Reduktion von Isochinolin und Indol mit Cäsium in flüssigem Ammoniak

Reduction of Isoquinoline and Indole with Cesium in Liquid Ammonia

Christof Suchentrunk und Nikolaus Korber

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, D-93040 Regensburg

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Korber. Fax: 0941/9431812.
E-mail: nikolaus.korber@chemie.uni-regensburg.de

Z. Naturforsch. **58b,** 990 – 996 (2003); eingegangen am 4. August 2003

Isoquinoline and indole were reduced with solutions of cesium in liquid ammonia and the resulting crystalline compounds isolated as ammonia-rich solvate crystals. The reduction of isoquinoline yields the anion bisisoquinoline-2,2'-diide in the compound $Cs_2C_{18}H_{14}N_2 \cdot (7/2)\,NH_3$ as the result of a coupling reaction. Indole is reduced to the 5,8-dihydroindolide anion in the ammoniate $CsC_8H_8N \cdot 3NH_3$. Both anions display interactions between their aromatic π-systems and the cesium cations.

Key words: Liquid Ammonia, Isoquinoline, Indole, Cesium, Low-Temperature Crystal Structure Determination

Einleitung

In den letzten Jahrzehnten hat es zahlreiche Beiträge zur Strukturchemie der Reduktionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Alkalimetallen gegeben. Die ersten Berichte befassten sich mit der Darstellung und Untersuchung von Li-, Na-, K- und Rb-Biphenylsalzen in unterschiedlichen Lösungsmitteln [1]. Wenige Jahre später wurden die ersten Röntgenstrukturanalysen entsprechend reduzierter kondensierter Kohlenstoffaromaten, wie beispielsweise von $[Li(tetramethylethylendiamin)]_2$ (naphtalindiid), durchgeführt [2].

Im Vergleich zu den bisherigen Ein- oder Zwei-Elektronenreduktionen konnte mit dem Reduktionsprodukt von Rubren mit Natrium in THF erstmalig ein Salz mit einem vierfach negativ geladenen Carbanion erhalten werden [3]. Die Erweiterung der Edukte um aromatische Stickstoffheterozyklen führte zur Isolierung des Bipyridin-dianions $[Na(PMDTA)]_2(Bpy)$ [4].

In unserer Arbeitsgruppe wurden bisher Kohlenstoffaromaten mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak umgesetzt und die erhaltenen Produkte strukturell charakterisiert [5]. Unser Interesse lag dabei in der Untersuchung der sich ausbildenden Koordination zwischen Metallion und Carbanion und am Einfluss der eingebauten Ammoniakmoleküle auf die Struktur. Ammoniak als wenig günstiger Ligand für Alkalimetallkationen führt oft zu erheblichen Wechselwirkungen zwischen den ionischen Bestandteilen in der Festkörperstruktur, im Gegensatz zu den sonst überwiegend beobachteten solvensgetrennten Ionenpaaren. Im Rahmen dieser Arbeit berichten wir über die Reduktion von aromatischen Stickstoffheterozyklen mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak [6].

Ergebnisse und Diskussion

Cäsium wurde mit Isochinolin im Verhältnis 1:1 sowie 2:1 in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Nach dem Verschwinden der ursprünglichen Blaufärbung hatten sich an der Wandung des Gefäßes ockergelbe längliche Kristalle niedergeschlagen, die sich wegen des eingebauten Kristallammoniaks beim Entfernen des Lösungsmittels zersetzten. Die Struktur konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bei einer Temperatur von 123 K bestimmt werden. Der Kristall besitzt die Zusammensetzung $Cs_2C_{18}H_{14}N_2 \cdot (7/2)$ NH_3 und enthält zwei kristallographisch inäquivalente Molekülanionen Bisisochinolin-1,1'-diid, deren Molekülschwerpunkte jeweils auf Inversionszentren liegen. Die Anionen weisen direkte Kontakte zu den Cäsiumgegenionen auf, deren Koordinationssphäre durch unterschiedliche Ammoniakmoleküle vervollständigt wird.

