

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).

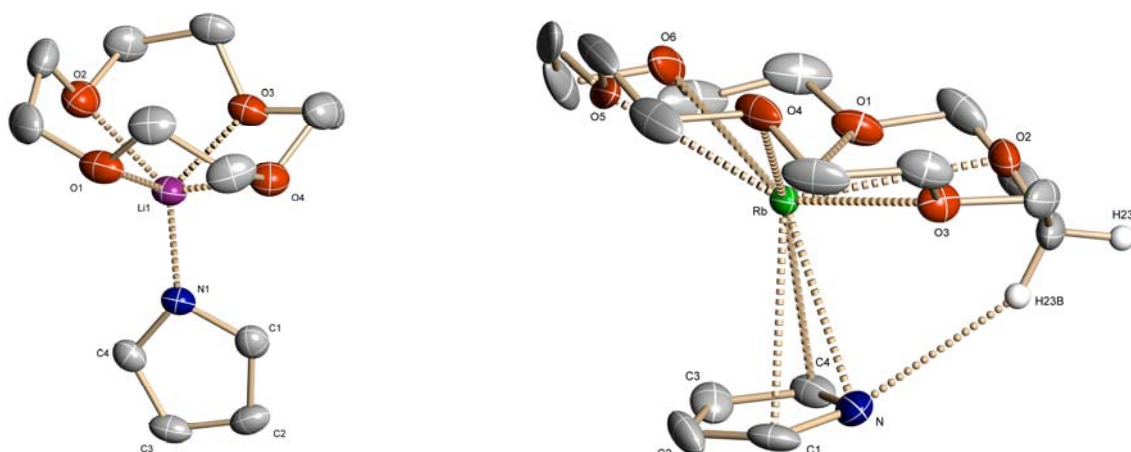


Abb. 9.1: Molekülstruktur von Lithiumpyrrolid(12-Krone-4) (**6**) und Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6) (**9**).

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 η^1 -Koordination (σ -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 (η^3 -artige M–CNC-Wechselwirkung) zwischen dem Rubidium-Kation

und dem Pyrrolid-Anion bevorzugt (π -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° , 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 H_2O -Molekül ohne Protonierung des Pyrrolid-Anions mit auskristallisiert, synthetisiert und seine Molekülstruktur bestimmt werden (Abb. 9.2). Obwohl Wasser einen kleineren pK_A -Wert als Pyrrol aufweist (H_2O : $\text{pK}_\text{A} = 15.74$; 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.

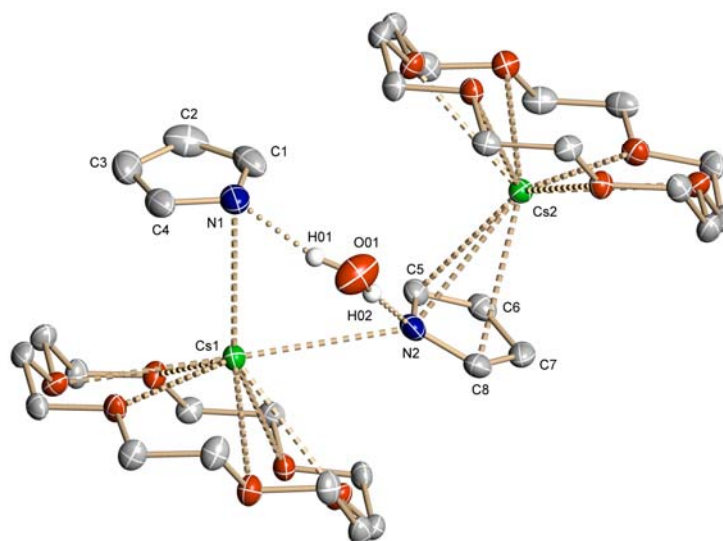


Abb. 9.2: Molekülstruktur von $[\text{Cs}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})(18\text{-Krone-6})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**).

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.

