5) (**14**), Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) (**15**) und Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) (**17**), deren heterocyclischer Ligand zwei benachbarte N-

Atome im Fünfring besitzt, weisen alle eine  $\eta^2$ -artige Koordinationsweise über die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome zum Metall-Kation auf (z. B. Abb. 9.6).

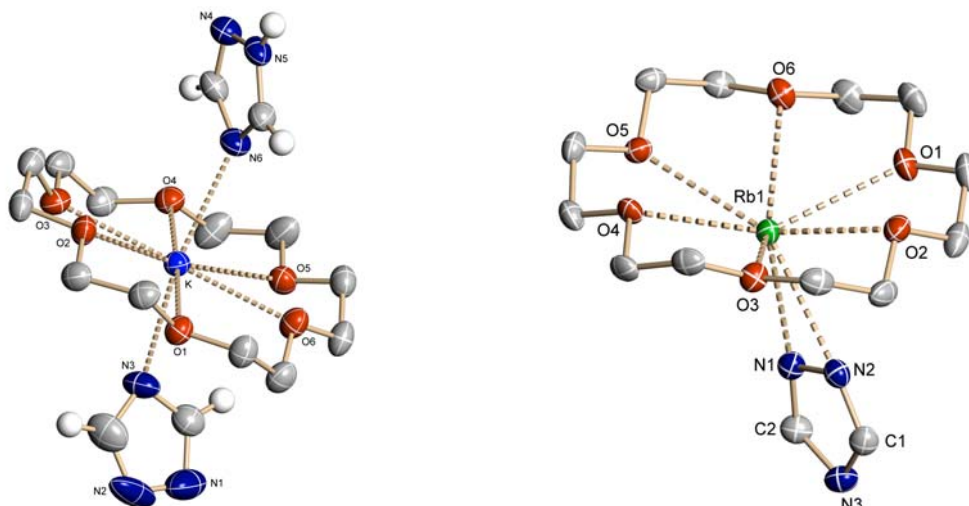
Die Komplexe Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (**18**), bei dem das Kalium-Kation  $\eta^1$ -artig über ein Stickstoffatom des Imidazolid-Anions koordiniert ist und Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (**19**), bei dem eine  $\eta^3$ -artige Koordinationsweise des Stickstoff-Liganden gefunden wird (Abb. 9.6), sind einkernig aufgebaut und unterscheiden sich nur in ihrer Koordinationsweise zum Imidazolid-Anion.



**Abb. 9.6:** Molekülstruktur von Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) (**15**) (links) und Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (**19**) (rechts).

Erstaunlich ist, dass in Verbindung **19** keine  $\eta^3$ -Koordination zwischen dem Rubidium-Kation und dem Imidazolid-Anion über das C1-Atom und die beiden elektronenreichen N-Atome gefunden wird, sondern eine  $\eta^3$ -artige M–CNC-Wechselwirkung. Die höhere Elektronendichte am N1-Atom wird aber zum Teil durch intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen der Kronenether und dem N1-Atom des Imidazolid-Anions kompensiert.

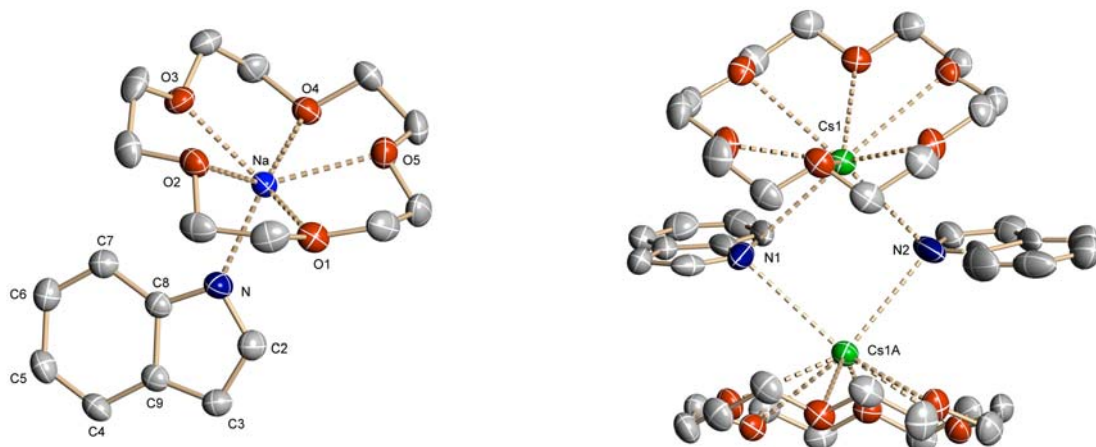
Von der Verbindung Kaliumtriazolid(18-Krone-6) (**20**) konnten keine geeigneten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, nur eine analoge Synthese, bei der Triazol im zweifachen Überschuss zugegeben wurde, führte zum röntgenographisch untersuchten Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) (**21**). Der Kalium-Komplex **21** stellt eine verzerrte hexagonale Bipyramide dar. Das Kalium-Ion, welches sich im wesentlichen in der O<sub>6</sub>-Ebene befindet, bildet die Grundfläche. Die Spitzen der Bipyramide werden von den neutralen Triazol- und anionischen Triazolid-Liganden, die jeweils  $\eta^1$ -artig koordiniert sind, besetzt (Abb. 9.7). Ein anschauliches Beispiel für die schwierige Vorhersage von Kristallstrukturen liefert der Komplex Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) (**22**) (Abb. 9.7).



**Abb. 9.7:** Molekülstruktur von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) (**21**) (links) und Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) (**22**) (rechts).

Es liegt nicht wie zu erwarten eine „face-on“-Koordination des Triazolid-Anions vor, sondern das zentrale Rubidium-Ion weist eine  $\eta^2$ -Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren der beiden benachbarten Stickstoffatome auf. Dabei steht der Fünfring des Triazolid-Liganden annähernd coplanar zur Rb–N–N-Fläche. Der Kronenether 18-Krone-6 liegt in allen untersuchten Rubidium-Komplexen in ähnlicher Konformation vor, die sich dadurch auszeichnet, dass die sechs Sauerstoffatome alternierend etwa 20 pm ober- und unterhalb ihrer besten Ebene liegen. Der somit geformte Hohlraum im Inneren des Kronenethers (2.6 Å) ist zu klein, um das Rubidium-Kation (2.94 Å) äquatorial zu umschließen. Die innerhalb dieser Arbeit untersuchten fünf Verbindungen mit einem „Rb(18-Krone-6)-System“ weisen daher eine Verschiebung des Kations von 85-104 pm aus der O<sub>6</sub>-Ebene des Kronenethers auf, während in anderen Rb(18-Krone-6)-Komplexen zum Teil deutlich größere Verschiebungen (Rb–O<sub>6</sub>-Abstände) beobachtet (81-122 pm) werden.

In den Komplexen Natriumindolid(15-Krone-5) (**24**) und Rubidiumindolid(18-Krone-6) (**26**) ist das Alkalimetall-Kation  $\eta^1$ -artig über das freie Elektronenpaar des N-Atoms an den Indolid-Liganden koordiniert, während man im dimeren Cäsiumindolid(18-Krone-6)-semitetrahydrofuran (**27**) einen zentralen M<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring, der eine für solvatisierte Alkalimetall-amide typische Struktur aufweist, findet (z. B. Abb. 9.8). Beim Übergang vom neutralen Indol zum Indolid-Anion (**24**, **26**) ändern sich einige Bindungsparameter leicht, was durch MO-Rechnungen (DFT, MP2) bestätigt wird.



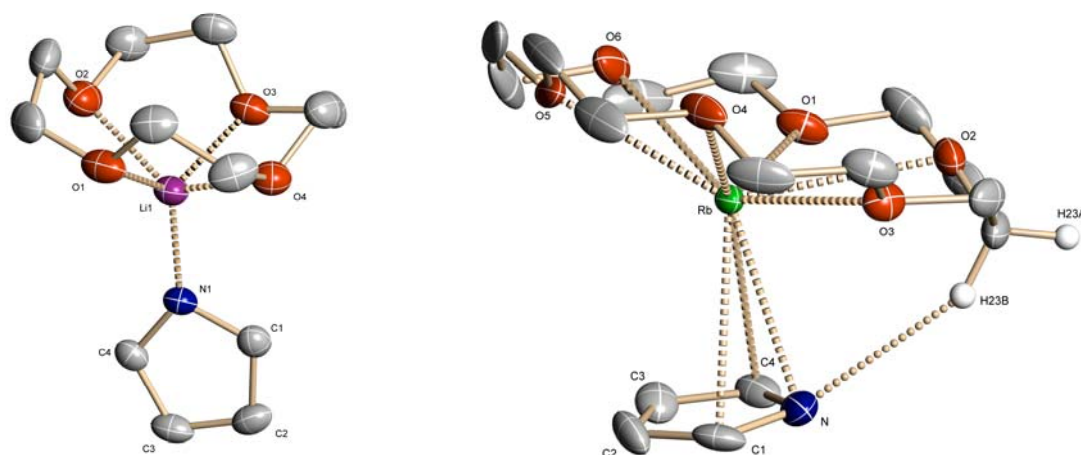
**Abb. 9.8:** Molekülstruktur von Natriumindolid(15-Krone-5) (**24**) (links) und  $[\text{Cs}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})(18\text{-Krone-6})]_2\cdot\text{THF}$  (**27**) (rechts, das THF ist nicht mitgezeichnet).

In dieser Arbeit liegt erstmals eine umfassende und systematische Untersuchung der Kristallstrukturen und Reaktionen der Alkalimetallazolide vor. Es bleibt zu hoffen, dass im Bereich der bisher selten untersuchten Alkalimetallazolide das detaillierte Wissen weiterhin steigt, um die Vielzahl von Faktoren besser verstehen zu können, die Einfluss auf die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen haben.

## 10 Summary

The present paper describes new results in the field of alkali metal azolides. The treatise is subdivided into five parts: *crown ether adducts of alkali metal pyrrolides*, *base-free alkali metal pyrrolides*, *alkylation of alkali metal pyrrolides and their crown ether complexes*, *synthesis and crystal structure of a salt with a „naked“ pyrrolide anion*, and *crown ether adducts of alkali metal pyrazolides, imidazolides, triazolides and indolides*.

In the first part of this paper the synthesis, the properties, and the crystal structures of crown ether adducts of alkali metal pyrrolides are reported. The synthesis of the substances was carried out by reaction of the base-free unsubstituted alkali metal pyrrolides with suitable monocyclic polyether of the crown ether type. Single crystal X-ray analyses of the mononuclear complexes lithium-pyrrolide(12-crown-4) (**6**), sodium-pyrrolide(15-crown-5) (**7**), potassium-pyrrolide(18-crown-6) (**8**) and rubidium-pyrrolide(18-crown-6) (**9**) have been structure determined (e. g. fig. 10.1).

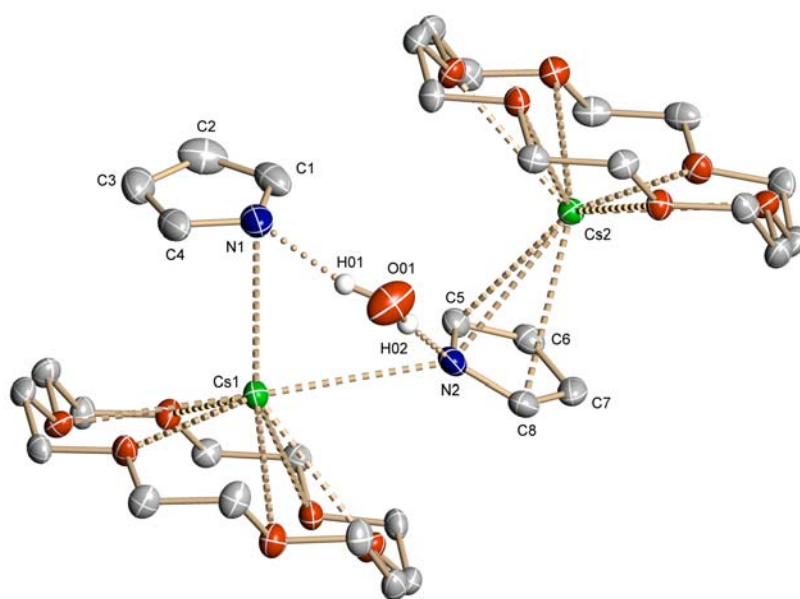


**Fig. 10.1:** Structure of lithium-pyrrolide(12-crown-4) (**6**) and rubidium-pyrrolide(18-crown-6) (**9**).

The monomeric compounds **6**, **7**, **8** and **9** are built up in a similar fashion showing the alkali metal cations always coordinated above their equatorial plane from the oxygen atoms of the crown ether ligands. The lithium-, sodium- and potassium-complexes exhibit an  $\eta^1$ -coordination ( $\sigma$ -bonding) between the alkali metal cation and the nitrogen atom of the pyrrolide anion. The M–N-bond length increases from 195.0 pm (**6**) to 271.2 pm (**8**) according to the *Shannon* radii of the cations. The bigger rubidium cation in compound **9** favours an asymmetrical multi hapto  $\pi$ -bonding ( $\eta^3$ , M–CNC-interaction) between the rubidium cation and the pyrrolide anion, where the rubidium cation is shifted in the direction of the N-atom. The planar pyrrolide ligand of the alkali metal pyrrolides with smaller metal ions (**6**, **7** and **8**)



is nearly vertically located to the mean plane of the crown ether, while the rubidium 18-crown-6 complex is face on coordinated with an angle of  $155.6^\circ$ , possibly caused by the existence of a hydrogen bridge between the nitrogen atom of the pyrrolide anion and a hydrogen atom of the crown ether. Furthermore an unusual binuclear complex  $[\text{Cs}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})(18\text{-crown-6})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**11**) containing a water molecule in combination with a non-protonated pyrrolide anion were synthesized and the solid state structure determined (fig. 10.2). Although water has a smaller  $\text{pK}_\text{A}$ -value than pyrrole ( $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{pK}_\text{A} = 15.74$ ; pyrrole:  $\text{pK}_\text{A} = 17.51$ ) compound **11** crystallizes in the mentioned structure. Obviously the basicity of the pyrrolide anion is reduced by coordination to the cesium cation.

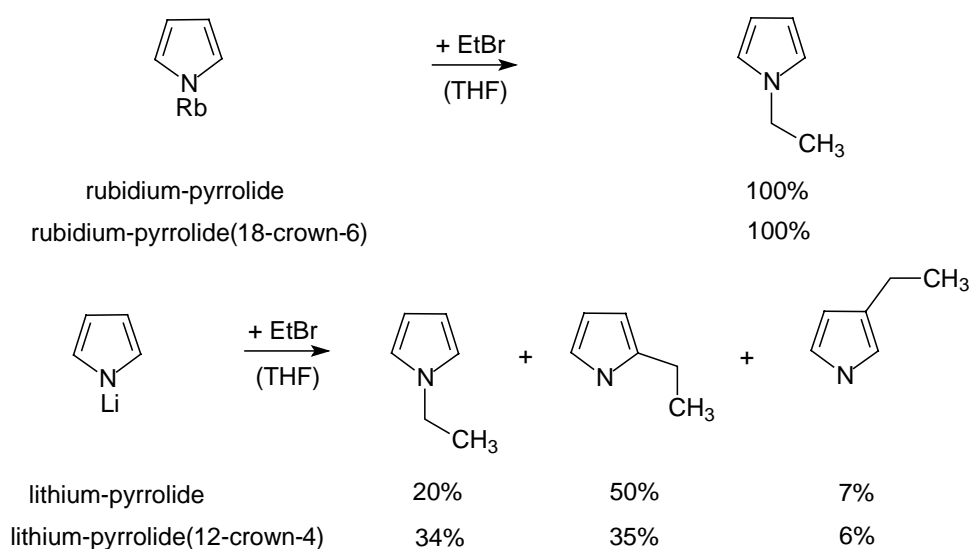


**Fig. 10.2:** Structure of  $[\text{Cs}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})(18\text{-crown-6})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**11**).

In the second part of this work a structure determination of a base-free alkali metal pyrrolid should be accomplished by X-ray powder diffraction, to ascertain the differences of the coordination mode between a solvent containing and base-free alkali metal pyrrolid. The powder pattern allowed the indexing of all reflections in a orthorhombic crystal system but the resulting data record contains various not observed reflections. The following *Patterson* calculation performed to find the position of the heavy atoms does not result in a structure solution.

The third part of this treatise describes the alkylation of alkali metal pyrrolides and their crown ether complexes. Under same conditions ethylbromide was reacted with lithium-pyrrolide (**1**), rubidium-pyrrolide (**4**), lithium-pyrrolide(12-crown-4) (**6**) and rubidium-pyrrolide(18-crown-6) (**9**). The identification of the products was managed by gas-

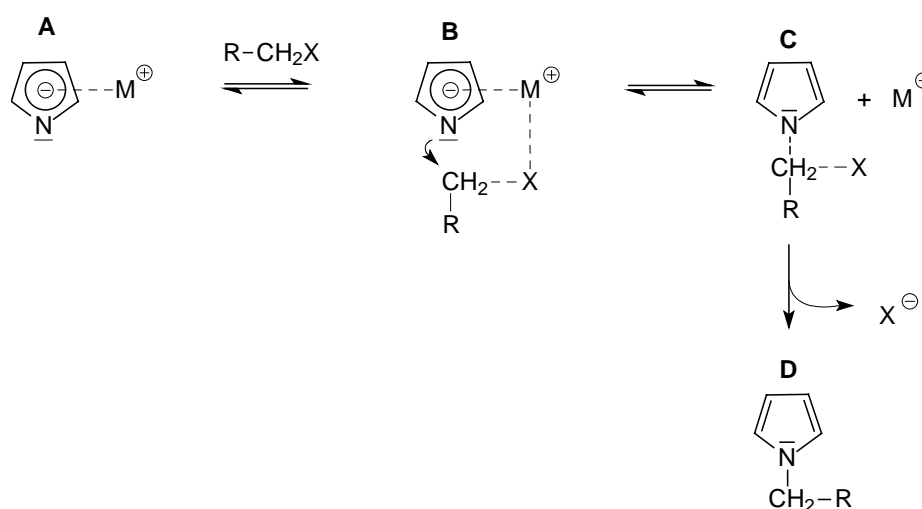
chromatographic and mass-spectrometric methods and the combination of different NMR-techniques. The monoalkylation of rubidium-pyrrolide (**4**) and rubidium-pyrrolide(18-crown-6) (**9**) results exclusively in N-alkylation (fig. 10.3). The monoalkylation of lithium-pyrrolide (**1**) and lithium-pyrrolide(12-crown-4) (**6**) results predominantly in C-alkylated products and a small ratio of N-ethylpyrrole (fig. 10.3). The exclusive N-alkylation of the substances **4** and **9** in THF in opposite to the C-alkylation of lithium-pyrrolides (**1** and **6**) could be interesting for synthetic applications and shows an important difference in the reactivity between the alkali metal pyrrolides.



**Fig. 10.3:** Alkylationproducts of the compounds **1**, **4**, **6** and **9**.

The exclusive N-alkylating rubidium-pyrrolide(18-crown-6) complex (**9**) shows a  $\eta^3$  coordination sphere in a  $\pi$ -complex. Assuming that a similar bonding mode between the rubidium ion and the pyrrolide anion is found for the compounds **4** and **9** in solution we can understand that the lone electron pair of the pyrrolide's nitrogen atom is available in a  $\pi$ -complex for an alkylation reaction at the nitrogen atom. A possible reaction mechanism is shown in figure 10.4. The formation of C-ethylpyrrol as a main reaction product for the alkylation of compound **1** and **6** in THF indicates the existence of N-associated lithium-pyrrolide complexes, where the lone electron pair of the pyrrolide anion's nitrogen atom is not available for an N-alkylation reaction anymore. Reacting the lithium-pyrrolides with equimolar ratios of alkylating agent results in the formation of di- and triethylpyrroles because of the higher nucleophilicity of the intermediate lithium salts of 2-ethylpyrrole and 3-ethylpyrrole. This demonstrates that polyalkylation is a dominant consecutive reaction. Despite the chelating property of the crown ether the alkylation of lithium-pyrrolide (**1**) and

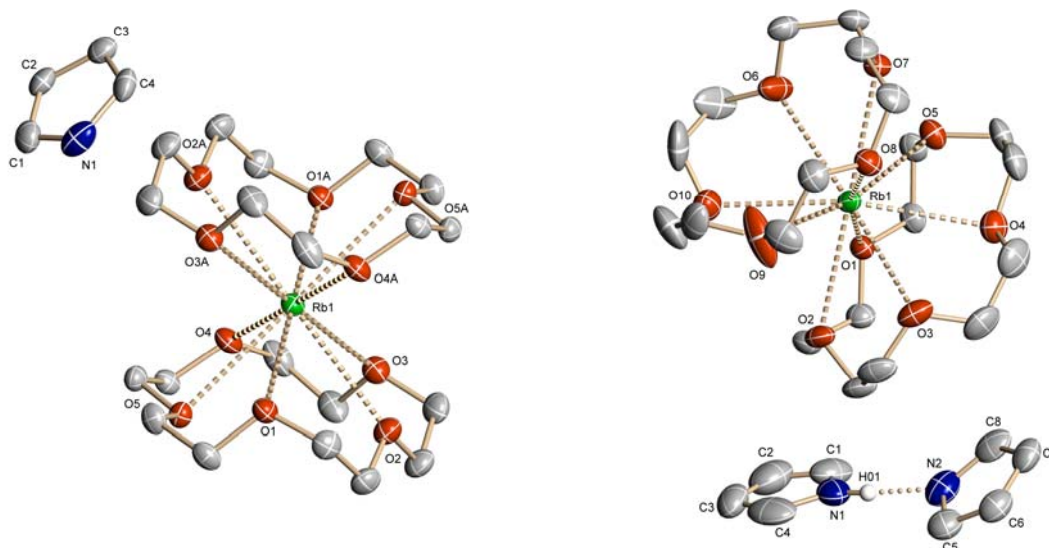
the base-stabilized lithium-pyrrolide(12-crown-4) complex (**6**) in THF results in the same alkylation products but with different distribution of the C- and N-alkylated products. The loss of selectivity for the C-alkylation of the crown ether adduct of lithium-pyrrolide (**6**) is the main difference in the reactivity compared to base-free lithium-pyrrolide (**1**) ( $C/N_{\text{lithiumpyrrolide}} = 2.8$ ,  $C/N_{\text{lithiumpyrrolide(12-crown-4)}} = 1.2$ ). It can be explained as a result of a more favourable N-alkylation on one hand and a reduced C-alkylation reactivity of the base-stabilized complex on the other hand.



**Fig. 10.4:** Possible reaction mechanism of the N-alkylation (X: halogen, R: residue).

The fourth part of this work describes the synthesis and structure of a salt with a naked pyrrolide anion. By means of sterically highly demanding solvent molecules it was tried to separate the cation - namely the rubidium ion - from the anion. The synthesis was carried out by reacting rubidium-pyrrolide with 15-crown-5 in a molar ratio of 1:2. A crystalline product with the stoichiometric composition of  $[Rb(15-crown-5)_2](C_4H_4N)$  (**12**) could be isolated (fig. 10.5). The single crystal X-ray analysis determined a naked pyrrolide anion, with a statistical CH/N-distribution. To avoid the described disorder it was tried to fix the anion by means of a hydrogen bridge bond between a pyrrolide anion and a neutral pyrrole molecule. This was obtained by reacting  $RbN(SiMe_3)_2$  and pyrrole in a stoichiometric ratio 1:2 and a twofold excess of 15-crown-5 (related to  $RbN(SiMe_3)_2$ ) for the following reaction step. In the  $[Rb(15-crown-5)_2][H(C_4H_4N)_2]$  (**13**) complex obtained the rubidium ion is enclosed by two parallel 15-crown-5 ligands while the pyrrolide anion and a pyrrole molecule occur as a non-coordinating unit (fig. 10.5). The two planar five-membered rings of complex **13** are connected to each other via hydrogen bridge bonds. The complex **13** is the first literature known example with a non-coordinating pyrrolide unit, which does not possess a disorder of

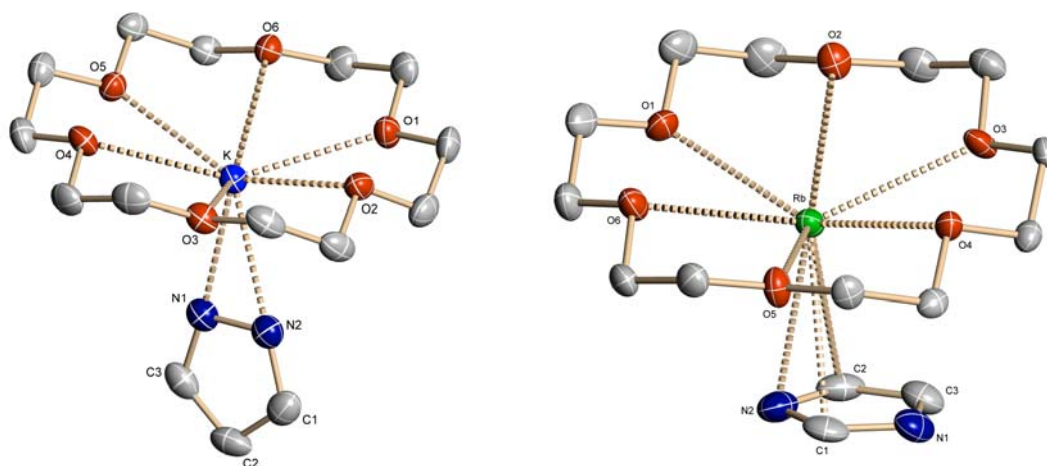
the pyrrolide anion. Calculations on the DFT level and MP2 calculations for the pyrrole molecule and the pyrrolide anion result in a good match between the calculated and the measured bond lengths and bond angles of the two heterocycles of compound **13**.