Die Koordination der aromatischen Sechsringe des Dianions durch die Kationen erfolgt sowohl in *exo*- als auch in *endo*-Position in Bezug auf die Oberfläche des

0932–0776 / 03 / 1000–0990 $ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Ausgewählte Abstände der Koordination der Cäsiumkationen in der Verbindung $Cs_2C_{18}H_{14}N_2 \cdot (7/2)\ NH_3$.

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 $1-x, 1-y, -1-z$; #2 $-x, 1-y, -z$.

Abstand	l / Å	Abstand	l / Å	Abstand	l / Å
Cs(1)-N(3)	3.256(6)	Cs(1)-N(5)	3.5059(6)	Cs(1)-N(12)	3.029(4)
Cs(1)-C(3)	3.633(1)	Cs(1)-C(4)	3.564(5)	Cs(1)-C(5)	3.257(4)
Cs(1)-C(6)	3.461(5)	Cs(1)-C(10)	3.425(4)	Cs(1)-C(16)	3.521(5)
Cs(1)-C(17)	3.435(6)	Cs(1)-C(18)	3.472(6)	Cs(1)-C(19)	3.520(5)
Cs(1)-C(20)	3.571(4)				
Cs(2)-N(1)	3.341(7)	Cs(2)-N(2)	3.136(4)	Cs(2)-N(4)	3.304(5)
Cs(2)-N(4)#1	3.391(5)	Cs(2)-C(7)	3.530(5)	Cs(2)-C(18)	3.378(5)
Cs(2)-C(9)	3.417(5)	Cs(2)-C(10)#2	3.644(5)	Cs(2)-C(14)	3.697(6)
Cs(2)-C(15)	3.373(5)	Cs(2)-C(16)	3.528(5)	Cs(2)-C(20)	3.628(4)

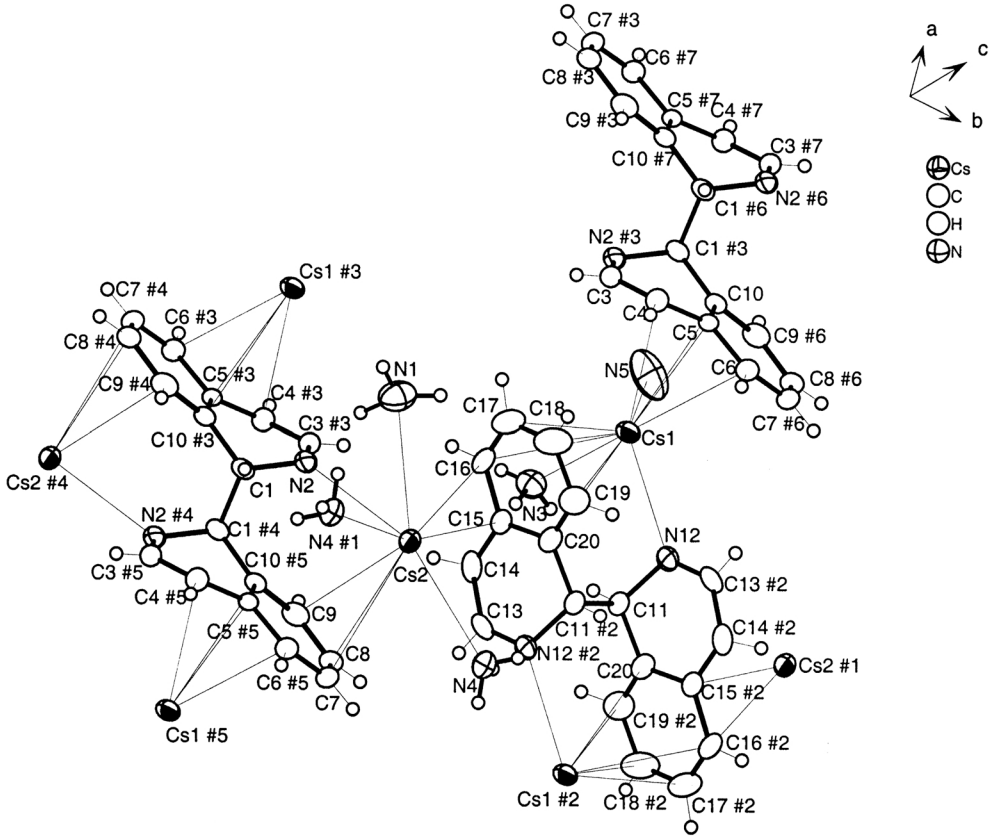

Abb. 1. Koordination der aromatischen Sechsringe des Bisisochinolin-2,2'-diid-Anions in $Cs_2C_{18}H_{14}N_2 \cdot (7/2)\ NH_3$. Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 $1-x, 1-y, -1-z$; #2 $-x, 1-y, -z$; #3 $1-x, -y, -z$; #4 $1-x, -y, -1-z$; #5 $x, y, z-1$; #6 $x, y, 1+z$; #7 $1-x, -y, 1-z$.