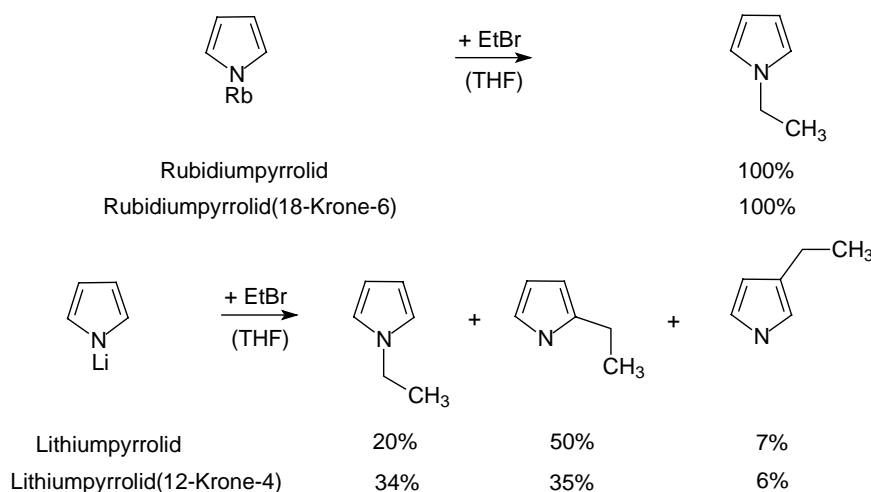


Abb. 9.3: Produkte der Alkylierung der Verbindungen **4**, **9**, **1** und **6**.

Der ausschließlich N-alkylierende Rubidiumpyrrolid(18-Krone-6)-Komplex besitzt eine η^3 -artige Koordinationweise (π -Komplex). Geht man von einer ähnlichen Koordinationsweise zwischen dem Rubidium-Kation und Pyrrolid-Anion für Verbindung **4** und **9** in Lösung aus, steht im π -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.

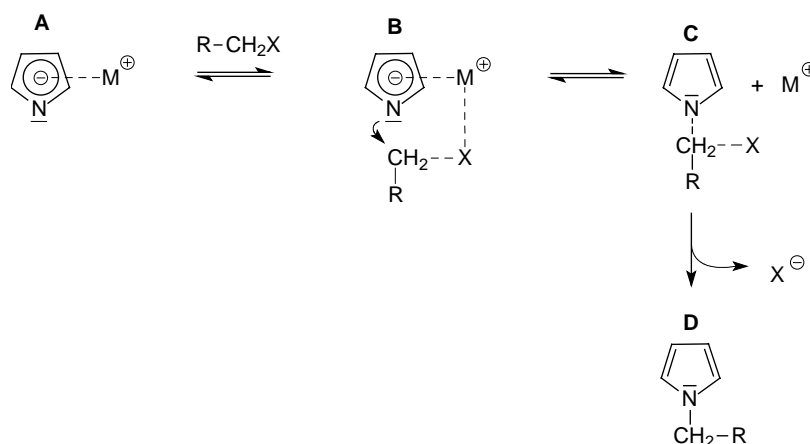


Abb. 9.4: Möglicher Reaktionsmechanismus der N-Alkylierung der Alkalimetallpyrrolide (X: Halogen, R: Rest).

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 Komplexbildung 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 $[Rb(15\text{-Krone-5})_2](C_4H_4N)$ (**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 $RbN(SiMe_3)_2$ mit Pyrrol im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 und der anschließenden Reaktion mit einem auf das

RbN(SiMe₃)₂ bezogenen zweifachen Überschuss an 15-Krone-5. In dem so erhaltenen [Rb(15-Krone-5)₂][H(C₄H₄N)₂] (**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**.