**Fig. 10.5:** Structure of  $[\text{Rb}(15\text{-crown-}5)_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{N})$  (**12**) (left) and  $[\text{Rb}(15\text{-crown-}5)_2][\text{H}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2]$  (**13**) (right).

In the fifth part of this thesis a closer look on the crown ether adducts of the alkali metal pyrazolides, imidazolides, triazolides and indolides have been taken to enlarge the knowledge of the alkali metal azolides chemistry. It was aimed to synthesize the crown ether adducts by reacting the base-free non-substituted alkali metal azolides (alkali metal: Li, Na, K, Rb, Cs; azolides: pyrazolide, imidazolide, triazolide and indolide) with the corresponding crown ether. The products have been characterized and recrystallized from various solvents to obtain single crystals. Due to the limited solubility of some alkali metal azolides and their crown ether adducts in certain solvents only a few complexes could be isolated as single crystals for the determination of their crystal structure. The monomeric alkali metal pyrazolides sodium-pyrazolide(15-crown-5) (**14**), potassium-pyrazolide(18-crown-6) (**15**) and rubidium-pyrazolide(18-crown-6) (**17**) with their heterocyclic ligand containing two neighbouring nitrogen atoms within the five-ring exhibit all  $\eta^2$  coordination via the lone electron pairs of the two nitrogen atoms to the metal ion (e. g.: fig. 10.6).

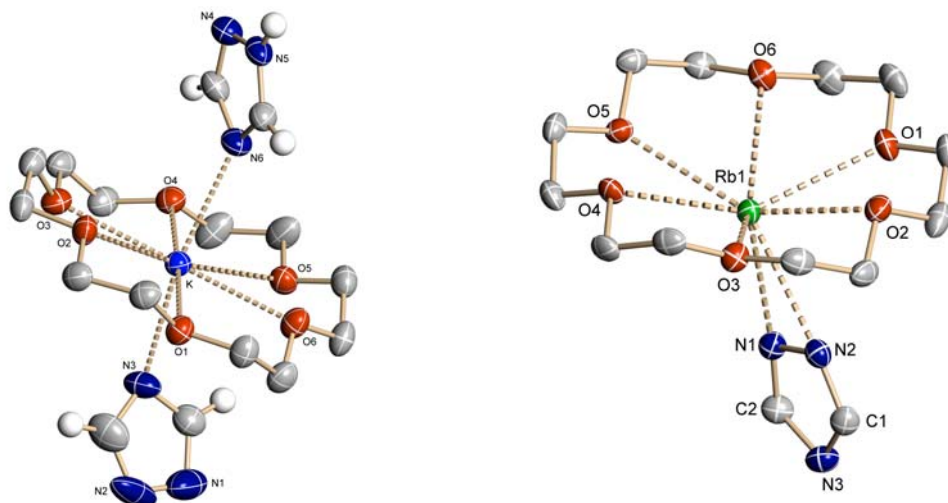
The complexes potassium-imidazolide(18-crown-6) (**18**) where the potassium ion is  $\eta^1$ -coordinated via one of the nitrogen atoms of the imidazolide anion and rubidium-imidazolide(18-crown-6) (**19**) where the nitrogen ligand is coordinated in a  $\eta^3$  fashion (fig. 10.6) reveal both monomeric structures, that only differ in the coordination mode of the imidazolide anion.



**Fig. 10.6:** Structure of potassium-pyrazolide(18-crown-6) (**15**) (left) and rubidium-imidazolide(18-crown-6) (**19**) (right).

Surprisingly compound **19** does not show a  $\eta^3$  coordination between the rubidium cation and the imidazolide anion via the C1 atom and the two electron-rich nitrogen atoms, but a  $\eta^3$  M–CNC interaction. The higher electron density of the N1 atom is partially compensated by inter- and intramolecular hydrogen bridge bonds between the crown ether's hydrogen atoms and the N1 atom of the imidazolide anion.

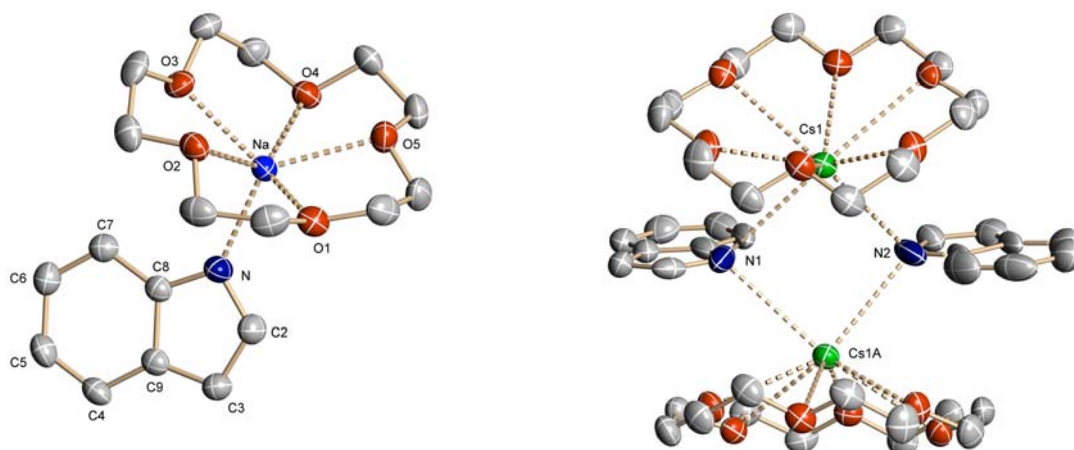
From the compound potassium-triazolide(18-crown-6) (**20**) no suitable single crystals for a X-ray structure determination could be obtained. But an analogous synthesis with a twofold excess of the triazole yielded the determined structure of potassium-triazolide(18-crown-6)-(triazole) (**21**). The potassium complex **21** exhibits a distorted hexagonal bipyramid. The potassium ion which is more or less located in the mean plane of the O6-ring builds the base. The two apexes of the bipyramid are build by the  $\eta^1$ -coordinated neutral triazole and the triazolide anion ligands (fig. 10.7). A vivid example for the difficult prediction of crystal structures offers the complex rubidium-triazolide(18-crown-6) (**22**) (fig. 10.7).



**Fig 10.7:** Structure of potassium-triazolide(18-crown-6)-(triazole) (**21**) (left) and rubidium-triazolide(18-crown-6) (**22**) (right).

The central rubidium ion does not show the expected face-on coordination to the triazolide anion, but a  $\eta^2$ -coordination via the lone electron pairs of the two adjacent nitrogen atoms. The five-ring of the triazolide ligand stands almost coplanar to the Rb-N-N-area. The crown ether possesses a similar conformation in all investigated complexes, showing the six oxygen atoms located alternately 20 pm above and below their mean plane. The cavity formed inside the crown ether (2.6 Å) is too small to enclose the rubidium cation (2.94 Å) at its equatorial plane. Therefore the five Rb(18-crown-6) compounds investigated within this work exhibited shifts of the cation from the mean plane of the six oxygen atoms of the 18-crown-6 ligand ranging from 85 to 104 pm. In other complexes with Rb(18-crown-6) fragments much higher shifts of the rubidium cation (81-122 pm) have been found.

The alkali metal cations in the complexes sodium-indolide(15-crown-5) (**24**) and rubidium-indolide(18-crown-6) (**26**) are  $\eta^1$ -coordinated to the lone electron pair of the nitrogen atom of the indolide ligand (e. g.: fig. 10.8). While on the other hand for the dimeric  $[\text{Cs}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})(18\text{-crown-6})]_2 \cdot \text{THF}$  (**27**) a central  $\text{M}_2\text{N}_2$ -four-membered ring was found with a typical geometry for solvated alkali metal amides (fig. 10.8). Going from the neutral indole to the indolide anion results in small changes within the bonding parameters of the molecule, a fact that can easily be confirmed by MO calculations.



**Fig. 10.8:** Structure of sodium-indolide(15-crown-5) (**24**) (left) and  $[\text{Cs}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})(18\text{-crown-6})]_2 \cdot \text{THF}$  (**27**) (right).

For the first time this paper offers a complete and systematic investigation of the crystal structures and reactivity of the alkali metal azolides. Hopefully in the field of the so far seldomly investigated complexes of the alkali metal azolides the detailed knowledge will raise in the future to make the factors that determine the bonding modes in such complexes more understandable.

## 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<sup>[125]</sup> 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: Benzophenon, *n*-BuLi/Hexan-Lösung, CDCl<sub>3</sub>, Cyclopentan, Diethylether, Dimethoxyethan, Ethanol, Ethylbromid, Hexamethyldisilazan, *n*-Hexan, Imidazol, Indol, Isopropanol, Kalium, Kaliumhydrid, 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6, Magnesiumsulfat, Natrium, Phosphorpentoxid, Pyrazol, Pyrrol, Tetrahydrofuran, TMS, Toluol, 1,2,4-Triazol.

Tetrahydrofuran-d<sub>8</sub> wurde bei der Firma *Isocom AG* (Landshut), Rubidium und Cäsium 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.

Pyrrol wurde über Natrium getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert. Indol, Pyrazol und 1,2,4-Triazol wurden drei Tage bei 22°C und 10<sup>-2</sup> Torr getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Ethylbromid wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert.

Die Kronenether 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, wurden mehrfach entgast und über Phosphorpentoxid gelagert.



## 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 ( $^1\text{H}$ -NMR), bei 50.3 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR) und an einem Gerät der Firma *Bruker* (Avance 400 und WM 400) bei 400 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR) und bei 100.6 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR) aufgenommen. Zur Identifizierung einiger Verbindungen wurden auch  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektren aufgenommen und für die Zuordnung der Multiplizität der  $^{13}\text{C}$ -Signale zusätzlich ein PENDANT-Pulsprogramm verwendet. Als interne Standards dienten Referenzsignale des jeweils verwendeten absolutierten Lösemittels oder des zugesetzten Tetramethylsilans (TMS;  $\delta_{\text{TMS}} = 0.00$  ppm).

### 2.3 Massenspektrometrie

Die gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analysen wurden an dem Sektorfeld-Gerät VG 70-250 S der Firma *VG Analytical*, das mit einem *Hewlett-Packard* Gaschromatographen HP 5890 (25 m fused-silica-Kapillarsäule, CP-Sil 5 CB) gekoppelt war, durchgeführt. Die Messungen erfolgten mittels Elektronenstoß-Ionisation (EI) bei 70 eV. Als Trägergas diente Helium. Angegeben wurden Massenzahlen (m/z) und relative Intensitäten (in %) bezogen auf den Basispeak.

### 2.4 GC/FID Untersuchung

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einer 25 m fused-silica-Kapillarsäule mit CP-Sil 5 Phase an einem Micromat 412 der Firma *Orion* (Temperatur Programm: 35 °C für 5 min, 1.5 °C/min, bis 200 °C) durchgeführt. Der Chromatograph war mit einem Splitinjektor und einem Flammenionisationsdetektor (FID) ausgestattet. Die Aufzeichnung und Integration erfolgte mit einem *Hewlett-Packard* 3390A-Integrator.

## 2.5 Elementaranalysen

Die Gehalte der dargestellten Verbindungen an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff 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.

## 2.6 Schmelzpunktbestimmung

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

## 2.7 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Präparation:

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.

Messung:

Die Aufnahme der Datensätze geschah mit Hilfe von rechnergesteuerten, automatischen Diffraktometern, die mit Tieftemperaturanlagen ausgestattet waren. Zur Verfügung standen ein Vierkreisdiffraktometer der Universität Hamburg (1), sowie ein Diffraktometer mit Flächenzähler der Universität Hamburg (2):

1) CAD4 der Firma *Enraf-Nonius*, betrieben mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 154.178$  pm). Die Datensammlung erfolgte mit dem firmeneigenen CAD4-Steuerungsprogramm EXPRESS<sup>[126]</sup>, die Datenreduktion mit dem Programm CADSHEL<sup>[127]</sup>.

2) SMART CCD der Firma *Bruker*, betrieben mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm). Die aufgenommenen Frames wurden mit dem Programm SAINT<sup>[128]</sup> ausgelesen.

Die Kristalle wurden auf den Geräten genau zentriert und zur Ermittlung der Streuqualität wurde ein Rotationsfoto angefertigt. Bei den Vierkreisdiffraktometern wurden anhand der

Fotos 15 Reflexe ausgewählt und anschließend vermessen. Aus den ermittelten Winkelwerten wurde ein vorläufiges Gitter festgelegt. Anhand der gefundenen Zellparameter konnten 25 stärkere Reflexe im höheren  $\theta$ -Bereich ausgewählt und damit das vorläufige Gitter verfeinert werden. Es wurde mit der  $\omega/2\theta$ -scan-Methode und Graphitmonochromator gemessen. In kontinuierlichen Abständen wurde die Orientierung und Intensität ausgewählter Reflexe geprüft. Die vorläufigen Zellparameter und die Orientierungsmatrix bei den Messungen mit dem CCD-Gerät ergaben sich durch LSQ-Verfeinerung von Reflexen, die in drei unterschiedlichen Sätzen von 15 Frames im Bereich  $0^\circ < \theta < 23^\circ$  gefunden wurden. Die volle Kugel des reziproken Gitters wurde jeweils mit 1271 Frames in drei Positionen der Kamera gemessen, wobei die Frame-Weite  $0.3^\circ$  in  $\theta$  betrug.

Auswertung:

Die Bestimmung der Raumgruppe wurde aufgrund der systematischen Auslöschungsbedingungen mit dem Programm XPREP<sup>[129]</sup> vorgenommen. Anschließend konnte das Phasenproblem mit Hilfe der direkten Methoden durch das Programm SHELXS-97<sup>[130]</sup> gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97<sup>[131]</sup> verwendet. Fehlende Atomlagen aus der Strukturlösung wurden durch Differenz-Fourier-Rechnungen ergänzt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit individuellen, anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Die Wasserstoffatome der Liganden wurden mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem „riding model“ verfeinert.

Notwendige Absorptionskorrekturen wurden mit den Programmen SADABS<sup>[132]</sup> vorgenommen. Sämtliche Molekülstrukturzeichnungen wurden mit dem Programm XSHELL<sup>[133]</sup> erstellt. Die in den „kristallographischen Daten“ angegebenen Gütefaktoren R und wR sind wie folgt definiert:

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

Für alle vermessenen Verbindungen sind die kristallographischen Daten, jeweils ein Strukturmodell mit gekennzeichneten Atomen sowie eine Zellzeichnung, in dieser Arbeit aufgeführt. Spezielle, individuelle Verfeinerungstechniken, die oben nicht beschrieben worden sind, werden ausführlich in den Hinterlegungsdaten geschildert.

## 2.8 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Pulverdiagramme wurden mit einem StadiP der Firma *STOE & Cie GmbH* (Debye-Scherrer-Geometrie, Cu<sub>Kα1</sub>, Ge (111) Monochromator) aufgenommen. Die Datensammlung und Auswertung erfolgt mit dem Programm WinXPOW<sup>[134]</sup>.

## 2.9 MO-Rechnungen

Die DFT- und MP2-Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 98<sup>[135]</sup> vorgenommen.

# 3 Entsorgung und Sicherheitsdaten verwendeter Substanzen<sup>[136]</sup>

## 3.1 Entsorgung

Die Entsorgung der dargestellten Alkalimetallpyrrolide geschieht durch vorsichtige Hydrolyse durch ein Ethanol/Wasser-Gemisch. Die organische Phase wird mit Hexan ausgeschüttelt und in den Sammelbehälter für organische, halogenfreie Lösemittel entsorgt. Die wässrige Phase wird nach dem Neutralisieren in den Ausguss gegeben. Verwendete Lösemittel werden in die entsprechenden Sammelbehälter für halogenhaltige und halogenfreie Lösemittel entsorgt. Die Reste von Alkalimetallen oder Alkalimetallhydriden werden 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
Benzophenon	<b>N</b>	50/53	61
<i>n</i> -Butyllithium	<b>C, F</b>	14/15,17,34,48/20,62	6.1,26,33,36/37/39,45
Cäsium	<b>F, C</b>	14/15,34	8,26,43.7
CDCl <sub>3</sub>	<b>Xn</b>	22,38,40,48/20/22	36/37
Cyclopentan	<b>F</b>	11,52/53	9,16,29,33, 61
Diethylether	<b>Xn, F+</b>	12,19,22,66,67	9,16,29,33
Dimethoxyethan	<b>F, T</b>	60,61,11,19,E20	53,16,24/25,37,45
Ethanol	<b>F</b>	11	7,16
Ethylbromid	<b>F, Xn</b>	11,20/22,40	36/37

Hexamethyldisilazan	<b>F, Xn</b>	11,20/21/22,36/37/38	16,36/37
<i>n</i> -Hexan	<b>Xn, F, N</b>	11,38,48/20,51/53,62, 65,67	9,16,29,33, 36/37,61,62
Imidazol	<b>C</b>	22,34	22,26,36/37/39,45
Indol	<b>Xn</b>	22	24/25
Isopropanol	<b>F, Xi</b>	11,36,67	7,16,24/25, 26
Kalium	<b>C, F</b>	14/15,34	5.3,8,43.6,45
Kaliumhydrid	<b>F, C</b>	15,34	7/8,26,36/37/39,43.6, 45
12-Krone-4	-	-	-
15-Krone-5	<b>Xn</b>	22	25
18-Krone-6	<b>Xn</b>	22	24/25
Magnesiumsulfat	-	-	-
Natrium	<b>F, C</b>	14/15,34	5.3,8,43.7,45
Phosphorpentoxid	<b>C</b>	35	22,26,45
Pyrazol	<b>Xn</b>	-	22,38
Pyrrol	-	10	-
Rubidium	<b>F, C</b>	14/15,34	8,26,43.7
Tetrahydrofuran	<b>F, Xi</b>	11,19,36/37	16,29,33
TMS	<b>F+</b>	12	9,16,29,43.3
Toluol	<b>Xn, F</b>	11,20	16,25,29,33
1,2,4-Triazol	<b>Xn</b>	22,36,63	36/37

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

## 4 Darstellung der Verbindungen

### 4.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen Natriumhexamethyldisilazid ( $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ), Kaliumhexamethyldisilazid ( $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ ), Rubidiumhexamethyldisilazid ( $\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2$ ), Cäsiumhexamethyldisilazid ( $\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2$ ) wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert<sup>[61-64,122,137]</sup>.

### 4.2 Darstellung von Lithiumpyrrolid (1)

20 mL einer 1.6 molaren Butyllithiumlösung (32 mmol) in *n*-Hexan wurden über eine G4-Fritte filtriert und auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Unter Rühren und Kühlung wurden 2.0 mL (29 mmol) getrocknetes Pyrrol zugetropft. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag, wobei eine deutliche Gasentwicklung erkennbar war. Der Reaktionsansatz wurde noch 30 Minuten bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend noch so lange bei Raumtemperatur weitergerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Durch Zugabe von 29 mL Cyclopentan konnte weiteres Produkt ausgefällt werden. Die Suspension wurde über eine G3-Fritte filtriert und der Rückstand dreimal mit je 20 mL Cyclopentan gewaschen. Das feine, luftempfindliche, weiße Pulver wurde 20 Stunden bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  Torr getrocknet.

#### Ausbeute:

Es wurden 1.74 g (23.8 mmol) Lithiumpyrrolid erhalten.  
Dies entspricht 82 % der theoretischen Ausbeute.

#### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einer öligen Substanz

Löslichkeit: sehr gut in THF; schwer in Cyclopentan; gut in Diethylether

Schmelzpunkt: zersetzt sich ab  $230\text{ }^\circ\text{C}$

Summenformel:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{LiN}$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 65.8 %	H : 5.5 %	N : 19.2 %
	gefunden	C : 64.3 %	H : 5.8 %	N : 18.6 %

#### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 5.97 (t, 2H, H-3, H-4); 6.75 (t, 2H, H-2, H-5).

$^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 106.57 (C-3, C-4); 127.50 (C-2, C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3108, 3096, 3084, 1703, 1599, 1515, 1445, 1366, 1289, 1200, 1139, 1077, 1046, 1023, 901, 840, 753, 670.

### 4.3 Darstellung von Natriumpyrrolid (2)

Eine Lösung von 1.0 g (5.5 mmol)  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 40 mL Diethylether wurde über eine G4-Fritte filtriert. Zu der farblosen Lösung wurde unter Rühren 0.40 mL (5.8 mmol) getrocknetes Pyrrol zugetropft, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag bildete. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur drei Stunden gerührt und über eine G4-Fritte filtriert. Das weiße Produkt wurde dreimal mit insgesamt 40 mL Cyclopentan gewaschen. Es konnte ein feines weißes Pulver gewonnen werden, welches 12 Stunden bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

#### Ausbeute:

Es wurden 0.41 g (4.6 mmol) Natriumpyrrolid erhalten.

Dies entspricht 84 % der theoretischen Ausbeute.

#### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einer öligen Substanz

Löslichkeit: gut in THF; schwer in Cyclopentan; schlecht in Diethylether

Schmelzpunkt: 125 °C

Summenformel:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNa}$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 53.9 %	H : 4.5 %	N : 15.7 %
	gefunden	C : 50.8 %*	H : 4.6 %	N : 14.8 %

\*(Trotz mehrfacher Synthese dieser Verbindung ist der C-Wert zu klein. Bei der Einwaage der Verbindung für die Elementaranalyse kann es zur Zersetzung kommen, was den kleinen C-Wert erklären könnte.)

#### Spektroskopie:

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 6.01 (t, 2H, H-3, H-4); 6.73 (t, 2H, H-2, H-5).

$^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 105.81 (C-3, C-4); 127.21 (C-2, C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3087, 3061, 1443, 1366, 1200, 1134, 1087, 1038, 1014, 886, 833, 772, 760, 750, 673.

#### 4.4 Darstellung von Kaliumpyrrolid (3)

Eine Lösung von 0.97 g (4.9 mmol)  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 30 mL Cyclopentan und 10 mL Diethylether wurde über eine G4-Fritte filtriert. Der farblosen Lösung wurde unter Rühren 0.33 mL (4.8 mmol) getrocknetes Pyrrol zugetropft. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt und anschließend über eine G4-Fritte filtriert. Das weiße Produkt wurde mehrmals mit insgesamt 40 mL Cyclopentan gewaschen und acht Stunden bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet.

#### Ausbeute:

Es wurden 0.45 g (4.3 mmol) Kaliumpyrrolid erhalten.

Dies entspricht 90 % der theoretischen Ausbeute.

#### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach mehreren Stunden zu einem gelb-bräunlichen Öl

Löslichkeit: schlecht in THF; schwer in Cyclopentan; schlecht in Diethylether

Schmelzpunkt: 200 °C

Summenformel:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{KN}$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 45.7 %	H : 3.8 %	N : 13.3 %
	gefunden	C : 44.5 %	H : 3.9 %	N : 13.0 %

#### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 5.93 (t, 2H, H-3, H-4); 6.70 (t, 2H, H-2, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF nicht aufgenommen werden.

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3090, 3075, 3051, 1562, 1442, 1361, 1201, 1135, 1093, 1043, 1033, 1016, 883, 814, 737, 672.



#### 4.5 Darstellung von Rubidiumpyrrolid (4)

Zu 1.02 g (11.9 mmol) Rubidium wurden unter Rühren und Kühlung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  6.0 mL (87 mmol) getrocknetes Pyrrol zugetropft. Nach einer Stunde war das gesamte Rubidium umgesetzt. Die entstandene weiße Suspension wurde auf  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt, bis eine klare gelbliche Lösung entstanden war. Die Lösung wurde über eine G4-Fritte filtriert. Aus dem Filtrat fiel durch Zugabe von 40 mL Cyclopentan ein weißer Niederschlag aus. Der Reaktionsansatz wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag über eine G3-Fritte filtriert und mehrmals mit insgesamt 60 mL Cyclopentan gewaschen. Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden, welches 20 Stunden bei  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

#### Ausbeute:

Es wurden 1.17 g (7.72 mmol) Rubidiumpyrrolid erhalten.

Dies entspricht 65% der theoretischen Ausbeute.

#### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach mehreren Stunden zu einer gelblich-ölgigen Substanz

Löslichkeit: schlecht in THF; schwer in Cyclopentan; schlecht in Diethylether

Schmelzpunkt:  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$

Summenformel:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NRb}$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 31.7 %	H : 2.7 %	N : 9.2 %
	gefunden	C : 31.8 %	H : 2.6 %	N : 9.1 %

#### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 5.95 (t, 2H, H-3, H-4); 6.64 (t, 2H, H-2, H-5).