Bisisochinolin-2,2'-diids (Abb. 1). Die Abstände zwischen den Cäsiumionen und den Kohlenstoffatomen des Ringes liegen bei *endo*-Koordination im Bereich von 3.378(5) bis 3.655(4) Å, für die Koordination in *exo*-Position zwischen 3.257(4) und 3.697(6) Å. Die Kationen in *endo*-Position bilden zusätzlich Wechselwirkungen mit den formal negativ geladenen Stickstoffatomen, die Teil des heterozyklischen Ringsystems sind, mit Abständen von 3.029(4) und 3.136(4) Å aus. Zu den Stickstoffatomen des Kristallammoniaks liegen Abstände zwischen 3.256(6) und 3.5059(6) Å vor (Tab. 1).

Die beiden kristallographisch inäquivalenten Cäsiumionen nehmen jeweils beim einen inäquivalenten Dianion nur die *exo*-, beim zweiten nur die *endo*-Position ein. Diese Art der Koordination führt zur Ausbildung einer schichtartigen Struktur (Abb. 2). Die entstehenden $Cs_2(C_{18}H_{14}N_2)$-Schichten werden nur über

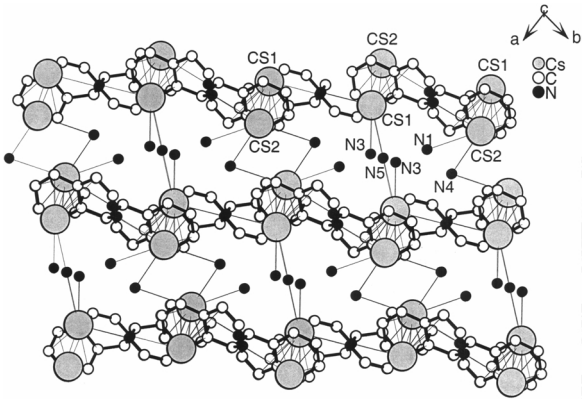

Abb. 2. Schichtartige Struktur der Verbindung $Cs_2C_{18}H_{14}N_2 \cdot (7/2)\ NH_3$.

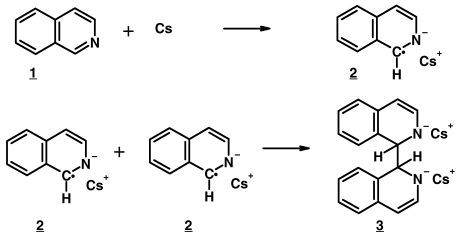

Abb. 3. Angenommener Mechanismus der Reduktion und anschließender Verknüpfung zweier Moleküle Isochinolin zu Bisisochinolin-2,2'-diid.

verbrückende, die Cäsiumionen koordinierende Ammoniakmoleküle miteinander verbunden.

Zur Entstehung des Moleküls Bisisochinolin-2,2'-diid nehmen wir einen Mechanismus an, der wesentliche Schritte der Birch-Reduktion enthält [7] (Abb. 3). In einem Ein-Elektronen-Reduktionsprozess durch das elektropositive Cäsium wird aus dem eingesetzten Isochinolin (1) ein Radikalanion (2) erzeugt, welches durch Dimerisierung zu dem dianionischen Bisisochinolin-2,2'-diid (3) verknüpft wird.