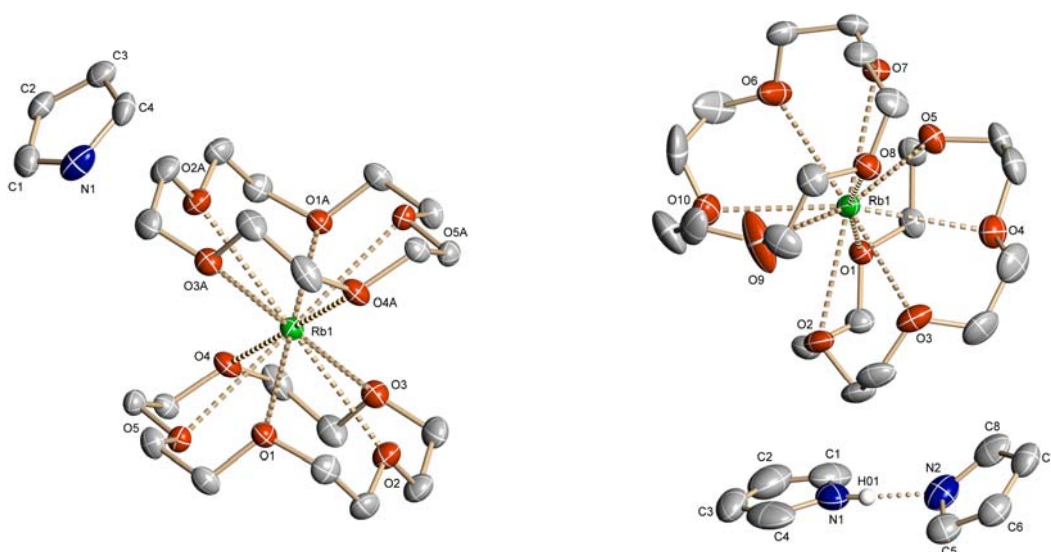


Abb. 9.5: Molekülstruktur von Rubidiumpyrrolid-bis(15-Krone-5) (**12**) (links, Fehlordnung des Pyrrolid-Anions ist nicht mitgezeichnet) und Rubidiumhydrogendipyrrolid-bis(15-Krone-5) (**13**) (rechts).

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

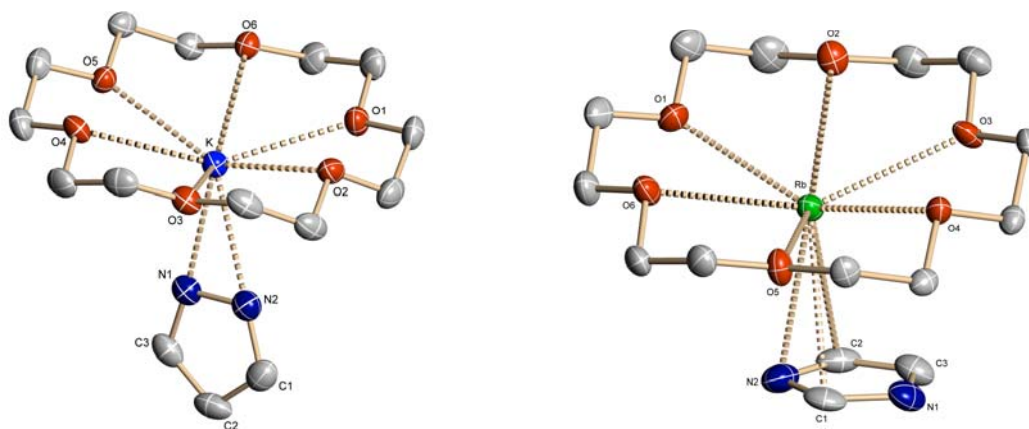


Abb. 9.6: Molekülstruktur von Kaliumpyrazolid(18-Krone-6) (**15**) (links) und Rubidiumimidazolid(18-Krone-6) (**19**) (rechts).

Erstaunlich ist, dass in Verbindung **19** keine η^3 -Koordination zwischen dem Rubidium-Kation und dem Imidazolid-Anion über das C1-Atom und die beiden elektronenreichen N-Atome gefunden wird, sondern eine η^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_6 -Ebene befindet, bildet die Grundfläche. Die Spitzen der Bipyramide werden von den neutralen Triazol- und anionischen Triazolid-Liganden, die jeweils η^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).