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

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3097, 3078, 3068, 3047, 1454, 1441, 1360, 1201, 1135, 1092, 1049, 1038, 1031, 1019, 1012, 879, 806, 763, 749, 732, 669.

#### 4.6 Darstellung von Cäsiumpyrrolid (5)

Zu 1.0 g (7.5 mmol) Cäsium in 25 mL THF wurden unter Rühren und Kühlung bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  2.0 mL (29 mmol) getrocknetes Pyrrol zugetropft. Nachdem keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten war, wurde bis auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein großer Teil des Cäsiums umgesetzt hatte. Nach drei Stunden wurden weitere 15 mL THF zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde zum Sieden erhitzt, wobei sich das weiße Produkt vollständig auflöste, und anschließend über eine G4-Fritte heiß filtriert. Die klare Lösung wurde auf 30 mL eingengt. Durch Zugabe von 40 mL Cyclopentan fiel ein weißer Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde über eine G3-Fritte filtriert und mehrmals mit insgesamt 40 mL Cyclopentan und 60 mL THF gewaschen. Es wurde ein weißes Pulver erhalten, welches 20 Stunden bei  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

#### Ausbeute:

Es wurden 1.16 g (5.8 mmol) Cäsiumpyrrolid erhalten.

Dies entspricht 77% der theoretischen Ausbeute.

#### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach mehreren Stunden zu einer gelblich-ölgigen Substanz

Löslichkeit: schlecht in THF; schwer in Cyclopentan; schwer in Diethylether

Schmelzpunkt:  $166\text{ }^{\circ}\text{C}$

Summenformel:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{CsN}$

Elementaranalyse: berechnet C : 24.1 % H : 2.0 % N : 7.0 %

gefunden C : 26.6 % H : 2.3 % N : 7.7 %

#### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 6.01 (t, 2H, H-3, H-4); 6.66 (t, 2H, H-2, H-5).

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

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3095, 3080, 3057, 3046, 1445, 1362, 1201, 1138, 1099, 1091, 1079, 1045, 1024, 1008, 893, 880, 837, 815, 753, 737, 665.

#### 4.7 Darstellung von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (6)

0.25 g (3.4 mmol) Lithiumpyrrolid wurden in 20 mL THF gelöst und 0.60 g (0.55 mL; 3.4 mmol) 12-Krone-4 hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde bis zum Sieden erhitzt und über eine G3-Fritte filtriert. Die Lösung wurde unter Vakuum auf 15 mL eingengt. Nach zwei Stunden bildeten sich farblose Kristalle, die durch Abdekantieren des Lösemittels und Waschen mit dreimal je 3 mL Hexan gewonnen werden konnten. Die erhaltene Lösung wurde auf die Hälfte eingengt, bis weiteres Produkt in Form eines weißen Niederschlags ausfiel. Der Niederschlag wurde über eine G3-Fritte filtriert und mit 6 mL Hexan gewaschen.

Die gewonnenen Produkte wurden vereinigt und acht Stunden bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet.

##### Ausbeute:

Es wurden 0.51 g (2.0 mmol) Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) erhalten.

Dies entspricht 59 % der theoretischen Ausbeute.

##### Einkristallzüchtung:

Durch Umkristallisation aus heißem DME und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

##### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einer öligen Substanz

Löslichkeit: gut in THF; gut in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol

Zersetzung: ab 153 °C

Summenformel:  $C_{12}H_{20}LiNO_4$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 57.8 %	H : 8.1 %	N : 5.6 %	O : 25.7 %
	gefunden	C : 57.1 %	H : 8.4 %	N : 5.6 %	O : 25.7 %

##### Spektroskopie:

$^1H$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.59 (s, 16H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 6.02 (t, 2H, H-3, H-4); 6.66 (t, 2H, H-2, H-5).

$^{13}C$ -NMR (50.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 71.50 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 106.32 (C-3, C-4); 126.35 (C-2, C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3050, 2725, 1404, 1363, 1345, 1296, 1282, 1245, 1140, 1084, 1017, 929, 895, 857, 723, 662, 605, 493.

#### 4.8 Darstellung von Natriumpyrrolid(15-Krone-5) (7)

0.08 g (0.90 mmol) Natriumpyrrolid und 0.20 g (0.18 mL; 0.91 mmol) 15-Krone-5 wurden in 20 mL THF gelöst. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und heiß über eine G3-Fitte filtriert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bildete sich ein weißer Niederschlag, der über eine G3-Fritte filtriert und dreimal mit je 6 mL Hexan gewaschen wurde. Es wurde ein weißes Pulver gewonnen, welches 20 Stunden bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

##### Ausbeute:

Es wurden 0.15 g (0.48 mmol) Natriumpyrrolid(15-Krone-5) erhalten.

Dies entspricht 53 % der theoretischen Ausbeute.

##### Einkristallzüchtung:

Durch Umkristallisation aus heißem DME und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

##### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einer öligen Substanz

Löslichkeit: gut in THF; gut in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol

Schmelzpunkt: 181 °C

Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NNaO}_5$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 54.4 %	H : 7.8 %	N : 4.5 %	O : 25.8 %
	gefunden	C : 54.0 %	H : 7.7 %	N : 4.5 %	O : 25.1 %

##### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.58 (s, 20 H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 5.98 (t, 2H, H-3, H-4); 6.64 (t, 2H, H-2, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 71.31 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 107.22 (C-3, C-4); 119.23 (C-2, C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3062, 3032, 1349, 1114, 1099, 1018, 944, 707, 661.

#### 4.9 Darstellung von Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (8)

0.11 g (1.1 mmol) Kaliumpyrrolid und 0.27 g (1.0 mmol) 18-Krone-6 wurden in 45 mL THF gelöst. Die Lösung wurde bis zum Sieden erhitzt und heiß über eine G3-Fritte filtriert.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur bildete sich ein weißer Niederschlag der über eine G3-Fritte filtriert wurde und dreimal mit je 3 mL Hexan gewaschen wurde. Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden, welches 20 Stunden bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

#### Ausbeute:

Es wurden 0.14 g (0.38 mmol) Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) erhalten.

Dies entspricht 38 % der theoretischen Ausbeute.

#### Einkristallzüchtung:

Durch Umkristallisation aus heißem DME und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

#### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einer öligen Substanz

Löslichkeit: gut in THF; gut in DME; schlecht in Diethylether; schlecht in Toluol

Schmelzpunkt: 181 °C

Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{KNO}_6$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 52.0 %	H : 7.6 %	N : 3.8 %	O : 26.0 %
	gefunden	C : 51.4 %	H : 7.3 %	N : 3.8 %	O : 25.3 %

#### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.57 (s, 24 H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 5.87 (t, 2H, H-3, H-4); 6.70 (t, 2H, H-2, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 70.95 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 104.43 (C-3, C-4); 125.90 (C-2, C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3079, 3056, 3035, 1434, 1350, 1285, 1249, 1235, 1134, 1106, 1029, 1014, 960, 835, 781, 708, 661.

#### 4.10 Darstellung von Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (9)

0.11 g (0.73 mmol) Rubidiumpyrrolid und 0.19 g (0.72 mmol) 18-Krone-6 wurden in 35 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde bis zum Sieden erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Unter Vakuum wurde auf 25 mL eingengt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Dieser wurde über eine G3-Fritte filtriert und mehrmals mit insgesamt 10 mL Hexan gewaschen. Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden, welches acht Stunden bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

#### Ausbeute:

Es wurden 0.11 g (0.26 mmol) Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) erhalten.

Dies entspricht 36 % der theoretischen Ausbeute.

#### Einkristallzüchtung:

Durch Umkristallisation aus heißem DME und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

#### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einer öligen Substanz

Löslichkeit: gut in THF; gut in DME; schlecht in Diethylether; schlecht in Toluol

Schmelzpunkt: 162 °C

Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{NO}_6\text{Rb}$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 46.2 %	H : 6.8 %	N : 3.4 %	O : 23.1 %
	gefunden	C : 45.3 %	H : 6.8 %	N : 3.1 %	O : 23.2 %

#### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.55 (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 5.91 (t, 2H, H-3, H-4); 6.71 (t, 2H, H-2, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 71.04 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 105.45 (C-3, C-4); 124.38 (C-2, C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3070, 1351, 1285, 1251, 1138, 1114, 1014, 960, 837, 713, 667.

#### 4.11 Darstellung von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6) (10)

0.15 g (0.75 mmol) Cäsiumpyrrolid wurden in 20 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden 0.20 g (0.76 mmol) 18-Krone-6 zugesetzt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Es wurde kurz bis zum Sieden erhitzt, der Feststoff bei Raumtemperatur über eine G4-Fritte abfiltriert und zweimal mit je 10 mL Hexan gewaschen. Man erhielt ein weißes Pulver, welches acht Stunden bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

#### Ausbeute:

Es wurden 0.30 g (0.65 mmol) Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6) erhalten.

Dies entspricht 87 % der theoretischen Ausbeute.

#### Versuch der Einkristallzüchtung:

Durch Umkristallisation aus heißem DME, THF, Diethylether und vorsichtiges Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit Hexan konnte nur ein kristallines Pulver erhalten werden, welches keine geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse enthielt.

#### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach 1 Minute zu einer öligen Substanz

Löslichkeit: mäßig in THF; mäßig in DME; gut in Diethylether; schlecht in Toluol; schwer in Hexan

Schmelzpunkt: 61 °C

Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{CsNO}_6$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 41.5 %	H : 6.1 %	N : 3.0 %	O : 20.7 %
	gefunden	C : 41.2 %	H : 6.1 %	N : 2.8 %	O : 20.4 %

#### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.54 (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 5.91 (t, 2H, H-3, H-4); 6.69 (t, 2H, H-2, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 71.07 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 106.66 (C-3, C-4); 122.15 (C-2, C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3069, 3040, 1557, 1351, 1285, 1251, 1111, 1049, 1019, 959, 837, 733, 725.

#### 4.12 Darstellung von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat (11) (Variante I)

0.16 g (0.35 mmol) Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6) wurden in 40 mL THF gelöst und über eine G4-Fritte filtriert. Zu der Reaktionslösung wurden 0.1 mL einer 1.7 molaren  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung\* (0.17 mmol) in THF hinzugegeben. Die klare Lösung wurde einen Tag im Kühlschrank und anschließend bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Da kein Niederschlag ausgefallen war, wurde bis zur Bildung eines gelblichen Öls eingeeengt. Dieses wurde mit 10 mL Hexan versetzt und erneut einen Tag bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Die Kristalle wurden über eine G4-Fritte abfiltriert, zweimal mit je 3 mL Hexan gewaschen und acht Stunden bei  $22\text{ }^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  Torr getrocknet.

\*(Das Wasser wurde vorher entgast indem es mit flüssigem Stickstoff eingefroren und unter Vakuum langsam aufgetaut wurde. Das Wasser wurde nach dem Auftauen mehrfach bis zum Sieden evakuiert und mit Argon gespült.)

#### Ausbeute:

Es wurden 0.04 g (0.08 mmol) Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat erhalten.

Dies entspricht 23 % der theoretischen Ausbeute.

#### 4.13 Darstellung von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat (11) (Variante II)

0.14 g (0.70 mmol) Cäsiumpyrrolid wurden in 40 mL THF suspendiert. Die entstandene Suspension wurde mit 0.19 g (0.72 mmol) 18-Krone-6 versetzt. Es wurde kurz bis zum Sieden erhitzt, wobei sich der gesamte Niederschlag auflöste. Zu dieser Lösung wurden 0.2 mL einer 1.7 molaren  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung\* (0.34 mmol) in THF zugegeben. Die Lösung wurde mit 15 mL Hexan überschichtet, wobei sich nach mehreren Tagen farblose Kristalle bildeten. Die Kristalle wurden über eine G4-Fritte abfiltriert, zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen und acht Stunden bei  $22\text{ }^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  Torr getrocknet.

#### Ausbeute:

Es wurden 0.11 g (0.23 mmol) Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat erhalten.

Dies entspricht 33 % der theoretischen Ausbeute.



**Einkristallzüchtung:**

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus den beiden Reaktionsansätzen erhalten werden.

**Charakterisierung:**

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach ca. fünf Minuten zu einer öligen Substanz

Löslichkeit: gut in THF; gut in DME; gut in Diethylether; schlecht in Toluol; schwer in Hexan

Schmelzpunkt: 110 °C

Summenformel:  $C_{32}H_{58}Cs_2N_2O_{13}$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 40.7 %	H : 6.2 %	N : 3.0 %
	gefunden	C : 41.4 %	H : 6.2 %	N : 3.4 %

**Spektroskopie:**

$^1H$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.52 (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 5.92 (t, 2H, H-3, H-4); 6.73 (t, 2H, H-2, H-5); 10.65 (s, 1H, N-H).

$^{13}C$ -NMR (50.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 70.99 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 106.25 (C-3, C-4); 123.52 (C-2, C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 3065, 1556, 1350, 1284, 1251, 1239, 1114, 1012, 958, 837, 722.

**4.14 Versuch der Darstellung von Rubidiumpyrrolid-bis(18-Krone-6)**

Die Umsetzung erfolgte wie beim Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (siehe 4.10), wobei 18-Krone-6 im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 mit Rubidiumpyrrolid umgesetzt wurde. Der Feststoff und die Kristalle die gewonnen werden konnten, entsprachen dem Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6)-Komplex.

#### 4.15 Darstellung von Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) (12)

Einer Suspension von 0.18 g (1.2 mmol) Rubidiumpyrrolid in 20 mL THF wurden unter Rühren 0.48 mL (2.4 mmol) 15-Krone-5 zugetropft. Die Reaktionslösung wurde bis zum Sieden erhitzt, über eine G4-Fritte heiß filtriert und anschließend auf 10 mL eingengt. Es fiel ein weißer Feststoff aus, der über eine G3-Fritte filtriert und mehrmals mit insgesamt 10 mL Hexan gewaschen wurde. Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden, welches acht Stunden bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

##### Ausbeute:

Es wurden 0.63 g (1.1 mmol) Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) erhalten.  
Dies entspricht 92 % der theoretischen Ausbeute.

##### Einkristallzuchtung:

Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf  $-23$  °C wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

##### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach fünf Minuten zu einem gelblichen Öl

Löslichkeit: mäßig in THF; mäßig in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan

Schmelzpunkt: 129 °C

Summenformel:  $C_{24}H_{44}NO_{10}Rb$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 48.7 %	H : 7.5 %	N : 2.4 %
	gefunden	C : 48.3 %	H : 7.5 %	N : 2.1 %

##### Spektroskopie:

$^1H$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.56 (s, 40H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 5.85 (t, 2H, H-3, H-4); 6.67 (t, 2H, H-2, H-5).

$^{13}C$ -NMR (100.6 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 71.21 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 105.35 (C-3, C-4); 123.55 (C-2, C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] 3054, 1354, 1304, 1247, 1117, 1092, 1041, 943, 853, 827, 696, 661.

**4.16 Versuch der Darstellung von [Rb(15-Krone-5)<sub>4</sub>](C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N)**

Die Umsetzung erfolgte wie beim Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) (siehe 4.15), wobei 15-Krone-5 im stöchiometrischen Verhältnis 4:1 mit Rubidiumpyrrolid umgesetzt wurde. Der Feststoff und die Kristalle die gewonnen werden konnten, entsprachen dem Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5)-Komplex.

**4.17 Darstellung von Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) (13)**

Eine Lösung von 0.59 g (2.4 mmol) RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 20 mL THF wurde über eine G4-Fritte filtriert. Der farblosen Lösung wurde unter Rühren 0.33 mL (4.8 mmol) getrocknetes Pyrrol zugetropft. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt und anschließend kurz zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 0.96 mL (4.8 mmol) 15-Krone-5 wurde erneut kurz bis zum Sieden erhitzt, wobei eine klare Lösung entstand, die heiß über eine G4-Fritte filtriert wurde. Unter Vakuum wurde auf 10 mL eingeeengt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der über eine G3-Fritte filtriert und mehrmals mit insgesamt 10 mL Hexan gewaschen wurde. Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden, welches acht Stunden bei 22 °C und 10<sup>-2</sup> Torr getrocknet wurde.

**Ausbeute:**

Es wurden 1.29 g (1.96 mmol) Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) erhalten. Dies entspricht 82 % der theoretischen Ausbeute.

**Einkristallzüchtung:**

Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf -23 °C wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

**Charakterisierung:**

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einer öligen Substanz

Löslichkeit: gut in THF; gut in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan

Zersetzung: ab 110 °C

Summenformel: C<sub>28</sub>H<sub>49</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Rb

Elementaranalyse:	berechnet	C : 51.0 %	H : 7.5 %	N : 4.2 %
	gefunden	C : 50.8 %	H : 8.1 %	N : 4.2 %

**Spektroskopie:**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm] 3.53 (s, 40H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 5.89 (t, 4H, H-3, H-4); 6.70 (t, 4H, H-2, H-5); 12.35 (s, breit, 1H, N-1).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm] 70.33 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 105.83 (C-3, C-4); 121.63 (C-2, C-5).

IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>] 3063, 3045, 1360, 1307, 1250, 1120, 1093, 1072, 1038, 938, 854, 732, 658.

**4.18 Versuch der Darstellung von Lithiumpyrazolid(12-Krone-4)**

Die Umsetzung erfolgte mit Pyrazol wie beim Lithiumindolid(12-Krone-4) (siehe 4.35). Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden. Eine Umkristallisation und Kristallzüchtung war aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen Lösemitteln nicht möglich.

**Charakterisierung:**

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: schlecht in THF; schlecht in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan

Zersetzung: ab 70 °C

**Spektroskopie:**

IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>] 3068, 1616, 1600, 1397, 1366, 1308, 1290, 1247, 1232, 1137, 1094, 1024, 920, 852, 752, 637.

Auf eine Elementaranalyse und weitere Charakterisierungen wurde verzichtet.

**4.19 Darstellung von Natriumpyrazolid(15-Krone-5) (14)**

Zu 0.15 g (6.5 mmol) Natrium in 20 mL THF wurden portionsweise 0.50 g (7.3 mmol) Pyrazol gegeben, wobei eine leichte Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Es wurde

sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt und die Lösung nach dem Abkühlen mit 1.30 mL (6.55 mmol) 15-Krone-5 versetzt. Die Lösung wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und über eine G3-Fritte heiß filtriert. Es wurde unter Vakuum auf 10 mL eingeeengt wobei ein grauer Feststoff ausfiel. Das Produkt wurde über eine G3-Fritte filtriert und dreimal mit je 10 mL Hexan gewaschen. Das erhaltene weiße Pulver wurde bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr acht Stunden getrocknet.

**Ausbeute:**

Es wurden 1.62 g (5.23 mmol) Natriumpyrazolid(15-Krone-5) erhalten.

Dies entspricht 80 % der theoretischen Ausbeute.

**Einkristallzuchtung:**

Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

**Charakterisierung:**

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach fünf Minuten zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: mäßig in THF; gut in DME; schwer in Diethylether; gut in Toluol; schwer in Hexan

Schmelzpunkt: 131 °C

Summenformel:  $C_{13}H_{23}N_2NaO_5$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 50.3 %	H : 7.5 %	N : 9.0 %
	gefunden	C : 50.1 %	H : 7.2 %	N : 9.0 %

**Spektroskopie:**

$^1H$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.55 (s, 20H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-);  
5.92 (s, 1H, H-4); 7.42 (s, 2H, H-3, H-5).

$^{13}C$ -NMR (50.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 70.72 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 100.75 (C-4);  
137.36 (C-3, C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] 3056, 1350, 1245, 1108, 1049, 1037, 989, 954, 945, 734, 633.

#### 4.20 Darstellung von Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) (15)

Zu einer Lösung von 0.52 g (2.6 mmol)  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 20 mL THF wurden 0.21 g (3.1 mmol) Pyrazol zugegeben. Die Lösung wurde vier Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde mit 0.69 g (2.6 mmol) 18-Krone-6 versetzt und weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und heiß über eine G3-Fritte filtriert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung unter Vakuum auf 10 mL eingeeengt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Das Produkt wurde über eine G3-Fritte filtriert, dreimal mit je 10 mL Hexan gewaschen und bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr acht Stunden getrocknet.

##### Ausbeute:

Es wurden 0.78 g (2.1 mmol) Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) erhalten.  
Dies entspricht 81 % der theoretischen Ausbeute.

##### Einkristallzüchtung:

Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

##### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem gelblichen Öl

Löslichkeit: mäßig in THF; schlecht in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan

Schmelzpunkt: 172 °C

Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{KN}_2\text{O}_6$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 48.6 %	H : 7.3 %	N : 7.6 %
	gefunden	C : 47.4 %	H : 7.1 %	N : 7.2 %

##### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.60 (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 5.88 (t, 1H, H-4); 7.32 (d, 2H, H-3, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 70.93 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 97.89 (C-4); 135.13 (C-3, C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3096, 3063, 2747, 2715, 1636, 1353, 1287, 1250, 1206, 1104, 1031, 988, 964, 916, 908, 838, 733, 634.

#### 4.21 Darstellung von Rubidiumpyrazolid (16)

Eine Lösung von 0.70 g (2.8 mmol)  $\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 30 mL THF wurde über eine G4-Fritte filtriert. Zu der farblosen Lösung wurde unter Rühren 0.21 g (3.1 mmol) getrocknetes Pyrazol zugegeben, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag bildete. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur drei Stunden gerührt und anschließend eine Stunde zum Sieden erhitzt, wobei weiterer weißer Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde über eine G3-Fritte filtriert und dreimal mit je 10 mL Hexan gewaschen. Es konnte ein feines weißes Pulver gewonnen werden, welches acht Stunden bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

#### Ausbeute:

Es wurden 0.43 g (2.8 mmol) Rubidiumpyrazolid erhalten.

Dies entspricht 95 % der theoretischen Ausbeute.

#### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich in wenigen Minuten zu einer öligen Substanz

Löslichkeit: schlecht in THF; schwer in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan

Schmelzpunkt: 248 °C

Summenformel:  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{Rb}$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 23.6 %	H : 2.0 %	N : 18.4 %
	gefunden	C : 23.4 %	H : 2.0 %	N : 18.3 %

#### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 6.17 (s, 1H, H-4); 7.46 (s, 2H, H-3, H-5).

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

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 1741, 1619, 1602, 1399, 1352, 1207, 1138, 1037, 1005, 918, 888, 757, 743, 642.

**Versuch der Einkristallzüchtung:**

Aufgrund der schlechten Löslichkeit in THF, DME, Diethylether, Toluol und Hexan konnten keine geeigneten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

**4.22 Darstellung von Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) (17)**

Zu einer Lösung von 0.25 g (1.0 mmol)  $\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 15 mL THF wurden 0.07 g (1 mmol) Pyrazol zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde mit 0.26 g (0.98 mmol) 18-Krone-6 versetzt, kurz zum Sieden erhitzt und heiß über eine G4-Fritte filtriert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung unter Vakuum auf 10 mL eingeeengt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Das Produkt wurde über eine G3-Fritte filtriert, dreimal mit je 10 mL Hexan gewaschen und bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr acht Stunden getrocknet.

**Ausbeute:**

Es wurden 0.27 g (0.65 mmol) Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) erhalten.

Dies entspricht 65 % der theoretischen Ausbeute.

**Einkristallzüchtung:**

Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

**Charakterisierung:**

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem Öl

Löslichkeit: mäßig in THF; schlecht in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan

Schmelzpunkt: 177 °C

Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_6\text{Rb}$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 43.2 %	H : 6.5 %	N : 6.7 %
	gefunden	C : 43.0 %	H : 6.5 %	N : 6.4 %

**Spektroskopie:**

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.75 (s, 24 H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 5.98 (s, 1H, H-4); 7.42 (s, 2H, H-3, H-5).



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

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3096, 3056, 1352, 1287, 1249, 1104, 986, 961, 836, 738, 634.

#### 4.23 Versuch der Darstellung von Cäsiumpyrazolid(18-Krone-6)

Die Umsetzung erfolgte mit  $\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2$  wie beim Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) (siehe 4.22). Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden. Eine Umkristallisation und Kristallzüchtung war aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen Lösemitteln nicht möglich.

##### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach fünf Minuten unter Gelbfärbung

Löslichkeit: schwer in THF; schlecht in DME; schwer in Diethylether; schlecht in Toluol; schwer in Hexan.

##### Spektroskopie:

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3073, 1393, 1354, 1283, 1254, 1207, 1136, 1104, 1030, 1006, 991, 964, 840, 747, 634.

Auf eine Elementaranalyse und weitere Charakterisierungen wurde verzichtet.

#### 4.24 Versuch der Darstellung von Lithiumimidazolid(12-Krone-4)

Die Umsetzung erfolgte mit Imidazol wie beim Lithiumindolid(12-Krone-4) (siehe 4.35). Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden. Eine Umkristallisation und Kristallzüchtung war aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen Lösemitteln nicht möglich. Auch eine parallele Umsetzung, bei der 12-Krone-4 im stöchiometrischen Verhältnis 4:1 mit Lithiumimidazolid umgesetzt wurde, führte zu einem schwer löslichen Produkt.

##### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: schlecht in THF; schlecht in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol;  
schwer in Hexan

Zersetzung: ab 80 °C

Elementaranalyse:	berechnet	C : 52.8 %	H : 7.7 %	N : 11.2 %
	gefunden	C : 52.4 %	H : 7.2 %	N : 17.4 %*

\*(Der zu hohe N-Wert läßt sich durch noch weiteres anhaftendes Imidazol erklären.)

### Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF nicht aufgenommen werden.

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, THF-d<sub>8</sub>): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF nicht aufgenommen werden.

IR (Nujol):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 3084, 1304, 1288, 1246, 1223, 1156, 1135, 1072, 1018, 935, 862, 837, 756, 723, 689.

### 4.25 Versuch der Darstellung von Natriumimidazolid(15-Krone-5)

Die Umsetzung erfolgte mit Imidazol und 15-Krone-5 wie beim Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (siehe 4.26). Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden. Eine Umkristallisation und Kristallzüchtung war aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen Lösemitteln nicht möglich.

### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: schwer in THF; schwer in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol;  
schwer in Hexan

### Spektroskopie:

IR (Nujol):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 3058, 1354, 1300, 1245, 1218, 1116, 1088, 1041, 947, 925, 864, 826, 756, 686.

Auf eine Elementaranalyse und weitere Charakterisierungen wurde verzichtet.

**4.26 Darstellung von Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (18)**

Zu einer Lösung von 0.48 g (2.4 mmol)  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 20 mL THF wurden 0.16 g (2.4 mmol) Imidazol gegeben. Die Lösung wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde mit 0.79 g (2.9 mmol) 18-Krone-6 versetzt und weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei der Niederschlag sich wieder auflöste. Es wurde heiß über eine G4-Fritte filtriert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter Vakuum auf 10 mL eingengt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Das Produkt wurde über eine G3-Fritte filtriert, dreimal mit je 10 mL Hexan gewaschen und bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr acht Stunden getrocknet.

**Ausbeute:**

Es wurden 0.57 g (1.5 mmol) Kaliumimidazolid(18-Krone-6) erhalten.  
Dies entspricht 63 % der theoretischen Ausbeute.

**Einkristallzüchtung:**

Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

**Charakterisierung:**

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach fünf Minuten zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: mäßig in THF; mäßig in DME; schwer in Diethylether; schlecht in Toluol; schwer in Hexan

Schmelzpunkt: 165 °C

Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{KN}_2\text{O}_6$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 48.6 %	H : 7.3 %	N : 7.6 %
	gefunden	C : 48.2 %	H : 7.3 %	N : 7.8 %

**Spektroskopie:**

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.58 (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 6.77 (s, 2H, H-4, H-5); 7.24 (s, 1H, H-2).

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

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3067, 3045, 1446, 1350, 1285, 1245, 1113, 1077, 965, 917, 842, 760, 687, 532.

#### 4.27 Darstellung von Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (19)

Zu einer Lösung von 0.58 g (2.4 mmol)  $\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 20 mL THF wurden 0.22 g (3.2 mmol) Imidazol gegeben. Die Lösung wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde mit 0.63 g (2.4 mmol) 18-Krone-6 versetzt und weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei der Niederschlag sich wieder auflöste. Es wurde heiß über eine G4-Fritte filtriert und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur unter Vakuum auf 10 mL eingengt, wobei ein grauer Feststoff ausfiel. Das Produkt wurde über eine G3-Fritte filtriert, dreimal mit je 10 mL Hexan gewaschen und bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr acht Stunden getrocknet.

#### Ausbeute:

Es wurden 0.56 g (1.3 mmol) Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) erhalten.

Dies entspricht 57 % der theoretischen Ausbeute.

#### Einkristallzüchtung:

Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

#### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach fünf Minuten zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: mäßig in THF; schwer in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Benzol; schwer in Hexan.

Zersetzung: ab 132 °C

Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_6\text{Rb}$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 43.2 %	H : 6.5 %	N : 6.7 %
	gefunden	C : 42.2 %	H : 6.4 %	N : 6.5 %

#### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.57 (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 6.77 (s, 2H, H-4, H-5); 7.22 (s, 1H, H-2).

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

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3075, 3046, 1441, 1354, 1347, 1283, 1251, 1108, 1073, 965, 916, 843, 827, 757, 690, 529.

#### 4.28 Versuch der Darstellung von Cäsiumimidazolid(18-Krone-6)

Die Umsetzung erfolgte mit  $\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2$  wie beim Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (siehe 4.26). Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden. Eine Umkristallisation und Kristallzüchtung war aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen Lösemitteln nicht möglich.

##### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: schwer in THF; schwer in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan.

Elementaranalyse:	berechnet	C : 38.9 %	H : 5.9 %	N : 6.0 %
	gefunden	C : 39.1 %	H : 6.8 %	N : 4.7 %

(Die Verbindung konnte nicht in einer sauberen Zusammensetzung erhalten werden.)

Auf weitere Charakterisierungen wurde verzichtet.

#### 4.29 Versuch der Darstellung von Lithiumtriazolid(12-Krone-4)

Die Umsetzung erfolgte mit Triazol wie beim Lithiumindolid(12-Krone-4) (siehe 4.35). Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden. Eine Umkristallisation und Kristallzüchtung war aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen Lösemitteln nicht möglich. Aus der Umkristallisation in Pyridin wurde nur ein Öl gewonnen und eine parallele Umsetzung mit 15-Krone-5 führte wieder zu einem schwer löslichen Produkt.

##### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach einer Stunde zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: schwer in THF; schwer in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan; mäßig in Pyridin.

Elementaranalyse:	berechnet	C : 47.8 %	H : 7.2 %	N : 16.7 %
	gefunden	C : 35.9 %	H : 4.1 %	N : 47.1 %

(Die Verbindung konnte nicht in einer sauberen Zusammensetzung erhalten werden.)

### Spektroskopie:

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF nicht aufgenommen werden.

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, THF-d<sub>8</sub>): Konnte wegen zu geringer Löslichkeit in THF nicht aufgenommen werden.

IR (Nujol):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 3099, 1706, 1309, 1260, 1198, 1153, 1044, 1005, 986, 870, 723, 683.

### 4.30 Versuch der Darstellung von Natriumtriazolid(15-Krone-5)

Die Umsetzung erfolgte mit Triazol und NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wie beim Kaliumtriazolid(18-Krone-6) (siehe 4.31). Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden. Eine Umkristallisation und Kristallzüchtung war aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen Lösemitteln nicht möglich. Auch eine parallele Umsetzung, bei der 15-Krone-5 im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 und 4:1 mit Natriumtriazolid umgesetzt wurde, führte zu einem schwer löslichen Produkt.

### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: schwer in THF; schwer in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan

Elementaranalyse:	berechnet	C : 46.3 %	H : 7.1 %	N : 13.5 %
	gefunden	C : 31.7 %	H : 3.8 %	N : 38.0 %

(Die Verbindung konnte nicht in einer sauberen Zusammensetzung erhalten werden.)

Auf weitere Charakterisierungen wurde verzichtet.

**4.31 Darstellung von Kaliumtriazolid(18-Krone-6) (20)**

Zu einer Lösung von 0.30 g (1.5 mmol)  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 25 mL THF wurden 0.09 g (1.3 mmol) Triazol gegeben. Die Lösung wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde mit 0.37 g (1.4 mmol) 18-Krone-6 versetzt und weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei der Niederschlag sich wieder auflöste. Es wurde heiß über eine G4-Fritte filtriert und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur unter Vakuum auf 10 mL eingengt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Das Produkt wurde über eine G3-Fritte filtriert, dreimal mit je 10 mL Hexan gewaschen und bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr acht Stunden getrocknet.

**Ausbeute:**

Es wurden 0.41 g (1.1 mmol) Kaliumtriazolid(18-Krone-6) erhalten.

Dies entspricht 85 % der theoretischen Ausbeute.

**Einkristallzüchtung:**

Durch Umkristallisation aus heißem DME, THF, Diethylether und vorsichtiges Überschichten einer gesättigten THF-Lösung mit Hexan konnte nur ein kristallines Pulver erhalten werden, welches keine geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse enthielt.

**Charakterisierung:**

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem Öl

Löslichkeit: mäßig in THF; mäßig in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan

Schmelzpunkt: 170 °C

Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{KN}_3\text{O}_6$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 45.3 %	H : 7.1 %	N : 11.3 %
	gefunden	C : 44.2 %	H : 6.8 %	N : 11.0 %

**Spektroskopie:**

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.60 (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 7.60 (s, 2H, H-3, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 71.03 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 150.00 (C-3, C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3069, 1351, 1285, 1249, 1117, 962, 837, 682.

#### 4.32 Darstellung von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) (21)

Zu einer Lösung von 0.27 g (1.4 mmol)  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 25 mL THF wurden 0.20 g (2.9 mmol) Triazol gegeben. Die Lösung wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde mit 0.35 g (1.3 mmol) 18-Krone-6 versetzt und weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei der Niederschlag sich wieder auflöste. Es wurde heiß über eine G4-Fritte filtriert und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur unter Vakuum auf die 10 mL eingengt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Das Produkt wurde über eine G3-Fritte filtriert, dreimal mit je 10 mL Hexan gewaschen und bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr acht Stunden getrocknet.

#### Ausbeute:

Es wurden 0.54 g (1.2 mmol) Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) erhalten.  
Dies entspricht 92 % der theoretischen Ausbeute.

#### Einkristallzuchtung:

Durch Umkristallisation aus heißem DME und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

#### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem Öl

Löslichkeit: mäßig in THF; mäßig in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan

Schmelzpunkt: 180 °C

Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{KN}_6\text{O}_6$

Elementaranalyse: berechnet C : 43.6 % H : 6.6 % N : 19.1 %

gefunden C : 42.2 % H : 6.3 % N : 24.3 %\*

\*(Der zu hohe N-Wert läßt sich durch noch weiteres anhaftendes Triazol erklären.)

#### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.55 (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 7.98 (s, 4H, H-3, H-5); 14.25 (s, breit, 1H, N-1)



$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 71.00 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 148.03 (C-3,C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 3094, 1350, 1274, 1245, 1153, 1107, 1140, 1057, 982, 961, 839, 687.

#### 4.33 Darstellung von Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) (22)

Zu einer Lösung von 0.47 g (1.9 mmol) RbN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 20 mL THF wurden 0.14 g (2.0 mmol) Triazol gegeben. Die Lösung wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde mit 0.53 g (2.0 mmol) 18-Krone-6 versetzt und kurz bis zum Sieden erhitzt, wobei der Niederschlag sich wieder auflöste. Es wurde heiß über eine G4-Fritte filtriert und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur unter Vakuum auf 10 mL eingeeengt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Das Produkt wurde über eine G3-Fritte filtriert, dreimal mit je 10 mL Hexan gewaschen und bei 22 °C und 10<sup>-2</sup> Torr acht Stunden getrocknet.

##### Ausbeute:

Es wurden 0.56 g (1.3 mmol) Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) erhalten.

Dies entspricht 68 % der theoretischen Ausbeute.

##### Einkristallzüchtung:

Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

##### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach wenigen Minuten zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: gut in THF; mäßig in DME; schlecht in Diethylether; schlecht in Toluol; schwer in Hexan

Schmelzpunkt: 99 °C

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Rb

Elementaranalyse:	berechnet	C : 40.2 %	H : 6.3 %	N : 10.1 %
	gefunden	C : 39.8 %	H : 6.4 %	N : 9.6 %

**Spektroskopie:**

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.59 (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 7.73 (s, 2H, H-3, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 71.06 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 149.17 (C-3,C-5).

IR (Nujol):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 3104, 3080, 1352, 1284, 1252, 1149, 1137, 1107, 966, 842, 686.

**4.34 Versuch der Darstellung von Cäsiumtriazolid(18-Krone-6)**

Die Umsetzung erfolgte mit CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wie beim Kaliumtriazolid(18-Krone-6) (siehe 4.31). Es konnte ein weißes Pulver gewonnen werden. Eine Umkristallisation und Kristallzüchtung war aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen Lösemitteln nicht möglich. Aus der Umkristallisation in Pyridin konnte nur ein Öl gewonnen werden.

**Charakterisierung:** eine abschließende Charakterisierung war nicht möglich.

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich nach einem Tag zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: schwer in THF; schwer in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan; mäßig in Pyridin.

**Spektroskopie:**

IR (Nujol):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 3077, 1356, 1288, 1251, 1240, 1162, 1104, 992, 967, 864, 840, 681.

Auf eine Elementaranalyse und weitere Charakterisierungen wurde verzichtet.

**4.35 Darstellung von Lithiumindolid(12-Krone-4) (23)**

Es wurden 0.25 g (2.1 mmol) Indol in 20 mL THF gelöst und mit einem EtOH/Stickstoff-Bad auf -50 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 1.33 mL (2.13 mmol) einer 1.6 molaren Butyllithiumlösung in *n*-Hexan tropfenweise zugegeben. Nach 10 Minuten wurde die Kühlung entfernt und noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach kurzem Erhitzen wurde bei Raumtemperatur unter Rühren 0.34 mL (1.7 mmol) 12-Krone-4 zugesetzt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Im Anschluss wurde erneut kurz bis zum Sieden erhitzt und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde über eine G3-Fritte filtriert, zweimal mit je

5 mL THF gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurde ein weißes Pulver erhalten, welches acht Stunden bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

**Ausbeute:**

Es wurden 0.39 g (1.3 mmol) Lithiumindolid(12-Krone-4) erhalten.

Dies entspricht 76 % der theoretischen Ausbeute.

**Versuch der Einkristallzüchtung:**

Aufgrund der schlechten Löslichkeit in THF, DME, Diethylether, Toluol und Hexan konnten keine Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

**Charakterisierung:**

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem farblosen Öl (charakteristischer Geruch von Indol)

Löslichkeit: schlecht in THF; schlecht in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan

Zersetzung: ab 215 °C

Summenformel:  $C_{16}H_{22}LiNO_4$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 64.2 %	H : 7.4 %	N : 4.7 %
	gefunden	C : 64.2 %	H : 7.7 %	N : 4.5 %

**Spektroskopie:**

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

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

IR (Nujol):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] 1592, 1362, 1336, 1284, 1240, 1154, 1133, 1110, 1083, 1050, 1018, 925, 860, 715, 742.

**4.36 Darstellung von Natriumindolid(15-Krone-5) (24)**

Zu 90.0 mg (3.91 mmol) Natrium in 20 mL THF wurden unter Rühren 1.10 g (9.38 mmol) Indol gegeben. Es trat eine leichte Gasentwicklung, aber keine merkliche Erwärmung auf. Das

Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Es wurden 0.9 mL (5 mmol) 15-Krone-5 hinzugegeben und weitere 14 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen auf 10 mL fiel ein Feststoff aus, der filtriert und dreimal mit je 10 mL Hexan gewaschen wurde. Es wurde ein weißes Pulver erhalten, welches acht Stunden bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

**Ausbeute:**

Es wurden 0.98 g (2.7 mmol) Natriumindolid(15-Krone-5) erhalten.

Dies entspricht 70 % der theoretischen Ausbeute.

**Einkristallzüchtung:**

Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

**Charakterisierung:**

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: mäßig in THF; mäßig in DME; schwer in Diethylether; schlecht in Toluol; schwer in Hexan

Zersetzung: ab 220 °C

Summenformel:  $C_{18}H_{26}NNaO_5$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 60.2 %	H : 7.3 %	N : 3.9 %
	gefunden	C : 60.3 %	H : 7.1 %	N : 3.9 %

**Spektroskopie:**

$^1H$ -NMR (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.62 (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 6.24 (m, 1H, H-3); 6.65-6.80 (m, 2H, H-5, H-6); 7.22 (m, 1H, H-2); 7.30 (m, 1H, H-7); 7.39 (m, 1H, H-4).

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

IR (Nujol):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] 3077, 3051, 3032, 1591, 1431, 1351, 1346, 1335, 1282, 1246, 1157, 1111, 1098, 952, 944, 735.

**4.37 Darstellung von Kaliumindolid(18-Krone-6) (25)**

0.31 g (7.7 mmol) Kaliumhydrid wurden in 30 mL THF suspendiert und auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurden portionsweise 0.91 g (7.8 mmol) Indol hinzugegeben. Nach dem keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war, wurde langsam auf Raumtemperatur und dann zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlen der Lösung wurden 2.05 g (7.75 mmol) 18-Krone-6 hinzugesetzt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Es wurde erneut kurz bis zum Sieden erhitzt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit je 10 mL Hexan gewaschen. Man erhielt ein weißes Pulver, welches acht Stunden bei  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

**Ausbeute:**

Es wurden 2.50 g (5.96 mmol) Kaliumindolid(18-Krone-6) erhalten.

Dies entspricht 77 % der theoretischen Ausbeute.

**Versuch der Einkristallzüchtung:**

Aufgrund der schlechten Löslichkeit in THF, DME, Diethylether, Toluol und Hexan konnten keine Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

**Charakterisierung:**

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: schlecht in THF; schlecht in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan

Zersetzung: ab  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$

Summenformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{KNO}_6$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 57.3 %	H : 7.2 %	N : 3.3 %
	gefunden	C : 55.0 %	H : 7.2 %	N : 2.8 %

**Spektroskopie:**

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

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

IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] 3083, 3035, 1590, 1423, 1351, 1340, 1280, 1246, 1133, 1103, 999, 961, 840, 732.

#### 4.38 Darstellung von Rubidiumindolid(18-Krone-6) (26)

0.52 g (2.1 mmol)  $\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2$  wurden in 20 mL THF gelöst und über eine G4-Fritte filtriert. Zu dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur 0.25 mg (2.1 mmol) Indol hinzugegeben. Die Suspension wurde vier Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von 0.58 g (2.2 mmol) 18-Krone-6 wurde erneut vier Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich der Niederschlag wieder auflöste. Nach Einengen auf 10 mL fiel ein weißer Feststoff aus, der filtriert und dreimal mit je 10 mL Hexan gewaschen wurde. Man erhielt ein weißes Pulver, welches acht Stunden bei 22 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wurde.

#### Ausbeute:

Es wurden 0.88 g (1.9 mmol) Rubidiumindolid(18-Krone-6) erhalten.

Dies entspricht 90 % der theoretischen Ausbeute.

#### Einkristallzüchtung:

Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

#### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: gut in THF; gut in DME; schlecht in Diethylether; schlecht in Toluol; schwer in Hexan

Zersetzung: ab 184 °C

Summenformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{NO}_6\text{Rb}$

Elementaranalyse:	berechnet	C : 51.6 %	H : 6.5 %	N : 3.0 %
	gefunden	C : 50.3 %	H : 6.2 %	N : 2.6 %

#### Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.47 (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 6.17 (m, 1H, H-3); 6.47-6.61 (m, 2H, H-5, H-6); 7.30-7.37 (m, 3H, H-2, H-4, H-7).

$^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 71.2 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 97.5 (C-3); 114.9 (C-7); 116.1 (C-5); 117.3 (C-4); 118.9 (C-6); 132.4 (C-9); 138.3 (C-2); 147.8 (C-8).

IR (Nujol):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 3083, 3031, 2739, 1967, 1719, 1590, 1573, 1351, 1277, 1245, 1106, 962, 837, 738, 708, 528, 430.

#### 4.39 Darstellung von Cäsiumindolid(18-Krone-6)-semitetrahydrofuran (27)

0.17 g (0.58 mmol) CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden in 15 mL THF gelöst und über eine G4-Fritte filtriert. Zu dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur 70 mg (0.60 mmol) Indol hinzugegeben. Die Suspension wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von 0.15 g (0.57 mmol) 18-Krone-6 wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei sich der Niederschlag teilweise wieder auflöste. Nach Einengen auf 5 mL fiel ein weißer Feststoff aus, der über eine G3-Fritte filtriert und dreimal mit je 10 mL Hexan gewaschen wurde. Man erhielt ein weißes Pulver, welches acht Stunden bei 22 °C und 10<sup>-2</sup> Torr getrocknet wurde.

##### Ausbeute:

Es wurden 0.22 g (0.43 mmol) Cäsiumindolid(18-Krone-6)-semitetrahydrofuran erhalten.

Dies entspricht 75 % der theoretischen Ausbeute.

##### Einkristallzüchtung:

Durch Umkristallisation aus heißem THF und langsames Abkühlen auf -20 °C wurden geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

##### Charakterisierung:

weißer Feststoff

luftempfindlich, zersetzt sich zu einem farblosen Öl

Löslichkeit: gut in THF; schlecht in DME; schwer in Diethylether; schwer in Toluol; schwer in Hexan

Zersetzung: ab 149 °C

Summenformel: C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>CsNO<sub>6</sub>

Elementaranalyse:	berechnet	C : 46.8 %	H : 5.9 %	N : 2.7 %
	gefunden	C : 44.6 %	H : 5.2 %	N : 2.9 %

**Spektroskopie:**

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 3.38 (s, 24H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 6.19 (m, 1H, H-3); 6.50-6.68 (m, 2H, H-5, H-6); 7.30-7.45 (m, 3H, H-2, H-4, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  [ppm] 70.9 (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 97.7 (C-3); 114.8 (C-7); 116.0 (C-5); 117.5 (C-4); 118.9 (C-6); 133.1 (C-9); 138.8 (C-2); 148.4 (C-8).

IR (Nujol):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] 3078, 1588, 1421, 1351, 1278, 1250, 1152, 1109, 963, 842, 737, 407.

## **5 Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide und deren Kronenetherkomplexe**

### **5.1 Alkylierung von Lithiumpyrrolid**

250 mg Lithiumpyrrolid (3.42 mmol) in 53 mL THF wurden auf 65 °C erwärmt und über eine G3-Fritte filtriert. Die erhaltene homogene Lösung wurde mit 2.6 mL einer 1.32 molaren Lösung von Ethylbromid (3.4 mmol) in THF versetzt und sieben Stunden unter Rückfluss bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Reaktionsansatz mit 10 mL Wasser zersetzt und 50 mL Diethylether sowie weitere 50 mL Wasser zur Phasentrennung zugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vorsichtig eingeeengt. Das erhaltene Produktgemisch wurde mittels GC/MS- (siehe S.159) GC/FID- (siehe S.169) und NMR-Methoden (siehe S.171) untersucht.

### **5.2 Alkylierung von Lithiumpyrrolid(12-Krone4)**

160 mg Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (0.642 mmol) in 10 mL THF wurden auf 65 °C erwärmt und über eine G3-Fritte filtriert. Die erhaltene homogene Lösung wurde mit 0.48 mL einer 1.32 molaren Lösung von Ethylbromid (0.63 mmol) in THF versetzt und sieben Stunden unter Rückfluss bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Reaktionsansatz mit 10 mL Wasser zersetzt und 50 mL Diethylether sowie weitere 50 mL Wasser zur Phasentrennung zugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vorsichtig eingeeengt. Das erhaltene Produktgemisch wurde mittels GC/MS- (siehe S.159) GC/FID- (siehe S.169) und NMR-Methoden (siehe S.171) untersucht.



### 5.3 Alkylierung von Rubidiumpyrrolid

60 mg Rubidiumpyrrolid (0.40 mmol) in 50 mL THF wurden mit 0.3 mL einer 1.32 molaren Lösung von Ethylbromid (0.4 mmol) in THF versetzt und sieben Stunden unter Rückfluss bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Reaktionsansatz mit 10 mL Wasser zersetzt und 50 mL Diethylether sowie weitere 50 mL Wasser zur Phasentrennung zugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vorsichtig eingeeengt. Das erhaltene Produktgemisch wurde mittels GC/MS- (siehe S.159) GC/FID- (siehe S.169) und NMR-Methoden (siehe S.171) untersucht.

### 5.4 Alkylierung von Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6)

210 mg Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (0.505 mmol) in 63 mL THF wurden auf 65 °C erwärmt und über eine G3-Fritte filtriert. Die erhaltene homogene Lösung wurde mit 0.38 mL einer 1.32 molaren Lösung von Ethylbromid (0.50 mmol) in THF versetzt und sieben Stunden unter Rückfluss bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Reaktionsansatz mit 10 mL Wasser zersetzt und 50 mL Diethylether sowie weitere 50 mL Wasser zur Phasentrennung zugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vorsichtig eingeeengt. Das erhaltene Produktgemisch wurde mittels GC/MS- (siehe S.159) GC/FID- (siehe S.169) und NMR-Methoden (siehe S.171) untersucht.

## 5.5 Charakterisierte Verbindungen

### Pyrrol:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 6.25 (q,  $J = 2.1$  Hz, 2H,  $\text{H}_\beta$ ); 6.82 (q,  $J = 2.1$  Hz, 2H,  $\text{H}_\alpha$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 107.92 (d,  $\text{C}_\beta$ ); 117.69 (d,  $\text{C}_\alpha$ ).

MS (EI, 70eV),  $m/z$  [%]: 67 (100) [ $\text{M}^+$ ]; 41 (68); 40 (55); 39 (68).