Im Vergleich zum eingesetzten Isochinolin [8] haben sich im Bisisochinolin-2,2'-diid einige Änderungen von Bindungslängen ergeben. Die für Bisisochinolin-2,2'-diid ermittelten kristallographischen Bindungslängen sind in Tab. 2 gemeinsam mit den Literaturwerten für Isochinolin aufgeführt. Die Nomenklatur der einzelnen Kohlenstoffatome ergibt sich aus Abb. 1. Aus dem Vergleich der Daten in Tab. 2 ergibt sich, dass die Bindung zwischen C(1) und N(2) mit durchschnittlich 1.480(5) Å, im Vergleich zu der aromatischen Bindung im eingesetzten Isochinolin mit 1.363(2) Å, den Charakter einer Einfachbindung angenommen hat. Im Verlauf der Reaktion sind die Atome C(1) und N(2) zu sp^3-Hybriden geworden. Der Bindungsabstand zwischen den Kohlenstoffatomen C(1) und C(10) ist zu noch größeren Werten von 1.506(8) Å verschoben. Im eingesetzten Isochinolin betrug dieser Abstand 1.426(1) Å. Die Abstände C(1)-C(1)' liegen mit 1.552(5) Å und 1.57(1) Å sehr nahe an denen einer C-C-Einfachbindung.

Tab. 2. Bindungslängen der kristallographisch inäquivalenten Moleküle Bisisochinolin-2,2'-diid und deren Mittelwerte.

Bindung	l_1 / Å	l_2 / Å	$(l_1+l_2)/2$ / Å	Literaturwert von Isochinolin / Å [8]
C(1)-N(2)	1.476(6)	1.483(4)	1.480(5)	1.362(2)
N(2)-C(3)	1.32(1)	1.309(1)	1.315(5)	1.392(2)
C(3)-C(4)	1.397(1)	1.391(9)	1.394(5)	1.374(2)
C(4)-C(5)	1.42(1)	1.401(3)	1.411(6)	1.425(1)
C(5)-C(6)	1.425(6)	1.421(9)	1.423(7)	
C(6)-C(7)	1.38(1)	1.357(3)	1.369(6)	
C(7)-C(8)	1.39(1)	1.386(2)	1.388(6)	
C(8)-C(9)	1.393(6)	1.403(9)	1.398(7)	
C(9)-C(10)	1.40(1)	1.376(3)	1.388(6)	
C(10)-C(5)	1.42(1)	1.425(1)	1.423(5)	1.427(2)
C(10)-C(1)	1.503(7)	1.509(9)	1.506(8)	1.426(1)

Die Umsetzung von Cäsium mit Indol im Verhältnis 1:1 sowie 2:1 in flüssigem Ammoniak führt nach dem Verschwinden der ursprünglichen Blaufärbung der Lösung zur Ausbildung farbloser prismatischer Kristalle, die sich bei Temperaturen oberhalb 238 K zersetzen. Eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse lieferte die Zusammensetzung $CsC_8H_8N \cdot 3NH_3$.

In der Verbindung sind drei kristallographisch inäquivalente Moleküle 5,8-Dihydroindolid (Abb. 4) enthalten. Die Koordinationssphäre der drei inäquivalenten Alkalimetallkationen wird durch vier unterschiedliche Moleküle Kristallammoniak ergänzt. Daten zu den Koordinationsabständen sind in Tab. 3 aufgelistet.

Die Cäsiumkationen Cs(1) und Cs(2) werden durch die aromatischen Fünfringsysteme von 5,8-Dihydroindolid in einer η^5-artigen Weise, sowie den Stickstoffatomen des Kristallammoniaks koordiniert. Im Folgenden wird die Koordinationssphäre eines jeden Cäsiumkations im einzelnen beschrieben.

Drei kristallographisch unterschiedliche 5,8-Dihydroindolid-Anionen und der das Stickstoffatom N(2) enthaltende Kristallammoniak sind Bestandteil der Koordinationssphäre des Cäsiumkations Cs(1) (Abb. 5). Die Abstände zwischen dem Cäsiumkation und den Kohlenstoffatomen der aromatischen Ringe liegen

Tab. 3. Ausgewählte Abstände der Koordination der Cäsiumkationen in der Verbindung $CsC_8H_8N \cdot 3NH_3$.