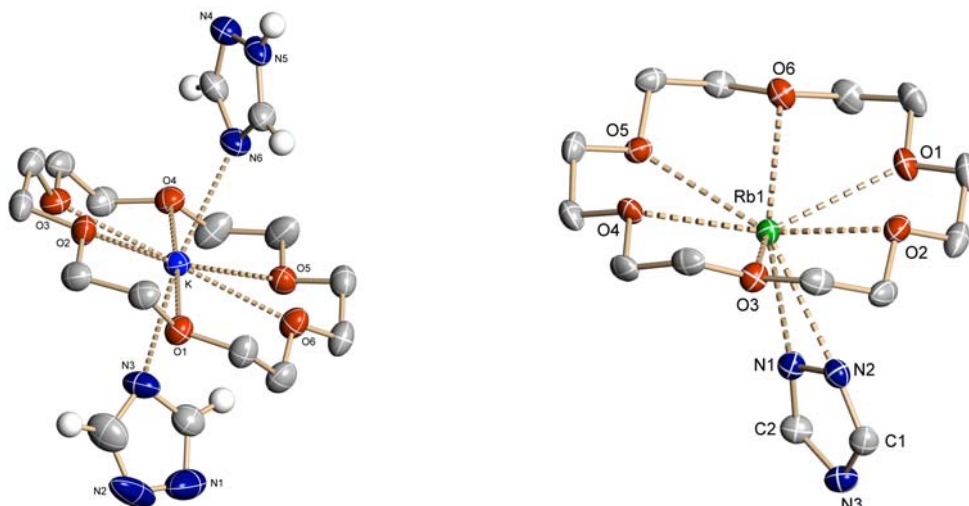


Abb. 9.7: Molekülstruktur von Kaliumtriazolid(18-Krone-6)-(Triazol) (**21**) (links) und Rubidiumtriazolid(18-Krone-6) (**22**) (rechts).

Es liegt nicht wie zu erwarten eine „face-on“-Koordination des Triazolid-Anions vor, sondern das zentrale Rubidium-Ion weist eine η^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 O₆-Ebene des Kronenethers auf, während in anderen Rb(18-Krone-6)-Komplexen zum Teil deutlich größere Verschiebungen (Rb–O₆-Abstände) beobachtet (81-122 pm) werden.

In den Komplexen Natriumindolid(15-Krone-5) (**24**) und Rubidiumindolid(18-Krone-6) (**26**) ist das Alkalimetall-Kation η^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 M₂N₂-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.

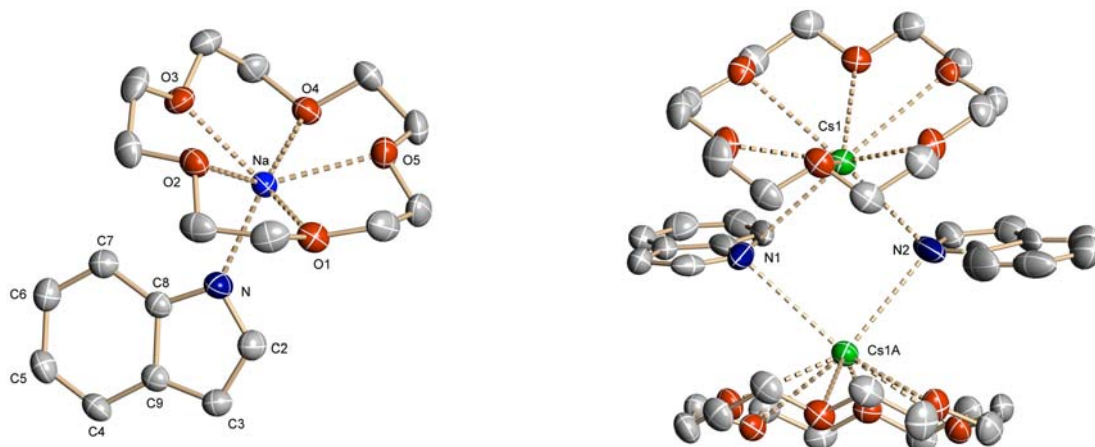


Abb. 9.8: Molekülstruktur von Natriumindolid(15-Krone-5) (**24**) (links) und $[\text{Cs}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N})(18\text{-Krone-6})]_2\cdot\text{THF}$ (**27**) (rechts, das THF ist nicht mitgezeichnet).

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.