### 1-Ethylpyrrol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 1.42 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.93 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.14 (t,  $J = 2.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_\beta$ ); 6.67 (t,  $J = 2.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_\alpha$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 15.27 (q,  $\text{CH}_3$ ); 44.14 (t,  $\text{CH}_2$ ); 108.15 (d,  $\text{C}_\beta$ ); 119.95 (d,  $\text{C}_\alpha$ ).

MS (EI, 70eV),  $m/z$  [%]: 95 (77) [ $\text{M}^+$ ]; 80 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]; 67 (26) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ]; 53 (23) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{HCN}$ ]; 41 (21); 40 (13); 39 (21).

### 2-Ethylpyrrol

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 1.25 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.63 (q,  $J = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.92 (d (br),  $J = 0.5$  Hz, 1H, H-3); 6.13 (q,  $J = 2.9$  Hz, 1H, H-4); 6.65 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 13.64 (q,  $\text{CH}_3$ ); 20.82 (t,  $\text{CH}_2$ ); 104.17 (d, C-3); 108.25 (d, C-4); 116.07 (d, C-5); 132.69 (s, C-2).

MS (EI, 70eV),  $m/z$  [%]: 95 (55) [ $M^+$ ]; 80 (100) [ $M^+ - CH_3$ ]; 67 (8) [ $M^+ - C_2H_4$ ]; 53 (22) [ $M^+ - CH_3 - HCN$ ]; 41 (8); 40 (3); 39 (13).

### 3-Ethylpyrrol

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 1.16 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3H,  $CH_3$ ); 2.43 (q,  $J = 7.6$  Hz, 2H,  $CH_2$ ); 6.04 (t,  $J = 2.7$  Hz, 1H, H-4); 6.59 (t,  $J = 2.8$  Hz, 1H, H-2); 6.71 (q,  $J = 2.5$  Hz, 1H, H-5).

$^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm]: Konnte aufgrund der geringen Konzentration nicht eindeutig identifiziert werden.

MS (EI, 70eV),  $m/z$  [%]: 95 (55) [ $M^+$ ]; 80 (100) [ $M^+ - CH_3$ ]; 67 (8) [ $M^+ - C_2H_4$ ]; 53 (22) [ $M^+ - CH_3 - HCN$ ]; 41 (8), 40 (3); 39 (13).

### 2,5-Diethylpyrrol

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 1.21 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H,  $CH_3$ ); 2.59 (q,  $J = 7.6$  Hz, 4H,  $CH_2$ ); 5.79 (d,  $J = 2.5$  Hz, 2H,  $H_\beta$ ).

$^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm]: 13.66 (q,  $CH_3$ ); 20.88 (t,  $CH_2$ ); 103.86 (d,  $C_\beta$ ); 134.19 (s,  $C_\alpha$ ).

MS (EI, 70eV),  $m/z$  [%]: 123 (38) [ $M^+$ ]; 108 (100) [ $M^+ - CH_3$ ]; 93 (28) [ $M^+ - CH_3 - CH_3$ ]; 80 (5) [ $M^+ - CH_3 - C_2H_2$ ]; 67 (5); 53 (4); 40 (5).

## 6 Identifizierung der Alkylierungsprodukte

### 6.1 Identifizierung der Alkylierungsprodukte aus den GC/MS-Untersuchungen

Im Folgenden wird näher auf die genauere massenspektrometrische Unterscheidung der Alkylierungsprodukte eingegangen.

#### Identifizierung von Pyrrol

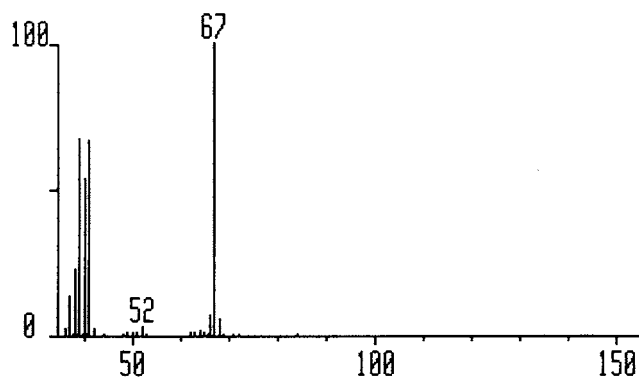


Abb. 6.1: Massenspektrum (EI, x:  $m/z$ , y: rel. Int. [%]) von Pyrrol.

Pyrrol konnte durch den Vergleich des Massenspektrums (Abb. 6.1) mit Referenzdaten identifiziert werden<sup>[85a,11]</sup>. In Abbildung 6.2 sind die Hauptfragmentierungsreaktionen des Pyrrols dargestellt. Das Pyrrolradikal-Kation (**30**) [ $M^+ = 67$ ] bildet als Molekülionensignal den Basispeak. Das durch Ringspaltung entstehende Folgefragment **31** kann unter Abspaltung von Ethin in das Aziridinradikal-Kation (**32**) [ $m/z = 41$ ] oder unter Abspaltung eines  $H_2CN$ -Radikals in das Cyclopropenyl-Kation (**33**) [ $m/z = 39$ ] übergehen. Die entsprechenden Fragmentationensignale sind von geringer relativer Intensität. Das über eine Cyclisierung zum Fragmentradikal-Kation **34** und Abspaltung eines Cyclopropenylradikals entstehende Cyanonium-Kation (**35**) [ $m/z = 28$ ] liegt außerhalb des Messbereichs und konnte daher nicht detektiert werden.

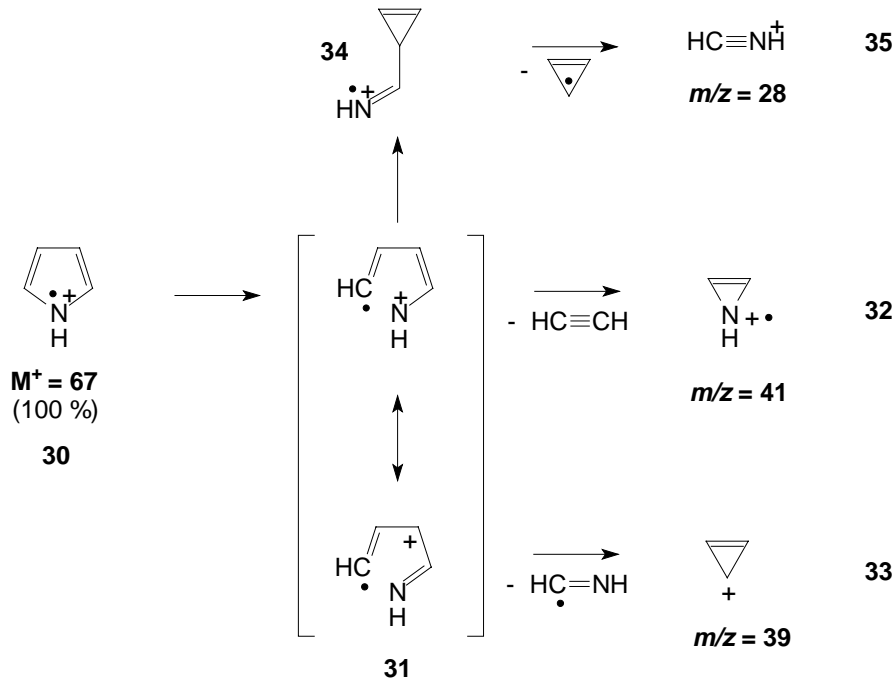


Abb. 6.2: Hauptfragmentierung des Pyrrols.

### Identifizierung der Monoethylpyrrole

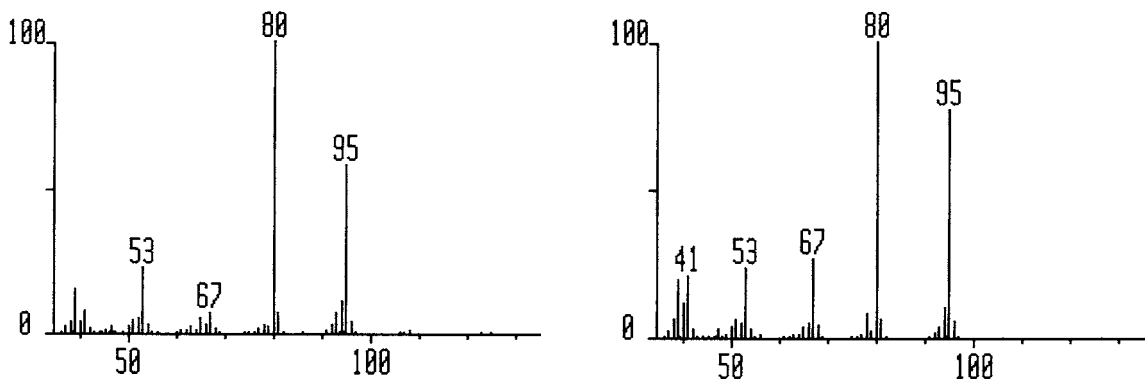
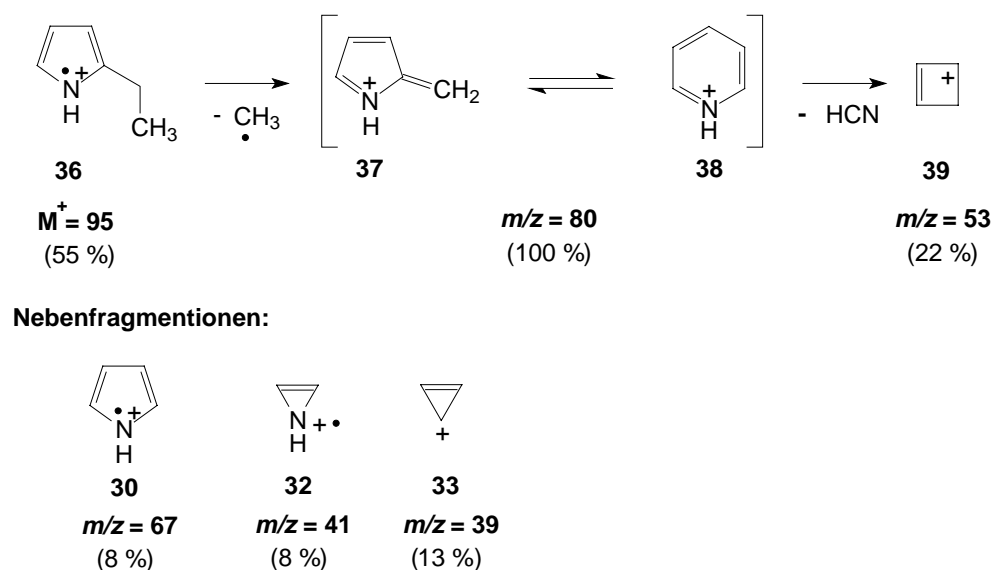


Abb. 6.3: Massenspektrum (EI, x:  $m/z$ , y: rel. Int. [%]) von C-Ethylpyrrol (links) und N-Ethylpyrrol (rechts).

Das N-alkylierte Pyrrol lässt sich massenspektrometrisch nur sehr schwer von den C-alkylierten Pyrrolen unterscheiden, da diese neben identischen Molekülionensignalen [ $M^+ = 95$ ] auch identische Fragmentationenpeaks liefern (Abb. 6.3).

Die Unterscheidung der zwei isomeren C-Ethylpyrrole ist anhand ihrer identischen Massenspektren nicht möglich. Exemplarisch für die C-Ethylpyrrole sind in Abbildung 6.4 die Hauptfragmentierungsreaktionen (relative Intensität über 10 %) des 2-Ethylpyrrols

dargestellt. Das Hauptfragmentation des 2-Ethylpyrrols ist das aus dem Radikalkation **36** [ $M^+ = 95$ ], durch Abspaltung eines Methylradikals hervorgehende, 2-Methylen-*1H*-pyrrolkation (**37**) [ $m/z = 80$ ]. Dieses Azafulveniumion kann in das strukturisomere Pyridinkation (**38**) übergehen, aus dem durch Abspaltung von Cyanwasserstoff das Cyclobutenylfragmentation (**39**) [ $m/z = 53$ ] entsteht. Weitere Fragmentationen von geringer relativer Intensität entsprechen den Pyrrolfragmentationen. Das isomere 3-Ethylpyrrol zeigt analoge Fragmentierungen bei identischen relativen Intensitäten<sup>[85a]</sup>.



**Abb. 6.4:** Hauptfragmentierung des 2-Ethylpyrrols.

Die Hauptfragmentierungsreaktionen des 1-Ethylpyrrols sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Das Hauptfragmentation des 1-Ethylpyrrols ist das aus dem Radikalkation (**40**) [ $M^+ = 95$ ] durch Abspaltung eines Methylradikals hervorgehende 1-Methylenpyrrolkation (oder Immonium-Ion) (**41**) [ $m/z = 80$ ] (Abb. 6.5). Dieses Azafulveniumion kann in das strukturisomere Pyridinkation (oder Pyridium-Ion) (**38**) übergehen, aus dem durch Abspaltung von Cyanwasserstoff das Cyclobutenylfragmentation (**39**) [ $m/z = 53$ ] entsteht. Die Unterscheidung des N-Ethylpyrrols von den zwei C-Ethylpyrrolen gelang durch die höhere relative Intensität des Molekülionensignals von 77 % gegenüber 55 % für die C-Ethylpyrrole, entsprechend der größeren Stabilität des N-Alkylpyrrolradikalkations (**40**) und die höhere relative Intensität des auf die Oniumreaktion zurückzuführenden Fragmentations (**30**) [ $m/z = 67$ ] von 26 % gegenüber 8 % für die C-Ethylpyrrole. Die mit einer Protonenwanderung von der Methylgruppe zum Stickstoff verbundene Oniumreaktion ist für N-alkylierte Heteroaromaten charakteristisch und führt unter Abspaltung von Ethen zum Pyrrolradikalkation (**30**). Dieses Fragmentation

entspricht dem durch Ionisation von Pyrrol entstehenden Radikalkation und zeigt analoge Fragmentierung zum Aziridinradikalkation (**32**) [ $m/z = 41$ ] und Cyclopropenylkation (**33**) [ $m/z = 39$ ] <sup>[85a]</sup>. Das Pyrrolradikalkationfragment (**30**) und seine Folgefragmentationen (**32**, **33**) wurden bei allen drei isomeren Ethylpyrrolen beobachtet, weisen beim N-Ethylpyrrol jedoch eine signifikant größere relative Intensität als bei den C-Ethylpyrrolen auf.

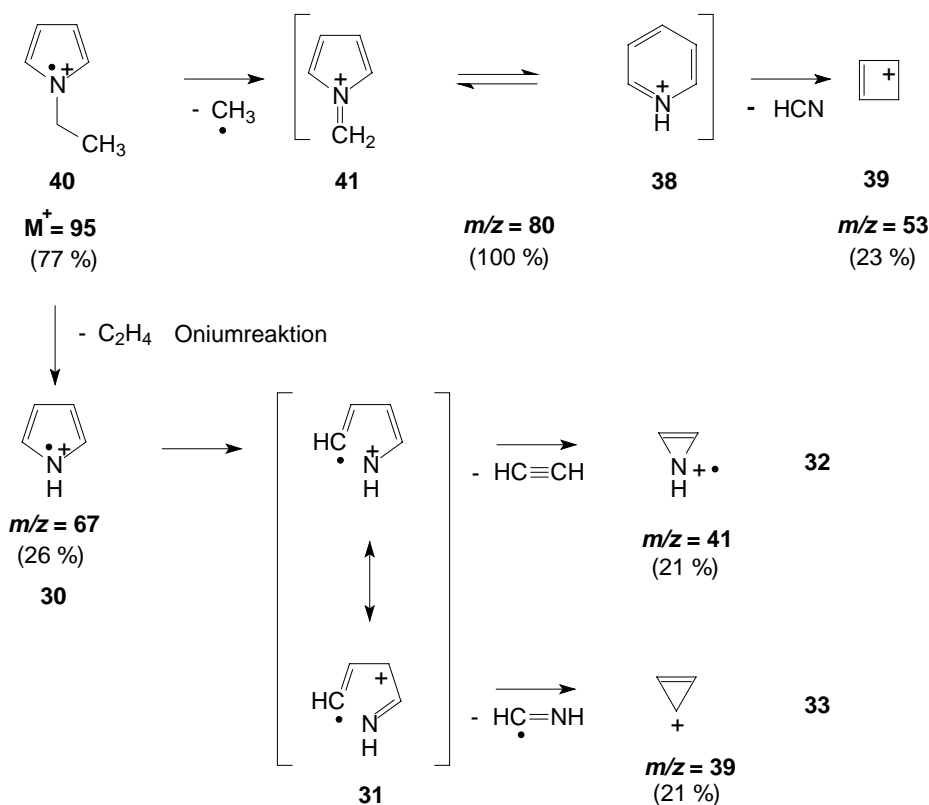


Abb. 6.5: Hauptfragmentierung des 1-Ethylpyrrols.

### Identifizierung der Diethylpyrrole

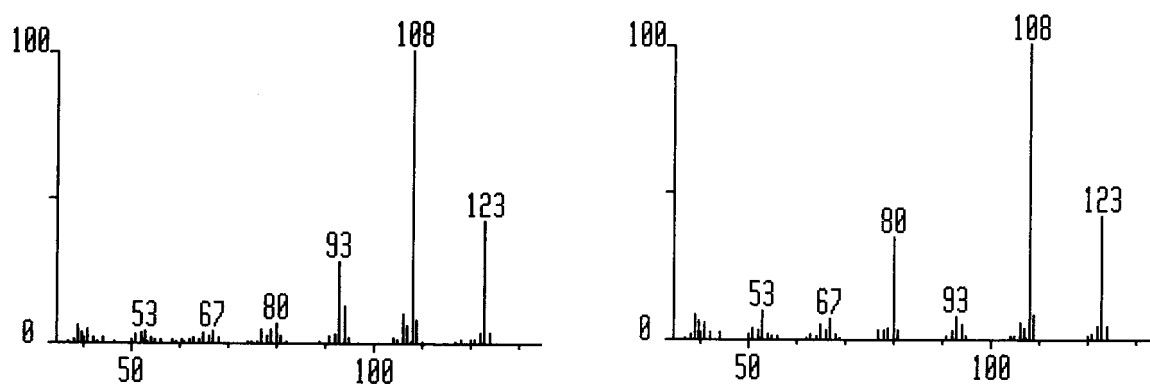


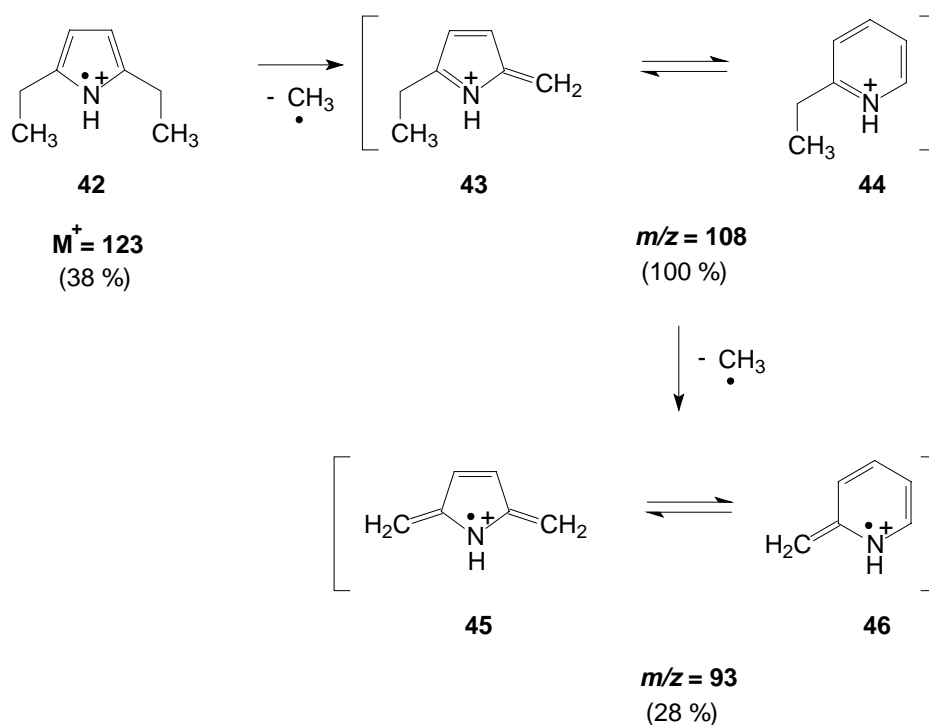
Abb. 6.6: Massenspektrum (EI, x:  $m/z$ , y: rel. Int. [%]) von C,C- (links) und N,C-Diethylpyrrol (rechts).

Von den sechs theoretisch möglichen Diethylpyrrolen (1,2-, 1,3-, 2,3-, 2,4-, 2,5- und 3,4-Diethylpyrrol) konnten fünf Isomere massenspektrometrisch identifiziert werden. Die N,C-dialkylierten Pyrrole lassen sich massenspektrometrisch nur schwer von den C,C-dialkylierten Pyrrolen unterscheiden, da sie neben identischen Moleküllionen [ $M^+ = 123$ ] auch identische Fragmentationen ergeben (Abb. 6.6).

Die Hauptfragmentationen der fünf identifizierten isomeren Diethylpyrrole sind [ $m/z = 108$ ]-Fragmente, welche auf die Abspaltung eines Methylradikals zurückzuführen sind. Abhängig von dem Substitutionsmuster des Moleküllions besitzen diese Hauptfragmentationen eine unterschiedliche Struktur und ergeben unterschiedliche relative Intensitäten der Folgefragmentationen, welche zur Unterscheidung der fünf isomeren Diethylpyrrole in zwei N,C- und drei C,C-Diethylpyrrole herangezogen wurden.

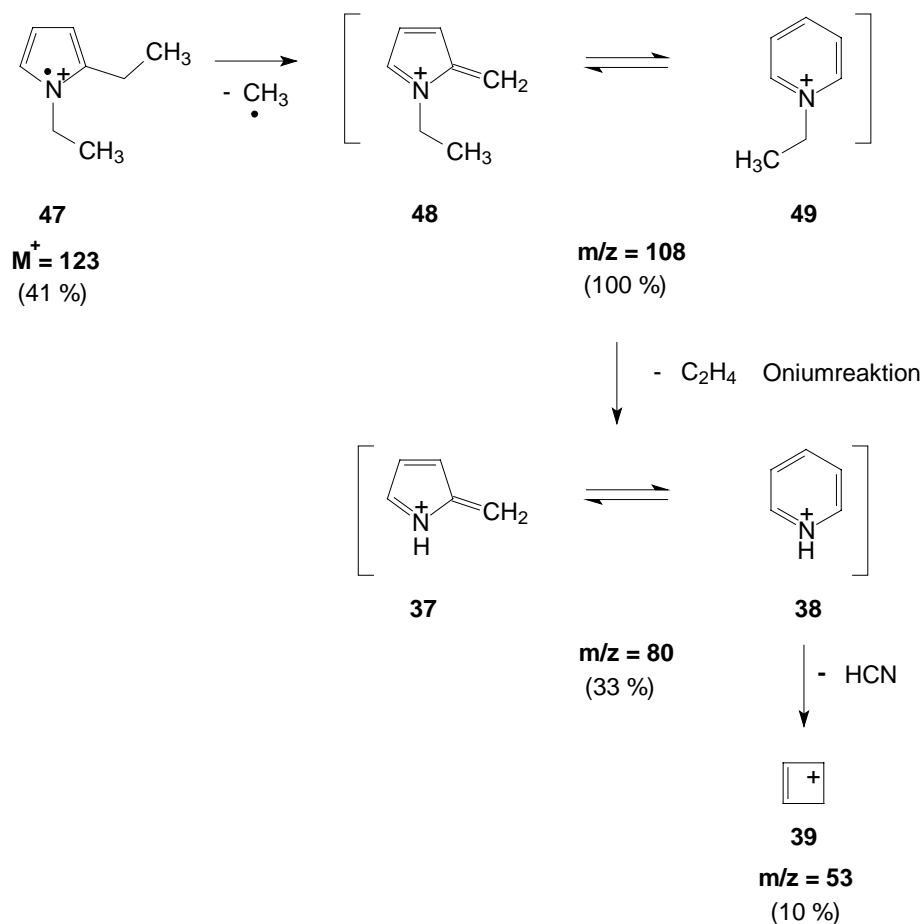
Die Unterscheidung der drei isomeren C,C-Diethylpyrrole ist aufgrund identischer Massenspektren nicht möglich. Exemplarisch für die C,C-Diethylpyrrole sind in Abbildung 6.7 die Hauptfragmentierungsreaktionen des 2,5-Diethylpyrrols dargestellt. Das Hauptfragmentation des 2,5-Diethylpyrrols ist das aus dem Radikal-Kation **42** [ $M^+ = 123$ ] durch Abspaltung eines Methylradikals hervorgehende 5-Ethyl-2-methylen-*1H*-pyrrol-Kation (**43**) [ $m/z = 108$ ], welches in das strukturisomere 2-Ethylpyridin-Kation (**44**) übergehen kann. Die Fragmentationen **43** und **44** können durch Abspaltung eines weiteren Methylradikals in das 2,5-Dimethylen-2,5-dihydro-*1H*-pyrrolradikal-Kation (**45**) [ $m/z = 93$ ] oder das strukturisomere 2-Methylen-1,2-dihydro-pyridinradikal-Kation (**46**) übergehen. Die drei identifizierten isomeren C,C-Diethylpyrrole zeigen analoge Fragmentierungen bei identischen relativen Intensitäten.





**Abb. 6.7:** Hauptfragmentierung des 2,5-Diethylpyrrols.

Das auf die Abspaltung zweier Methylradikale zurückgeführte [ $m/z = 93$ ]-Fragmentation wurde auch bei den N,C-Diethylpyrrolen (8 %) beobachtet, weist jedoch eine kleinere relative Intensität im Vergleich zu den C,C-Diethylpyrrolen (28 %) auf. Die Unterscheidung der zwei isomeren N,C-Diethylpyrrole ist aufgrund identischer Massenspektren nicht möglich. Als Beispiel für die N,C-Diethylpyrrole sind in Abbildung 6.8 die Hauptfragmentierungsreaktionen des 1,2-Diethylpyrrols dargestellt. Das aus dem 1,2-Diethylpyrrolradikal-Kation (47) [ $M^+ = 123$ ] durch Abspaltung eines Methylradikals aus der C-Ethylgruppe gebildete 1-Ethyl-2-methylen-*1H*-pyrrol-Kation (48) [ $m/z = 108$ ] kann in das strukturisomere 1-Ethylpyridin-Kation (49) übergehen. Die N-alkylierten Fragmentionen 48 und 49 können durch die Oniumreaktion unter Abspaltung von Ethen in das 2-Methylen-*1H*-pyrrol-Kation (37) [ $m/z = 80$ ] oder das strukturisomere Pyridin-Kation (38) übergehen, aus dem unter Abspaltung von Cyanwasserstoff das Cyclobutenylfragmention (39) [ $m/z = 53$ ] entsteht. Das isomere 1,3-Diethylpyrrol zeigt analoge Fragmentierungen bei identischen relativen Intensitäten.



**Abb. 6.8:** Hauptfragmentierung des 1,2-Diethylpyrrols.

Das für die Oniumreaktion der Hauptfragmentionen N,C-dialkylierter Pyrrole charakteristische [ $m/z = 80$ ] Fragmentationensignal von hoher relativer Intensität (33 %) wurde auch bei C,C-Diethylpyrrolen in geringer relativer Intensität (5 %) beobachtet. Das auf das Cyclobutenylfragment zurückgeführte [ $m/z = 53$ ] Fragmentationensignal weist für die C,C-Diethylpyrrole ebenfalls kleinere relative Intensitäten (4 %) im Vergleich zu den N,C-Diethylpyrrolen (10 %) auf.

### Identifizierung von Triethylpyrrol

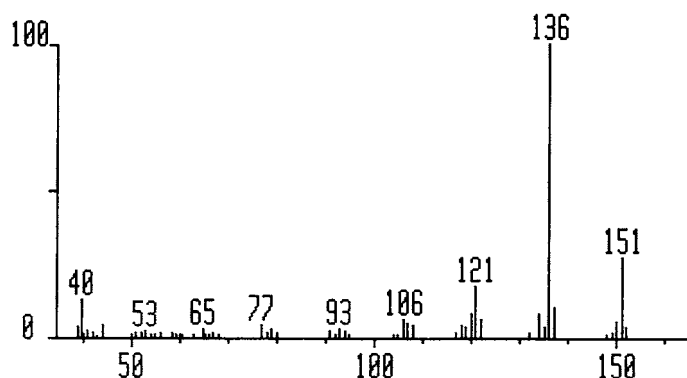


Abb. 6.9: Massenspektrum (EI, x:  $m/z$ , y: rel. Int. [%]) von N,C,C-Triethylpyrrol.

Eine eindeutige Identifizierung des Triethylpyrrols ist massenspektrometrisch nicht möglich (Abb. 6.9). Durch die Identifizierung charakteristischer Fragmentierungsreaktionen kann jedoch auf das Vorliegen eines N,C,C-Triethylpyrrols geschlossen werden. Aufgrund des Polyalkylierungsmechanismus und der Identifizierung des dominierenden C,C-Diethylpyrrols als 2,5-Diethylpyrrol kann das Vorliegen von 1,2,5-Triethylpyrrol, dessen Hauptfragmentierungsreaktionen in Abbildung 6.10 dargestellt sind, als wahrscheinlich angenommen werden.

Das Hauptfragmentation des 1,2,5-Triethylpyrrol ist das aus dem Radikal-Kation **50** [ $M^+ = 151$ ] durch Abspaltung eines Methylradikals hervorgehende 1,5-Diethyl-2-methylen-*1H*-pyrrol-Kation (**51**) [ $m/z = 136$ ]. Eine wiederholte Methylradikalabspaltung liefert das 1-Ethyl-2,5-dimethylen-2,5-dihydro-*1H*-pyrrolradikal-Kation (**52**) [ $m/z = 121$ ]. Dieses Radikal-Kation kann unter Methylradikalabspaltung in das 1,2,5-Trimethylen-1,2,5-trihydro-pyrrol-Kation (**53**) [ $m/z = 106$ ] übergehen oder im Falle N-substituierter Triethylpyrrole unter Ethenabspaltung das Oniumreaktionsprodukt 2,5-Dimethylen-2,5-dihydro-*1H*-pyrrolradikal-Kation (**45**) [ $m/z = 93$ ] ergeben.

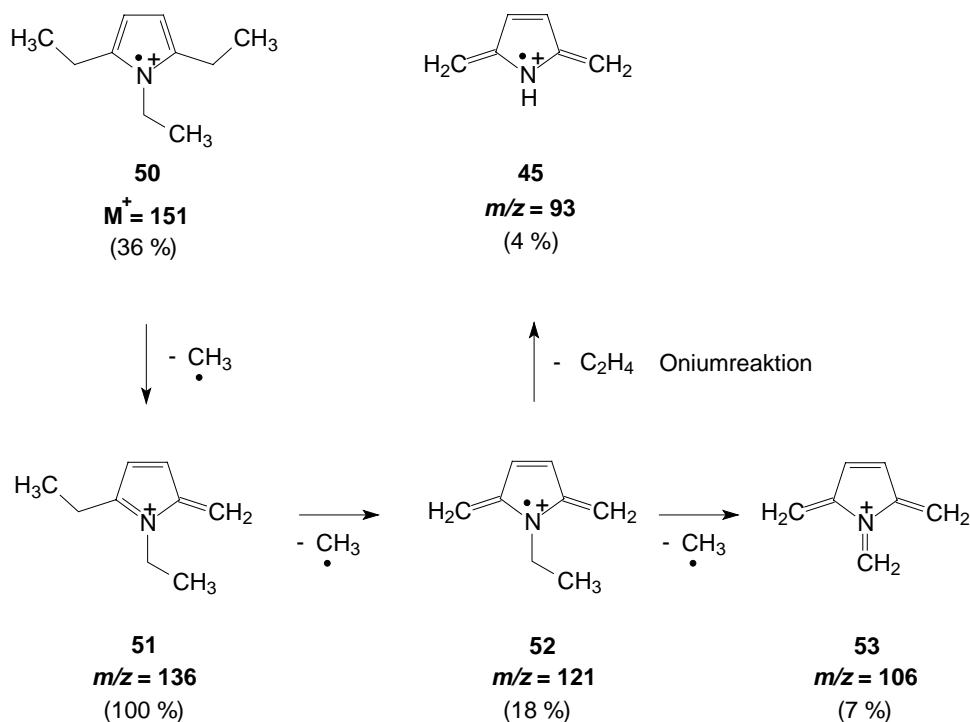


Abb. 6.10: Hauptfragmentierung des 1,2,5-Triethylpyrrols.

## 6.2 Ergebnisse der Massenspektrometrie

Anhand der Molekülionensignale konnten in den Lithiumpyrrolid- und Lithiumpyrrolid(12-Krone-4)-Reaktionsansätzen Pyrrol [ $M^+ = 67$ , Scan 25], drei Monoethylpyrrole [ $M^+ = 95$ , Scan 100, 305, 355], fünf Diethylpyrrole [ $M^+ = 123$ , Scan 480, 520, 690, 700, 740] und ein Triethylpyrrol [ $M^+ = 151$ , Scan 1060] identifiziert werden, während in den Rubidiumpyrrolid- und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6)-Reaktionsansätzen nur Pyrrol [ $M^+ = 67$ , Scan 25] und ein Monoethylpyrrol [ $M^+ = 95$ , Scan 100] neben einigen unidentifizierten Verbindungen mit Molekülionmassen von  $m/z = 86-88$  festgestellt werden konnten. Die Hauptfragmentionen in allen untersuchten ethylsubstituierten Pyrrolen sind [ $M^+ - 15$ ] Fragmente, welche auf die Abspaltung eines Methylradikals zurückzuführen sind. Die strukturisomeren Mono- und Diethylpyrrole liefern identische Fragmentationen mit unterschiedlichen relativen Intensitäten, welche zur Unterscheidung von Substanzklassen herangezogen wurden. Anhand der für Alkylpyrrole charakteristischen Fragmentierungsreaktionen konnten die Fragmentionen identifiziert und die Monoethylpyrrole (Tab. 6.1) in N-Ethyl- und C-Ethylpyrrole, sowie die Diethylpyrrole (Tab. 6.2) in N,C-Diethyl- und C,C-Diethylpyrrole unterschieden werden. Für das Triethylpyrrol (Tab. 6.3) wurde anhand charakteristischer Fragmentierungsreaktionen

eine N,C,C-Substitution festgestellt. Für die genauere massenspektrometrische Unterscheidung der Alkylierungsprodukte siehe Kap. 6.1.

Tab. 6.1: Fragmentierungsmuster der Monoethylpyrrole.

Fragmention [m/z]	N-Ethylpyrrol [rel. Int.]	C-Ethylpyrrole [rel. Int.]	Fragmentierungs- reaktion
95	77	55	M <sup>+</sup>
80	100	100	M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub>
67	26	8	M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
53	23	22	M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> - HCN
41	21	8	M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
40	13	3	
39	21	13	M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - CNH <sub>2</sub>
MS-Scan	100	305, 355	

Tab. 6.2: Fragmentierungsmuster der Diethylpyrrole.

Fragmention [m/z]	N,C-Diethylpyrrole [rel. Int.]	C,C-Diethylpyrrole [rel. Int.]	Fragmentierungs- reaktion
123	41	38	M <sup>+</sup>
108	100	100	M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub>
93	8	28	M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub>
80	33	5	M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
67	5	5	
53	10	4	M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - HCN
40	20	5	
MS-Scan	480, 520	690, 700, 740	

Tab. 6.3: Fragmentierungsmuster des Triethylpyrrols.

Fragmention [m/z]	Tri-Ethylpyrrol [rel. Int.]	Fragmentierungs- reaktion
151	36	M <sup>+</sup>
136	100	M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub>
121	18	M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub>
106	7	M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub>
93	4	M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
77	5	
65	1	
53	1	
MS-Scan	1060	

### 6.3 GC/FID Untersuchung

Die aufgearbeiteten Reaktionsgemische wurden in Hexan aufgenommen, gaschromatographisch getrennt (25 m fused-silica-Kapillarsäulen mit CP-Sil 5 Phase, Temperatur Programm: 35 °C für 5 min, 1.5 °C/min, bis 200 °C) und mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) detektiert. Die Substanzen wurden anhand ihrer Retentionszeiten identifiziert (Tab. 6.4).

Tab. 6.4: Identifizierung der Verbindungen anhand ihrer Retentionszeiten ( $R_T$ ).

	GC/MS (SE-52) MS-Scan [#]	GC/FID (CpSil-5) $R_T$ [min]	F = Scan/ $R_T$	Substanz
I	25	3.3	7.6	Pyrrrol
II	100	4.7	21.3	1-Ethylpyrrrol
III	305	10.6	28.8	2-Ethylpyrrrol
III	355	12.0	29.6	3-Ethylpyrrrol
IV	480	15.7	30.6	N,C-Diethylpyrrrol
IV	520	16.9	30.8	N,C-Diethylpyrrrol
V	690	23.1	29.9	C,C-Diethylpyrrrol
V	700	23.7	29.5	C,C-Diethylpyrrrol
V	740	25.4	29.1	C,C-Diethylpyrrrol
VI	1060	41.6	25.5	N,C,C-Triethylpyrrrol

Die bei der GC/MS Untersuchung mit einer SE-52 Phase erhaltenen Retentionszeitäquivalente in Form der Scan-Nummern können in sechs Gruppen unterteilt werden, welche mit der massenspektrometrischen Identifizierung der Substanzklassen Pyrrrol [Scan 25], N-Ethylpyrrrol [Scan 100], zwei C-Ethylpyrrrole [Scan 305, 355], zwei N,C-Diethylpyrrrole [Scan 480, 520], drei C,C-Diethylpyrrrole [Scan 690, 700, 740] und ein Triethylpyrrrol [Scan 1060] korrelieren (vgl. Kap. 6.2). Die Quotienten (F) aus der Scan Nummer und der Retentionszeit ( $R_T$ ) der einzelnen Ethylpyrrrole sind nahezu konstant und weisen auf ein vergleichbares Retentionsverhalten der Verbindungen bei der gaschromatographischen Trennung an der SE-52 Phase der GC/MS und der CpSil-5 Phase der GC/FID Untersuchungen hin (Tab. 6.4). Somit konnten die FID Signale den massenspektrometrisch identifizierten Verbindungsklassen N-Ethylpyrrrol ( $R_T = 4.7$  min), zwei C-Ethylpyrrrole ( $R_T = 10.6$  min;  $R_T = 12.0$  min), zwei N,C-Diethylpyrrrole ( $R_T = 15.7$  min;  $R_T = 16.9$  min), drei C,C-Diethylpyrrrole ( $R_T = 23.1$ ;  $R_T = 23.7$ ;  $R_T = 25.4$ ) und ein Triethylpyrrrol ( $R_T = 41.6$  min) zugeordnet werden (Tab. 6.4). Die zwei C-Ethylpyrrrole konnten anhand ihrer unterschiedlichen Retentionszeiten als 2-Ethylpyrrrol ( $R_T = 10.6$  min)

und 3-Ethylpyrrol ( $R_T = 12.0$  min) identifiziert werden, da im Falle einer C2-Alkylierung durch die sterische Beeinflussung des Sorptions-Desorptions-Prozesses des stickstoffgebundenen Protons eine geringere Retentionszeit zu erwarten war<sup>[86]</sup>.

Im Gegensatz zu den literaturbeschriebenen GLC-Untersuchungen der Alkylpyrrole<sup>[86,87,88]</sup> wurde bei der gaschromatographischen Trennung an der SE-52 Phase für die GC/MS Untersuchung die Elution des Pyrrols [ $M^+ = 67$ , Scan 25] vor dem N-Ethylpyrrol [ $M^+ = 95$ , Scan 100] beobachtet. Die bei der gaschromatographischen Trennung an der CpSil-5 Phase mittels FID detektierten Verbindungen Pyrrol und N-Ethylpyrrol besitzen sehr geringe Retentionszeiten und eluieren zusammen mit den THF-Resten aus der Alkylierungsreaktion innerhalb des Tailingbereichs des Lösemittels (Hexan).

Die genaue Zuordnung dieser zwei Verbindungen (Pyrrol und N-Ethylpyrrol) war daher von besonderem Interesse, zumal der Quotient (F) aus der Scan Nummer und der Retentionszeit für das N-Ethylpyrrol eine deutliche Abweichung zu den restlichen Quotienten zeigt (Tab. 6.4). Aus den relativen Intensitäten der Detektorsignale bei der GC/MS Untersuchung konnte das Mengenverhältnis zwischen Pyrrol und N-Ethylpyrrol in den Reaktionsgemischen grob abgeschätzt werden. Das Reaktionsgemisch des Rubidiumpyrrolid-Ansatzes wurde als stark N-Ethylpyrrol-haltig und das Reaktionsgemisch des Lithiumpyrrolid-Ansatzes als stark Pyrrol-haltig charakterisiert. Anhand des Vergleichs der relativen FID-Signalintensitäten dieser beiden Reaktionsgemische konnten dann die zwei Signale dem Pyrrol und dem N-Ethylpyrrol zugeordnet und für die gaschromatographischen Trennungen an der CpSil-5 Phase die Elution des Pyrrols ( $R_T = 3.3$  min) vor dem N-Ethylpyrrol ( $R_T = 4.7$  min) festgestellt werden.

Die Bestimmung der Mengenverhältnisse wurde durch Integration der FID-Signale (D-2500, Merck-Hitachi) durchgeführt (Tab. 6.5). Die geringe Trennung des Pyrrols vom Lösemittel der Alkylierung (THF) verhinderte die korrekte Integration des FID-Signals, so dass die Bestimmung der genauen Ausbeute nicht durchführbar war. Die Mengenverhältnisse von Pyrrol wurden anhand der relativen Signalintensitäten grob abgeschätzt. Die FID-Signale einiger der massenspektrometrisch detektierten Verbindungen (\*) konnten aufgrund ihrer sehr geringen Konzentration und einer teilweise diskontinuierlichen Elution nicht integriert werden.

Tab. 6.5: GC/FID Konzentrationen der Reaktionsprodukte (\*: Detektion mit GC/MS).

R <sub>T</sub> [min]	LiPyr [Fläche %]	LiPyr(12K4) [Fläche %]	RbPyr [Fläche %]	RbPyr(18K6) [Fläche %]	Substanz
3.3	viel	viel	wenig	wenig	Pyrrrol
4.3	-	-	-	15.1	M <sup>+</sup> = 87
4.7	20.1	33.9	100	62.2	1-Ethylpyrrrol
7.9	-	-	*	22.7	M <sup>+</sup> = 86
10.6	50.4	35.0	-	-	2-Ethylpyrrrol
12.0	6.8	5.5	-	-	3-Ethylpyrrrol
15.7	0.8	1.0	-	-	N,C-Diethylpyrrrol
16.9	2.9	4.0	-	-	N,C-Diethylpyrrrol
23.1	5.0	3.2	-	-	C,C-Diethylpyrrrol
23.7	13.9	13.0	-	-	C,C-Diethylpyrrrol
25.4	*	*	-	-	C,C-Diethylpyrrrol
41.6	0.1	4.4	-	-	N,C,C-Triethylpyrrrol

#### 6.4 <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die aufgearbeiteten Reaktionsgemische wurden in Deuteriochloroform (CDCl<sub>3</sub>) gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

In den aus der Alkylierung von Rubidiumpyrrrolid und Rubidiumpyrrrolid(18-Krone-6) erhaltenen Proben konnten anhand der beobachteten Signalmultiplizitäten, der Hochfeldverschiebung durch den stickstoffgebundenen Alkylsubstituenten und der Integralverhältnisse, die bereits massenspektrometrisch identifizierten Verbindungen Pyrrrol und 1-Ethylpyrrrol <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Die zwei heteroaromatischen Quartettsignale (6.25 ppm, 6.82 ppm) mit identischem Integral wurden als AA'BB'-Teil des AA'BB'X-Spinsystems des Pyrrrols identifiziert (Abb. 6.11). Die zwei durch Alkylsubstitution relativ zu den Pyrrrolsignalen hochfeldverschobenen Triplets (6.14 ppm, 6.67 ppm) mit identischem Integral ergeben sich aus dem AA'BB'-Spinsystem des 1-Ethylpyrrrols. Die zugehörigen Alkylprotonen konnten als ein A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>-Spinsystem in Form eines durch den elektronegativen Stickstoff tieffeldverschobenen Quartetts (3.93 ppm) der Methylenprotonen und eines Triplets (1.42 ppm) der Methylprotonen mit der Kopplungskonstante <sup>3</sup>J = 7.3 Hz identifiziert werden (Abb. 6.11).

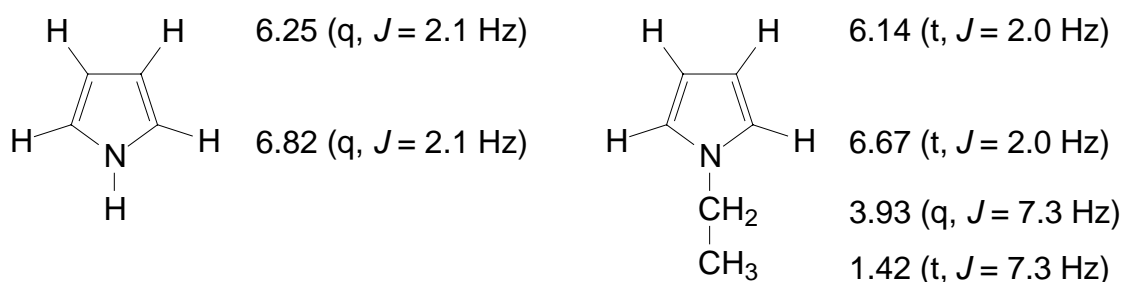
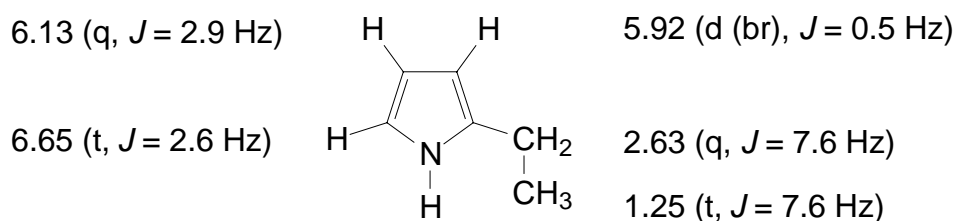


Abb. 6.11: <sup>1</sup>H-NMR-Daten [ppm] des Pyrrrols und 1-Ethylpyrrrols.



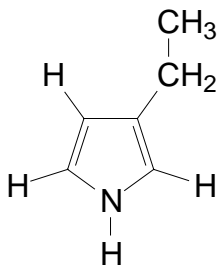
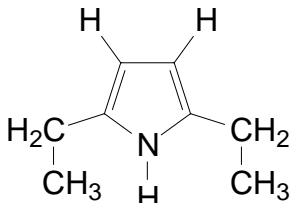
In den aus der Alkylierung von Lithiumpyrrolid und Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) erhaltenen Proben konnten neben Pyrrol und 1-Ethylpyrrol die C-monoalkylierten Verbindungen 2-Ethylpyrrol und 3-Ethylpyrrol sowie das 2,5-Diethylpyrrol  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Neben den per Inkrementsystem ermittelten chemischen Verschiebungen<sup>[25b]</sup> und den beobachteten Signalmultiplizitäten, Kopplungskonstanten und Integralverhältnissen wurden zur Identifizierung auch die Untersuchung zweidimensionaler  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY ( $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -Corellated Spectroscopy) Spektren verwendet.

Anhand der beobachteten  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY Kopplungssignale konnten drei Protonenresonanzsignale in Form eines Triplets (6.65 ppm,  $J = 2.6$  Hz), eines Quartetts (6.13 ppm,  $J = 2.9$  Hz) und eines stark verbreiterten Signals mit schwacher Dublettaufspaltung (5.92 ppm,  $J = 0.5$  Hz) als heteroaromatische Protonen eines C-monoalkylierten Pyrrols identifiziert werden. Die Hochfeldverschiebung der Quartett- und Dublett-Signale (6.13 ppm, 5.92 ppm) relativ zu den  $\beta$ -Protonen des Pyrrols (6.25 ppm) zeigt das Vorliegen eines  $\text{C}_\alpha$ -substituierten Pyrrols. Anhand der Integralverhältnisse konnten die zugehörigen Methylen- und Methylprotonen, in Form eines Quartetts (2.63 ppm) und eines Triplets (1.25 ppm) mit der im Verhältnis zum N-Ethylpyrrol durch den Wegfall des Substituenteneffekts größeren Kopplungskonstante von  $^3J = 7.6$  Hz, zugeordnet werden (Abb. 6.12).



**Abb. 6.12:**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten [ppm] des 2-Ethylpyrrols.

In ähnlicher Weise wie beim 2-Ethylpyrrol konnte auch auf das Vorhandensein von 3-Ethylpyrrol und 2,5-Diethylpyrrol geschlossen werden (Abb. 6.13).

		1.16 (t, $J = 7.6$ Hz)
6.04 (t, $J = 2.7$ Hz)		2.43 (q, $J = 7.6$ Hz)
6.71 (q, $J = 2.5$ Hz)		6.59 (t, $J = 2.8$ Hz)
		5.79 (d, $J = 2.5$ Hz)
		2.59 (q, $J = 7.6$ Hz)
		1.21 (t, $J = 7.6$ Hz)

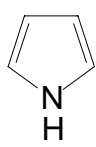
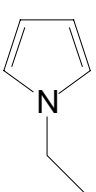
**Abb. 6.13:**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten [ppm] des 3-Ethylpyrrols und 2,5-Diethylpyrrols.

### 6.5 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Die aufgearbeiteten Reaktionsgemische wurden in Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

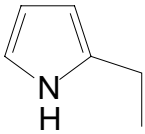
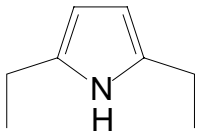
Das verwendete PENDANT-Pulsprogramm ermöglicht die Bestimmung der CH-Multiplizitäten der  $^{13}\text{C}$ -Signale und liefert als Vorteil gegenüber dem DEPT (Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer)-Experiment in den meisten Fällen auch die chemische Verschiebung quartärer Kohlenstoffatome.

In den aus der Alkylierung von Rubidiumpyrrolid und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) erhaltenen Reaktionsgemischen konnten das bereits massenspektrometrisch und  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisch nachgewiesene Pyrrol und 1-Ethylpyrrol durch den Vergleich mit Literaturdaten und anhand der beschriebenen Tieffeldverschiebung durch N-Alkylierung identifiziert werden (Abb. 6.14). Die für Pyrrol beobachteten  $^{13}\text{C}$ -NMR Signale (107.9 ppm, 117.7 ppm) zeigen eine sehr kleine Tieffeldverschiebung gegenüber den Literaturdaten (107.6 ppm, 117.3 ppm)<sup>[85b]</sup>.

	107.9 (d)		108.1 (d)
	117.7 (d)		120.0 (d)
			44.1 (t)
			15.3 (q)

**Abb. 6.14:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [ppm] des Pyrrols und 1-Ethylpyrrols.

In den aus der Alkylierung von Lithiumpyrrolid und Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) erhaltenen Reaktionsgemischen konnten neben Pyrrol und 1-Ethylpyrrol auch das bereits massenspektrometrisch und  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisch nachgewiesene 2-Ethylpyrrol und das 2,5-Diethylpyrrol durch den Vergleich mit den per Inkrementsystem ermittelten chemischen Verschiebungen identifiziert werden (Abb. 6.15)<sup>[25c]</sup>.

108.2 (d)		104.2 (d)		103.9 (d)
116.1 (d)		132.7 (s)		134.2 (s)
		20.8 (t)		20.9 (t)
		13.6 (q)		13.6 (q)

**Abb. 6.15:**  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten [ppm] des 2-Ethylpyrrols und 2,5-Diethylpyrrols.

Aufgrund der geringen Konzentration des  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisch nachgewiesenen 3-Ethylpyrrols und dessen geringer Molekülsymmetrie konnten die zugehörigen  $^{13}\text{C-NMR}$  Signale nicht eindeutig identifiziert werden.

## D Röntgenographischer Teil

Im *Röntgenographischen Teil* befinden sich die kristallographischen Daten folgender Verbindungen:

<b>Verbindung</b>		<b>Seite</b>
1.	Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) <b>(6)</b>	176
2.	Natriumpyrrolid(15-Krone-5) <b>(7)</b>	176
3.	Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) <b>(8)</b>	177
4.	Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) <b>(9)</b>	178
5.	Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat <b>(11)</b>	178
6.	Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) <b>(12)</b>	179
7.	Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) <b>(13)</b>	180
8.	Natriumpyrazolid(15-Krone-5) <b>(14)</b>	180
9.	Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) <b>(15)</b>	181
10.	Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) <b>(17)</b>	182
11.	Kaliumimidazolid(18-Krone-6) <b>(18)</b>	182
12.	Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) <b>(19)</b>	183
13.	Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) <b>(21)</b>	184
14.	Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) <b>(22)</b>	184
15.	Natriumindolid(15-Krone-5) <b>(24)</b>	185
16.	Rubidiumindolid(18-Krone-6) <b>(26)</b>	186
17.	Cäsiumindolid(18-Krone-6)-semitetrahydrofuran <b>(27)</b>	187

### 1. Ausgewählte kristallographische Daten von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (6)

$C_{12}H_{20}LiNO_4$ ,  $M = 249.23$ , Kristallgröße  $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1$ ,  $a = 7.4280(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.8694(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.1589(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.2840(4)^\circ$ ,  $V = 2076.78(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $d(\text{calc}) = 1.196 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 0.087 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.0991$  für 8224 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0413$  für 7126 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ ) 0.34/-0.16.

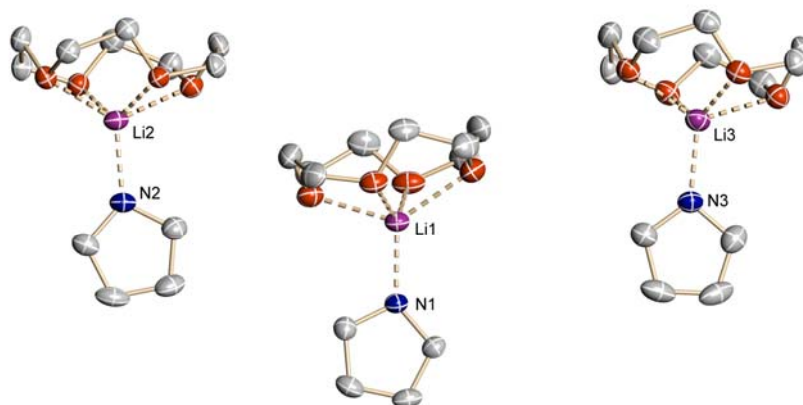


Abb. C1: Strukturmodell von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (6).

### 2. Ausgewählte kristallographische Daten von Natriumpyrrolid(15-Krone-5) (7)

$C_{14}H_{24}NNaO_5$ ,  $M = 309.33$ , Kristallgröße  $0.5 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 10.147(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.006(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.306(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta^* = 90^\circ$ ,  $V = 3241.0(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $d(\text{calc}) = 1.268 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Cu}) = 1.014 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.2085$  für 1606 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0762$  für 1121 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ ) 0.30/-0.23.

\*Zwilling mit rhombischer metrik.

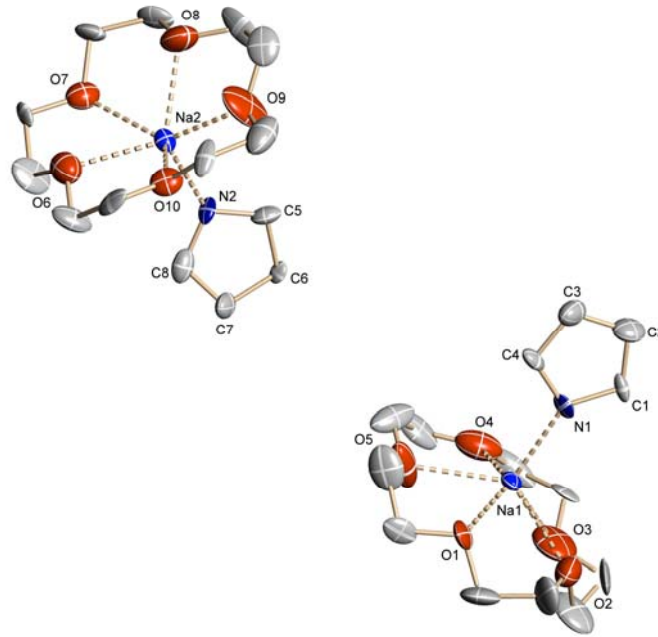


Abb. C2: Strukturmodell von Natriumpyrrolid(15-Krone-5) (7).

### 3. Ausgewählte kristallographische Daten von Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (8)

$C_{16}H_{28}KNO_6$ ,  $M = 369.49$ , Kristallgröße  $0.7 \times 0.15 \times 0.1 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 11.391(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.4603(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.436(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.973(5)^\circ$ ,  $V = 1950.4(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{calc}) = 1.258 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 0.301 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.1316$  für 3424 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0601$  für 2043 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ )  $0.34/-0.37$ .

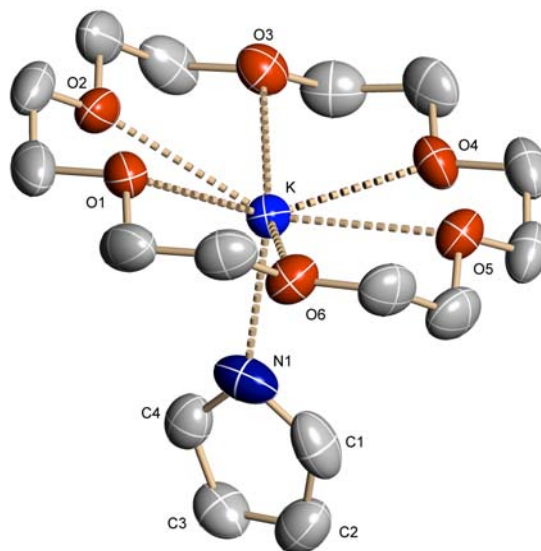
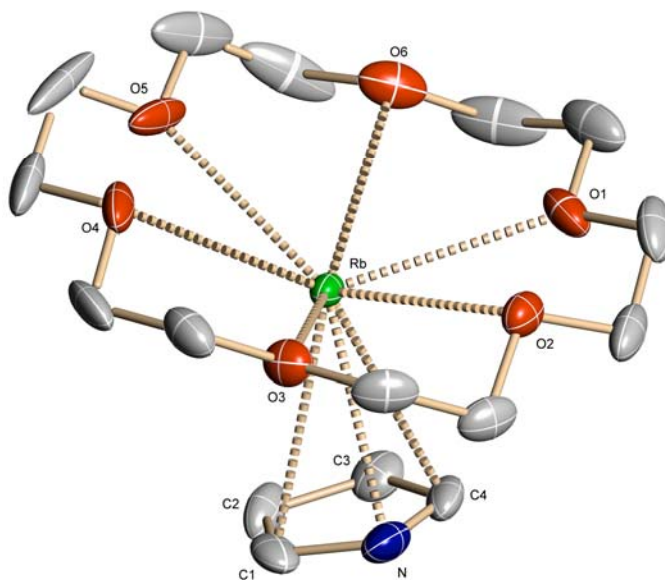


Abb. C3: Strukturmodell von Kaliumpyrrolid(18-Krone-6) (8).

#### 4. Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (9)

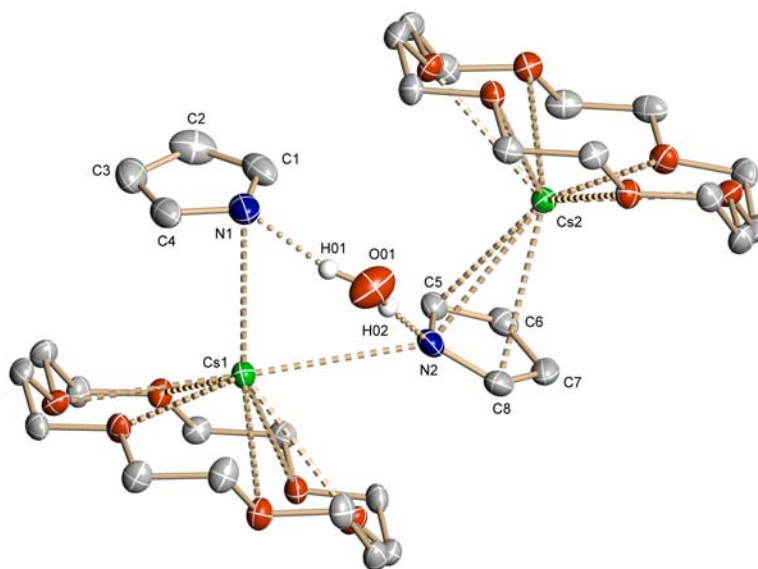
$C_{16}H_{28}NO_6Rb$ ,  $M = 415.86$ , Kristallgröße  $0.4 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 8.43460(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.32440(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.3730(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1952.48(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{calc}) = 1.415 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 2.564 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.1208$  für 3425 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0503$  für 3029 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ ) 0.96/-1.00.



**Abb. C4:** Strukturmodell von Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (9).

#### 5. Ausgewählte kristallographische Daten von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat (11)

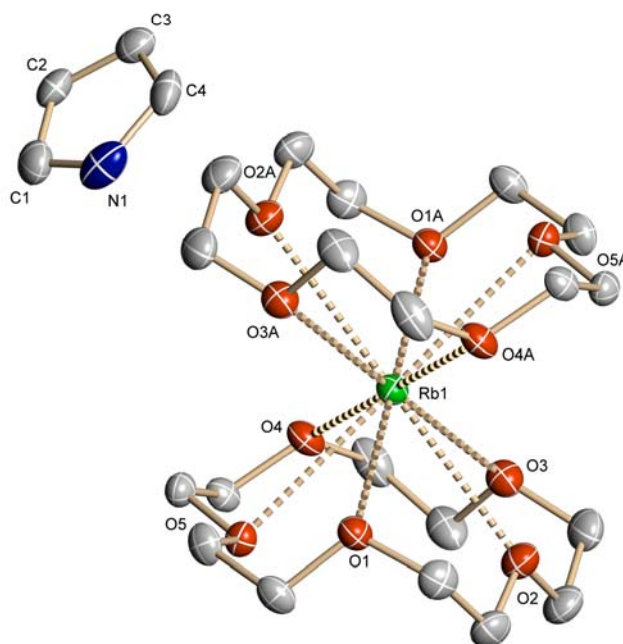
$C_{32}H_{58}Cs_2N_2O_{13}$ ,  $M = 944.62$ , Kristallgröße  $0.3 \times 0.3 \times 0.05 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $C2$ ,  $a = 19.671(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.5835(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.742(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.594(2)^\circ$ ,  $V = 3959.5(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{calc}) = 1.585 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 1.902 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.0481$  für 11450 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0254$  für 10944 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ ) 1.27/-0.47.



**Abb. C5:** Strukturmodell von Cäsiumpyrrolid(18-Krone-6)-semihydrat (**11**).

### 6. Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) (**12**)

$C_{24}H_{44}NO_{10}Rb$ ,  $M = 592.07$ , Kristallgröße  $0.6 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.7883(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.9069(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.1138(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87.795(2)^\circ$ ,  $\beta = 89.988(2)^\circ$ ,  $\gamma = 79.528(2)^\circ$ ,  $V = 700.98(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $d(\text{calc}) = 1.403 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 1.819 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.0658$  für 4041 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0264$  für 3930 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ ) 1.03/-0.33.



**Abb. C6:** Strukturmodell von Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) (**12**).



### 7. Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) (13)

$C_{28}H_{49}N_2O_{10}Rb$ ,  $M = 659.16$ , Kristallgröße  $0.7 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 12.0934(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 30.342(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.0109(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.3520(10)^\circ$ ,  $V = 3286.2(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{calc}) = 1.332 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 1.560 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.1047$  für 7502 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0442$  für 4995 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ )  $1.03/-0.86$ .

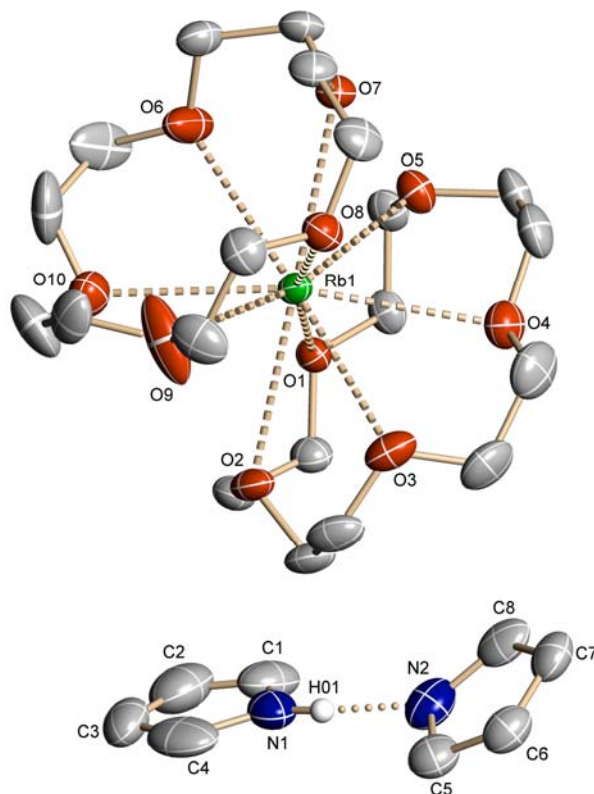
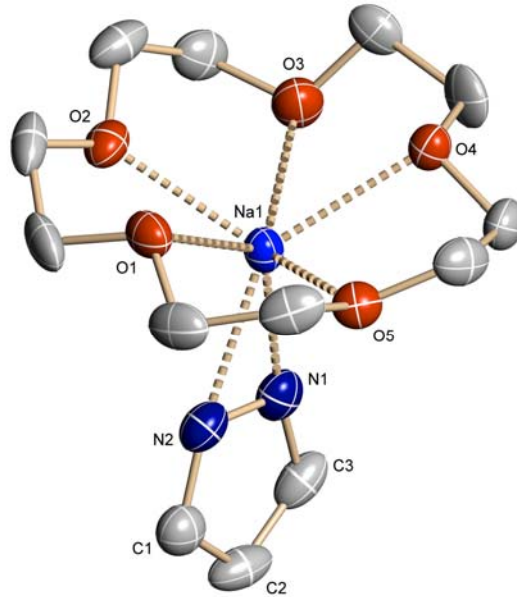


Abb. C7: Strukturmodell von Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) (13).

### 8. Ausgewählte kristallographische Daten von Natriumpyrazolid(15-Krone-5) (14)

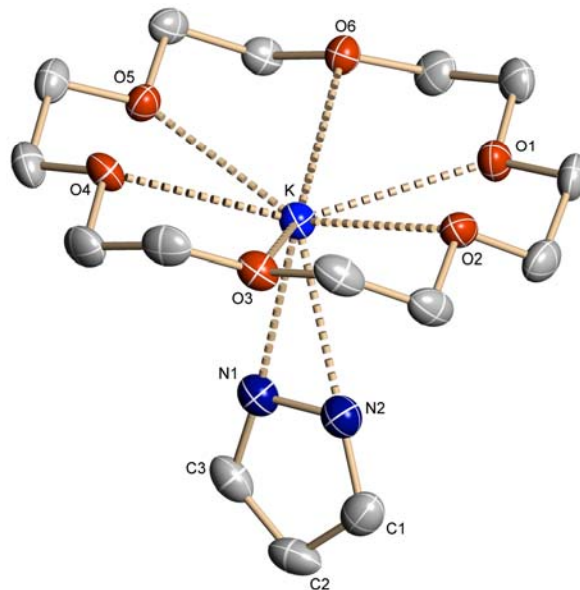
$C_{13}H_{23}N_2NaO_5$ ,  $M = 310.32$ , Kristallgröße  $0.4 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 10.4813(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.8604(19) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.398(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.93(2)^\circ$ ,  $V = 1586.5(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{calc}) = 1.299 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Cu}) = 1.056 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.2202$  für 3263 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0676$  für 1509 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ )  $0.68/-0.38$ .



**Abb. C8:** Strukturmodell von Natriumpyrazolid(15-Krone-5) (**14**).

### 9. Ausgewählte kristallographische Daten von Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) (**15**)

$C_{15}H_{27}KN_2O_6$ ,  $M = 370.49$ , Kristallgröße  $0.8 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 11.4894(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.2067(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.6751(14) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 101.5340(10)^\circ$ ,  $V = 1910.1(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{calc}) = 1.288 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 0.309 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.0720$  für 4356 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0358$  für 3191 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ )  $0.32/-0.30$ .



**Abb. C9:** Strukturmodell von Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) (**15**).

### 10. Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) (17)

$C_{15}H_{27}N_2O_6Rb$ ,  $M = 416.86$ , Kristallgröße  $0.6 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 11.5720(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.1586(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.740(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.622(3)^\circ$ ,  $V = 1910.8(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{calc}) = 1.449 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 2.622 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.0766$  für 5537 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0361$  für 3917 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ ) 1.20/-0.41.

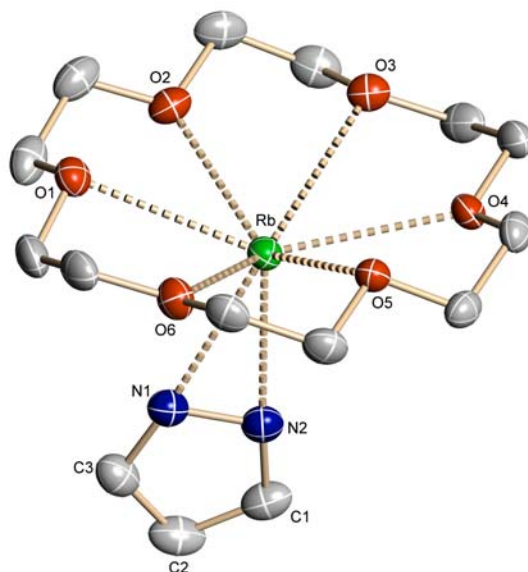


Abb. C10: Strukturmodell von Rubidiumpyrazolid(18-Krone-6) (17).

### 11. Ausgewählte kristallographische Daten von Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (18)

$C_{15}H_{27}KN_2O_6$ ,  $M = 370.49$ , Kristallgröße  $0.8 \times 0.7 \times 0.6 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch,  $Cmc2_1$ ,  $a = 14.1098(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.6447(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.9066(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 1907.26(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{calc}) = 1.290 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 0.309 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.0805$  für 3567 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0306$  für 3562 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ ) 0.43/-0.29.

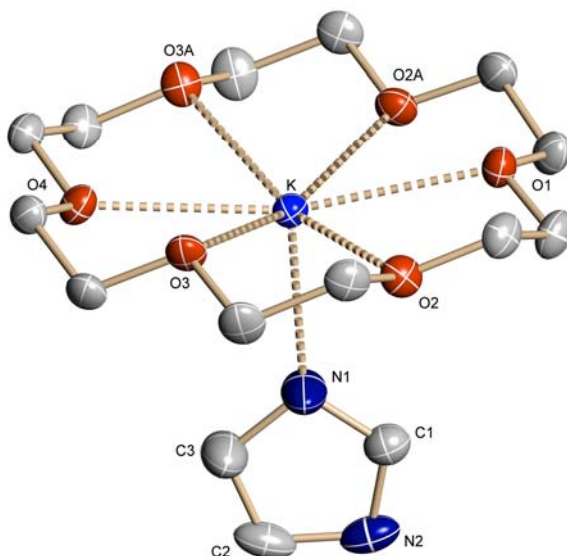


Abb. C11: Strukturmodell von Kaliumimidazolid(18-Krone-6) (18).

## 12. Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (19)

$C_{15}H_{27}N_2O_6Rb$ ,  $M = 416.86$ , Kristallgröße  $0.3 \times 0.3 \times 0.05 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch,  $Pna2_1$ ,  $a = 20.003(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.9299(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.5022(12) \text{ \AA}$ ,  $V = 1887.4(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{calc}) = 1.467 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 2.654 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.0549$  für 4297 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0363$  für 3335 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ )  $0.44/-0.63$ .

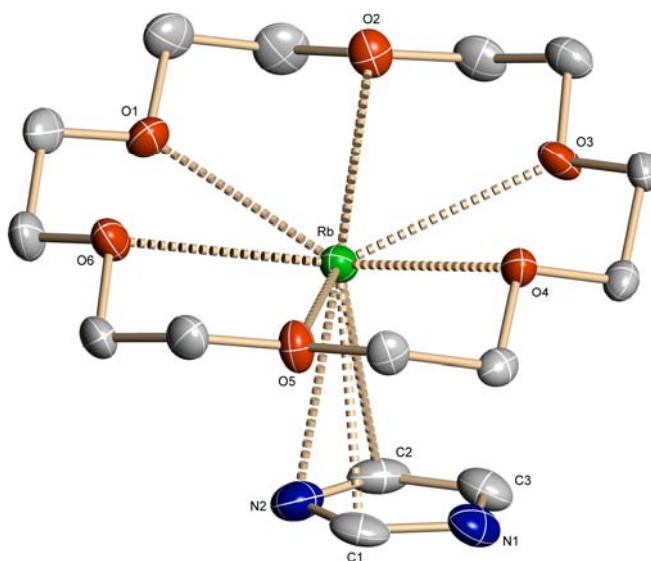


Abb. C12: Strukturmodell von Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (19).

### 13. Ausgewählte kristallographische Daten von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) (21)

$C_{16}H_{29}KN_6O_6$ ,  $M = 440.55$ , Kristallgröße  $0.4 \times 0.3 \times 0.15 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $I2/a$ ,  $a = 15.461(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.830(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 32.719(18) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.76(4)^\circ$ ,  $V = 4444.0(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $d(\text{calc}) = 1.317 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Cu}) = 2.470 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.0831$  für 2384 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0306$  für 2243 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-100^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ ) 0.18/-0.17.

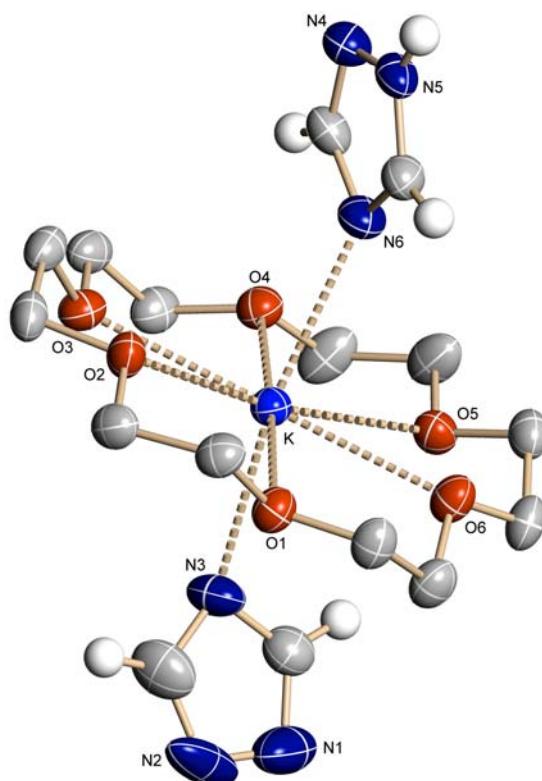


Abb. C13: Strukturmodell von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) (21).

### 14. Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) (22)

$C_{14}H_{26}N_3O_6Rb$ ,  $M = 417.85$ , Kristallgröße  $0.7 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 9.0913(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 34.3603(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.1248(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.7900(10)^\circ$ ,  $V = 3732.4(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $d(\text{calc}) = 1.487 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 2.686 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.0998$  für 10872 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0434$  für 8349 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-120^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ ) 1.05/-0.80.

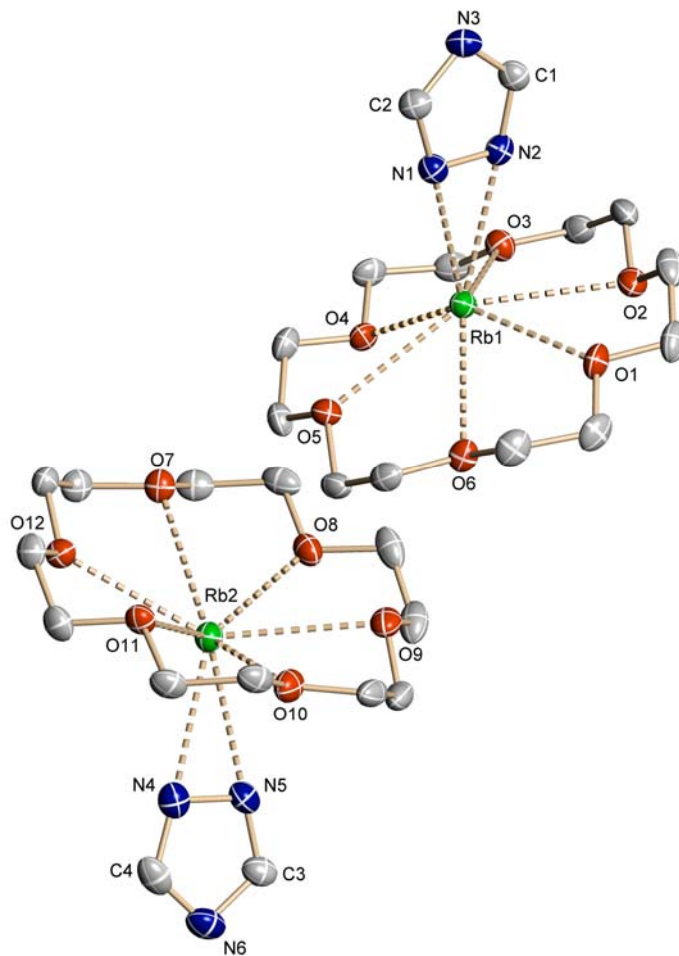
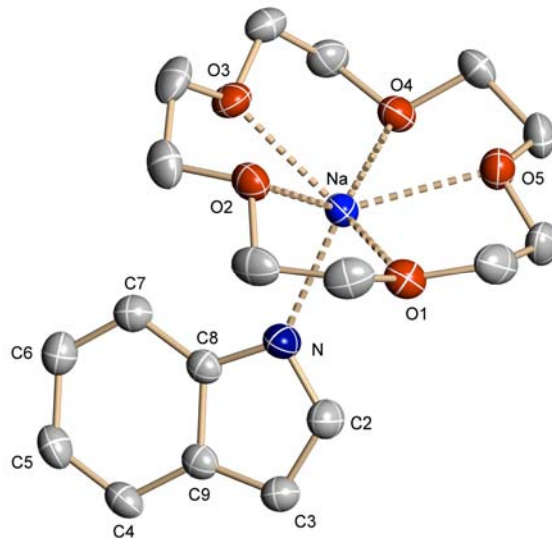


Abb. C14: Strukturmodell von Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) (22).

### 15. Ausgewählte kristallographische Daten von Natriumindolid(15-Krone-5) (24)

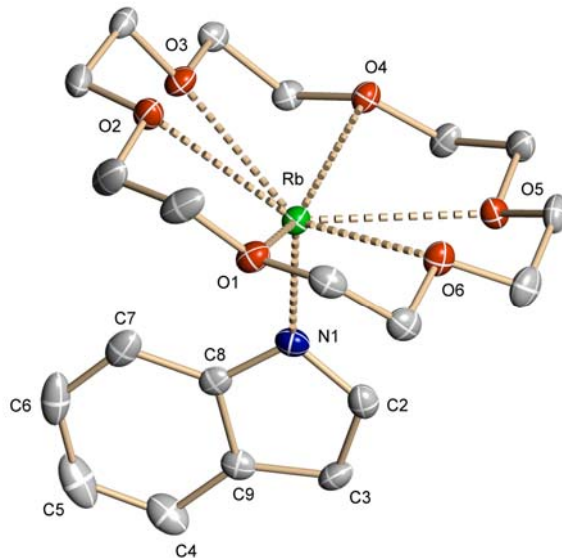
$C_{18}H_{26}NNaO_5$ ,  $M = 359.39$ , Kristallgröße  $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 9.064(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.796(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.198(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.21(2)^\circ$ ,  $V = 1871.1(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{calc}) = 1.276 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Cu}) = 0.955 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.1515$  für 3855 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0568$  für 3678 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ )  $0.58/-0.41$ .



**Abb. C15:** Strukturmodell von Natriumindolid(15-Krone-5) (**24**).

### 16. Ausgewählte kristallographische Daten von Rubidiumindolid(18-Krone-6) (**26**)

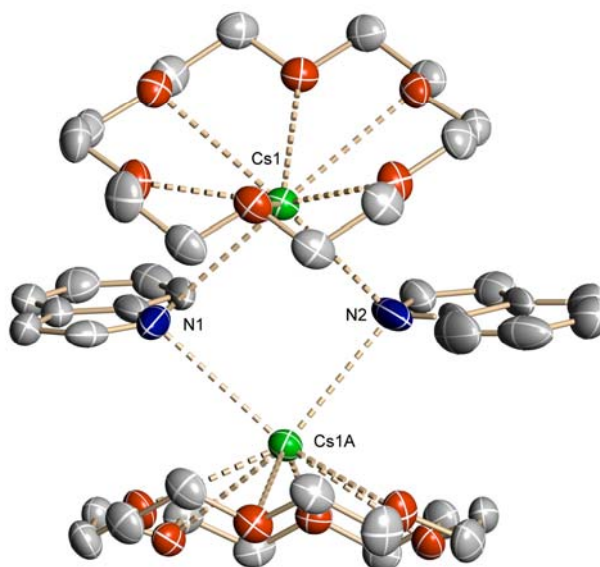
$C_{20}H_{30}NNO_6Rb$ ,  $M = 465.92$ , Kristallgröße  $0.3 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch,  $Pbca$ ,  $a = 19.494(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.2881(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.240(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 4389.0(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $d(\text{calc}) = 1.410 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 2.290 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.0575$  für 5015 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0258$  für 3705 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ )  $0.48/-0.29$ .



**Abb. C16:** Strukturmodell von Rubidiumindolid(18-Krone-6) (**26**).

### 17. Ausgewählte kristallographische Daten von Cäsiumindolid(18-Krone-6)-semitetrahydrofuran (27)

$C_{44}H_{68}Cs_2N_2O_{13}$ ,  $M = 1098.82$ , Kristallgröße  $0.5 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 13.8931(18) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.541(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.0894(11) \text{ \AA}$ ,  $V = 2467.7(15) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $d(\text{calc}) = 1.479 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}) = 1.537 \text{ mm}^{-1}$ ,  $wR2 = 0.0706$  für 7205 unabhängige Reflexe [ $2\theta \leq 50^\circ$ ],  $R1 = 0.0370$  für 5989 signifikante Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Messtemperatur  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Restelektronendichte (max/min,  $e/\text{\AA}^3$ ) 1.37/-0.51.



**Abb. C17:** Strukturmodell von Cäsiumindolid(18-Krone-6)-semitetrahydrofuran (27) (THF ist nicht mitgezeichnet).



## E Literaturverzeichnis

- [1] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 68.
- [2] N. Hagihara, M. Kumada, R. Okawara, *Handbook of Organometallic Compounds*, W. A. Benjamin Inc., New York **1968**, 3.
- [3] J. E. Macintyre, A. J. Hodgson, *Dictionary of Organometallic Compounds*, second edition, Chapman&Hall, Weinheim **1995**, Vol. 1-5.
- [4] J. D. Smith, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 43, 267.
- [5] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169.
- [6] CSD-Datenbank: F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Automatic News* **1993**, 8, 31.
- [7] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255.
- [8] M. Könemann, G. Erker, M. Grehl, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11215.
- [9] R. Fierro, M. D. Rausch, G. S. Herrmann, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 11.
- [10a] W. Kaminsky, R. Engehausen, J. Kopf, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2469.
- [10b] W. Kaminsky, R. Engehausen, J. Kopf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2273.
- [11] A. Gossauer in Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, Erweiterung zur 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1994**, (Heterene I / Teil I), Bd. E6a, 556.
- [12] W. A. Herrmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1996**, Vol. 1-8.
- [13] Verschiedene Autoren in *Metallocenes: Synthesis Reactivity Applications*, A. Togni, R. L. Haltermann, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **1998**, Vol. 1+2.
- [14a] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565.
- [14b] E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501.
- [15] W. N. Setzer, P. von Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353.
- [16] C. Schade, P. von Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169.
- [17] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 217.
- [18] P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1731.
- [19] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1.
- [20] T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023.
- [21] S. Harder, *Coor. Chem. Rev.* **1998**, 176, 17.
- [22] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969.
- [23] R. E. Dinnebier, S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1999**, 18, 2915.
- [24] S. Neander, F. E. Tio, R. Buschmann, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 58.
- [25] A. Gossauer, *Die Chemie der Pyrrole*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1974**, [a] 169, [b] 77, [c] 89, [d] 174.
- [26] Von N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1143.
- [27] K. Gregory, M. Bremer, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1990**, 9, 1485.
- [28] A. Frenzel, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, M. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1658.
- [29] W. J. Evans, J. C. Brady, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3340.
- [30] M. Karl, K. Harms, G. Seybert, W. Massa, S. Fau, G. Frenking, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2055.
- [31] H. Nöth, S. Thomas, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 451.
- [32] C. Yelamos, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3892.
- [33] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Lexikon Chemie*, 10. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1996**, Bd. 1, 336.

- [34] H. Beyer, W. Walter, *Beyer/Walter Lehrbuch der Organischen Chemie*, 20. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1984**.
- [35] H. L. Lewis, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4664.
- [36] R. Waack, M. A. Doran, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1651.
- [37] O. G. Garkusha, I. A. Garbuzova, B. V. Lokshin, G. K. Borisov, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 336, 13.
- [38] B. E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, 12, 135.
- [39] T. Drakenberg, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **1986**, 17, 231.
- [40] S. Huzinaga, *Gaussian basis sets for molecular calculations*, Elsevier Science Ltd **1984**.
- [41] M. Krauss, W. J. Stevens, *Ann. Rev. Chem.* **1984**, 35, 357.
- [42] P. Fuentealba, O. Reyes, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5338.
- [43] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *Molecular Physics* **1988**, 65, 1321.
- [44] J. Wessel, U. Behrens, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 516.
- [45] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, 16, 3855.
- [46] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, S. van Smaalen, P. W. Stephens, *Acta Cryst.* **1997**, B53, 153.
- [47] R. E. Dinnebier, F. Olbrich, G. M. Bendele, *Acta Cryst.* **1997**, C53, 699.
- [48] R. E. Dinnebier, M. Schneider, S. van Smaalen, F. Olbrich, U. Behrens, *Acta Cryst.* **1999**, B55, 35.
- [49] R. E. Dinnebier, S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1999**, 18, 2915.
- [50] C. F. Hobbs, C. K. McMillin, E. P. Papadopoulos, C. A. Vander Werf, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 43.
- [51] E. P. Papadopoulos, K. I. Y. Tabeto, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1299.
- [52] P. S. Skell, G. P. Bean, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4655.
- [53] M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer-Verlag, Berlin **1973**.
- [54] L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 2*, Springer-Verlag, Berlin **1990**.
- [55] H. Lettau, *Chemie der Heterocyclen*, 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1980**, 30.
- [56] E. Nachbaur, G. Faleschini in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Erweiterung zur 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1994**, (Hetarene III, Teil 4), *Bd. E8d*, 479.
- [57] K. Kirschke in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Erweiterung zur 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1994**, (Hetarene III, Teil 2), *Bd. E8b*, 399.
- [58] K. Ebel in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Erweiterung zur 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1994**, (Hetarene III, Teil 3), *Bd. E8c*, 1.
- [59] M. Westerhausen, M. Wieneke, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfitzner, W. Schwarz, O. Schwarz, J. Weidlein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1175.
- [60] D. Tille, *Z. Naturforsch.* **1970**, 25b, 1358.
- [61] R. Grüning, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 137, 101.
- [62] D. J. Brauer, H. Bürger, W. Geschwandtner, G. R. Liewald, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 248, 1.
- [63] A. M. Domingos, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 517.
- [64] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1540.
- [65] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.
- [66] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim **1982**, 160.

- [67] J. Huheey, *Anorganische Chemie*, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York **1998**, 583.
- [68] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, The Royal Society of Chemistry (Cambridge) **1991**, 64.
- [69] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751.
- [70] R. Hacker, E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1533.
- [71] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6921.
- [72] H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4338.
- [73] P. Groth, *Acta Chem. Scand.* **1981**, A35, 463.
- [74] P. P. Power, X. Xiaojie, *Chemical Communications* **1984**, 358.
- [75] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 606.
- [76] I. A. Kahwa, D. Miller, M. Mitchel, F. R. Fronczek, R. G. Goodrich, D. J. Williams, C. A. O'Mahoney, A. M. Z. Slawin, S. V. Ley, C. J. Groombridge, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3963.
- [77] R. H. Huang, J. L. Eglin, S. Z. Huang, L. E. H. McMills, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9542.
- [78] S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 59.
- [79] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart **1991**, 110.
- [80] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin **1990**, 302.
- [81] G. Yagil, *Tetrahedron* **1967**, 23, 2855.
- [82] H. R. Christen, *Säure/Base-Gleichgewichte Redoxvorgänge*, 2. Auflage, Verlag Sauerländer AG, Frankfurt am Main, Berlin, München **1976**, 10.
- [83] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 1. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart **1994**, 130.
- [84] G. Ciamician, C. M. Zanetti, *Chem Ber.* **1889**, 22, 659.
- [85] R. A. Jones, G. P. Bean, *The Chemistry of Pyrroles*, Academic Press, London **1977**, [a] 478, [b] 476.
- [86] A. J. Castro, J. F. Deck, N. C. Ling, J. P. Marsh (Jr.), G. E. Means, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 344.
- [87] G. P. Bean, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 228.
- [88] C. E. Griffin, R. Obrycki, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3090.
- [89] K. P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1984**, 60, 11.
- [90] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Lexikon Chemie*, 10. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1997**, Bd. 2, 816.
- [91] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 2020.
- [92] V. Schomaker, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 1769.
- [93] L. E. Sutton, A. D. Mitchell, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, 1. Auflage, The Chemical Society, London **1958**.
- [94] L. V. Vilkov, P. A. Akishin, V. M. Presnyakova, *Zhur. Strukt. Khim.* **1968**, 3, 59.
- [95] L. Nygaard, J. T. Nielsen, J. Kirchheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen, G. O. Sörensen, *J. Mol. Struct.* **1969**, 3, 491.
- [96] B. Bak, D. Christensen, L. Hansen, J. Rastrup-Andersen, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 720.
- [97] C. W. N. Cumper, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 54, 1266.
- [98] E. Buchner, *Chem. Ber.* **1889**, 22, 2165.
- [99] J. L. Kisko, T. Hascall, C. Kimblin, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1929.

- [100] D. Pfeiffer, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2674.
- [101] H. Debus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, *107*, 199.
- [102] R. Weidenhagen, R. Herrmann, *Chem. Ber.* **1935**, *68*, 1953.
- [103] J. A. Bladin, *Chem. Ber.* **1885**, *18*, 1544.
- [104] C. Janiak, S. Temizdemir, T. G. Scharmann, A. Schmalstieg, J. Demtschuk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2053.
- [105] C. Janiak, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1379.
- [106] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368.
- [107] J. K. Seaburg, P. J. Fischer, V. G. Young (Jr.), J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 155.
- [108] F. Olbrich, *Habilitationsschrift*, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg **2000**, 96, (CSD-Refcode: 115897).
- [109] R. H. Huang, D. L. Ward, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5707.
- [110] N. Korber, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1654.
- [111] D. Fenske, S. Magull, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1011.
- [112] M. Dobler, R. P. Phizackerley, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2746.
- [113] J. D. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler, R. P. Phizackerley, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2733.
- [114] M. C. Grossel, F. A. Evans, J. A. Hriljac, J. R. Morton, Y. LePage, K. F. Preston, L. H. Sutcliffe, A. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 439.
- [115] P. Goldstein, J. Ladell, G. Abowitz, *Acta Cryst.* **1969**, *25*, 135.
- [116] A. Baeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1866**, *140*, 295.
- [117] H. Döpp, D. Döpp, U. Langer, B. Gerding in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Erweiterung zur 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1994**, (Hetarene I / Teil 2a), *Bd. E6b<sub>1</sub>*, 546.
- [118] Die Strukturen von Lithium-diorganylamiden sind wegen der Bedeutung dieser Substanzen als nicht-nukleophile Basen in der organischen Synthese gut untersucht: M. A. Beswick, D. S. Wright in: *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrg), Pergamon, **1995**, Vol. 1, Kap. 1; R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 339; R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167; K. Gregory, P. von Rague Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
- [119] W. Clegg, S. Kleditzsch, R. E. Mulvey, P. O'Shaughnessy, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 193.
- [120] A. Frenzel, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, S. Rudolph, *Main Group Chem.* **1996**, *1*, 399.
- [121] 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.
- [122] S. Neander, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1429.
- [123] Vom Indol steht eine präzise Röntgenstrukturanalyse wegen einer Fehlordnung des Moleküls im Kristall nicht zur Verfügung. Ersatzweise wurden die Bindungslängen und -winkel von zwei Charge-Transfer-Komplexen des Indols herangezogen und gemittelt: K. Kishikawa, C. Iwashima, S. Kohmoto, K. Yamaguchi, M. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2000**, *1*, 2217 (CSD-Refcode: EBASEF); K. Kishikawa, S. Tsubokura, S. Kohmoto, M. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7568 (CSD-Refcode: GIYKOO).
- [124] M. Müller, R. Mews, noch unveröffentlicht (M. Müller, *Dissertation*, Univ. Bremen **2001**).
- [125] D. F. Shriver, M. A. Drezzon, *The manipulation of air-sensitive compounds*, John Wiley & Sons, New York **1986**.
- [126] J. Kopf, EXPRESS, *Steuerungsprogramm für das CAD4*.
- [127] H. C. Rübcke, J. Kopf, CADSHEL, *Program for data reduction of Enraf-Nonius CAD4 data, unveröffentlichtes Programm*, Universität Hamburg **1987**.

- [128] Bruker Industrial Automation, SAINT 6.02 A, *Program for data reduction*, **2000**.
- [129] G. Sheldrick, SHELXTL-NT V 5.1, *Bruker Crystallographic Research Systems*, Bruker Analytical X-Ray Instr. Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [130] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [131] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1997**.
- [132] SADABS, *Program for area detector absorption corrections*, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [133] Bruker AXS, XSHELL, V 4.01, **2000**.
- [134] STOE WinXPOW, Version 1.10, STOE & Cie GmbH, Darmstadt **2002**.
- [135] *Gaussian 98*, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel und weitere Autoren, Gaussian Inc., Pittsburgh PA **1998**.
- [136] Der Laborkatalog Merck®: *Chemikalien und Reagenzien*, Fa Merck Eurolab GmbH, Darmstadt **2001**.
- [137] F. T. Edelmann, F. Pauer, M. Wedler, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4143.

## **F Anhang**

### **1. Danksagung**

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Behrens danke ich sehr herzlich für die Überlassung und freie Gestaltungsmöglichkeit des spannenden Themas.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Swen Neander für die leider viel zu kurze Zusammenarbeit und die Wegbereitung auf dem Gebiet der Alklimetallpyrrolide bedanken.

Für die Förderung meiner Arbeit durch viele hilfreiche fachliche Diskussionen und Ratschläge, sowie für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines DFG-Projektes, bedanke ich mich bei Prof. Dr. Ulrich Behrens und Priv.-Doz. Dr. Falk Olbrich.

Bei den Mitgliedern des Arbeitskreises Behrens möchte ich mich ganz herzlich für die wissenschaftliche und freundschaftliche Unterstützung in all den Jahren bedanken, insbesondere bei Torsten Kähler, dessen harmonisierende Teamarbeit ich sehr vermissen werde.

Dr. Thomas Panther danke ich für die sehr schönen gemeinsamen Erlebnisse sowie für den gegenseitigen Sorgenaustausch.

Ebenso danke ich meinem Freundeskreis für ihr aufmerksames Interesse und ihren Zuspruch. Der sehr hilfsbereiten Familie Gräske (Heinz und Gabi) danke ich für ihre Unterstützung meiner Arbeit sowie für ihr Interesse an meiner Person.

Bei Katrin Rechter bedanke ich mich für die Durchsicht meiner Beta-Version und die vielen schönen Momente.

Dr. Marc Heinrich Prosenc und Dr. Tobias Borrmann danke ich für die freundliche Unterstützung und Einweisung bei den MO-Rechnungen.

Dr. Katrin Hofmann danke ich für die sehr engagierte Hilfe bei der Pulverdiffraktometrie.

Mein besonderer Dank gilt meinen Praktikanten, insbesondere Stephan H. von Reuß und Christian Dohrn für die sehr interessierte Mitarbeit an meinem Forschungsprojekt.

Meinen lieben Eltern danke ich sowohl für die jahrelange finanzielle, als auch für ihre ständige warmherzige Unterstützung.

## 2. Lebenslauf

**Name** Ingo Heldt  
**Geburtstag** 19. November 1969 in Hamburg

### Schulbildung

August 1976 – Juni 1980 Besuch der Grundschule Willinghusen  
August 1980 – Juni 1990 Gymnasium Marienthal in Hamburg, **Abitur**

### Grundwehrdienst

Juni 1990 – Juli 1991 Grundwehrdienst

### Hochschulstudium

Oktober 1991 – September 1992 Studium der Biologie an der Universität Hamburg  
Oktober 1992 – Juni 2000 Studienfachwechsel, Studium der Chemie an der Universität Hamburg  
Juli 1995 **Mündliche Vordiplomprüfungen**  
September 1997 Bestandene **Sachkundeprüfung nach § 5 der Chemikalien Verbotsordnung**  
April 1998 – Juni 1998 Schwerpunktarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Krebs  
Dezember 1999 **Mündliche Diplomprüfungen**  
Januar 2000 – Juni 2000 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Behrens. Thema: Darstellung und Strukturuntersuchung von Basenaddukten der Alkalimetallpyrrolide  
Juni 2000 **Zuerkennung des akad. Grades „Diplom-Chemiker“**  
Seit Oktober 2000 **Promotion** am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Behrens

Juni 2004

### Mündliche Doktorprüfungen

### Berufliche Tätigkeiten

März 1997 – Dezember 1997

**Studentische Hilfskraft** am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, **Abt.**

**Organomeereschemie** im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Hühnerfuß

Januar 1998 – Dezember 1998

**Studentische Hilfskraft** am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, **Abt.**

**Analytik** im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker  
Tutor in der Studieneingangsphase

September 2000

September 2000 – Dezember 2000

Auftragsarbeiten für die Firma Hermal (Boots Healthcare International). Aufarbeitung, NMR- und massenspektrometrische Untersuchung von Flurpredniden 21-acetat

Oktober 2000 – März 2003

Wissenschaftler Mitarbeiter an der Universität Hamburg im Fachbereich Chemie.

September 2001 – April 2003

Lehrbeauftragter an der Universität Hamburg im Fachbereich Chemie zur Durchführung von Chemiepraktika für Medizinstudenten

August 2003 – Dezember 2003

Auftragsarbeiten für die Firma Hermal (Boots Healthcare International). Synthese und spektroskopische Untersuchungen eines Tixocortolpivalates

April 2003 – März 2004

Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter in einem DFG-Projekt von Prof. Dr. U. Behrens

### 3. Veröffentlichung

Strukturen der Alkalimetallsalze aromatischer, heterocyclischer Amide: Synthese und Struktur von Kronenether-Addukten der Alkalimetallindolide, I. Heldt, T. Borrmann, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1980.