Abstand	l / Å	Abstand	l / Å	Abstand	l / Å
Cs(1)-N(2)	3.238(6)	Cs(2)-C(4)	3.267(3)	Cs(3)-N(10)	3.215(2)
Cs(1)-C(18)	3.309(3)	Cs(2)-C(11)	3.311(3)	Cs(3)-N(4)	3.242(3)
Cs(1)-C(2)	3.315(3)	Cs(2)-C(20)$^{\#9}$	3.341(3)	Cs(3)-N(19)	3.262(2)
Cs(1)-C(3)	3.319(3)	Cs(2)-C(12)	3.348(3)	Cs(3)-N(1)	3.283(2)
Cs(1)-C(21)$^{\#4}$	3.325(3)	Cs(2)-C(9)	3.424(3)	Cs(3)-N(1)$^{\#11}$	3.303(2)
Cs(1)-C(22)	3.333(3)	Cs(2)-N(10)$^{\#6}$	3.374(2)	Cs(3)-N(5)$^{\#11}$	3.385(3)
Cs(1)-C(13)	3.334(3)	Cs(2)-C(3)$^{\#7}$	3.375(3)	Cs(3)-N(5)	3.397(3)
Cs(1)-C(11)	3.340(3)	Cs(2)-C(13)	3.393(3)	Cs(3)-C(11)$^{\#6}$	3.597(3)
Cs(1)-N(10)$^{\#6}$	3.348(2)	Cs(2)-C(18)	3.393(3)	Cs(3)-N(2)$^{\#9}$	3.602(5)
Cs(1)-C(12)	3.350(3)	Cs(2)-C(21)	3.394(3)	Cs(3)-C(2)$^{\#9}$	3.604(3)
Cs(1)-C(4)$^{\#3}$	3.364(3)	Cs(2)-N(19)	3.402(2)	Cs(3)-C(2)$^{\#10}$	3.834(3)
Cs(1)-C(20)	3.374(3)	Cs(2)-N(3)	3.404(6)	Cs(3)-C(26)	3.837(3)

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: $^{\#3}$ $x-1, y, z$; $^{\#4}$ $x, 1+y, z$; $^{\#6}$ $1-x, 1-y, 1-z$; $^{\#7}$ $1+x, y, z$; $^{\#9}$ $x, y-1, z$; $^{\#10}$ $-x, 1-y, -z$; $^{\#11}$ $-x, -y, 1-z$.

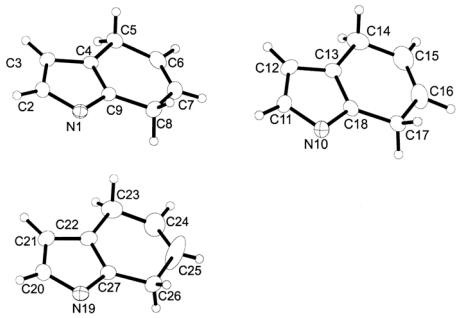

Abb. 4. Darstellung der drei kristallographisch inäquivalenten 5,8-Dihydroindolid-Anionen in $CsC_8H_8N \cdot 3NH_3$. Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

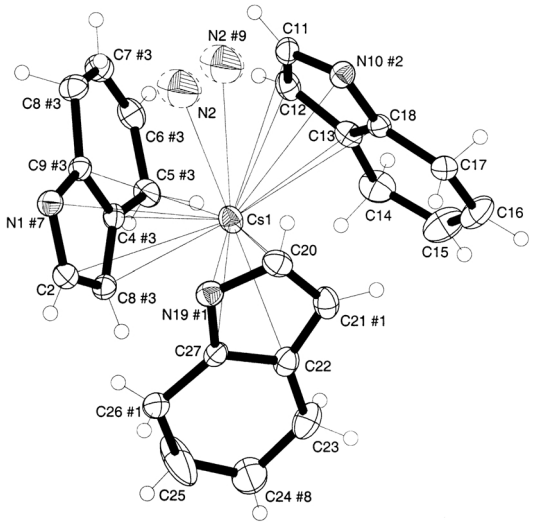

Abb. 5. Koordination des Cs(1)-Kations in $CsC_8H_8N \cdot 3NH_3$. Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: $^{\#1}$ $1-x, 2-y, 1-z$; $^{\#2}$ $-x, 1-y, 1-z$; $^{\#3}$ $x-1, y, z$; $^{\#4}$ $x, 1+y, z$; $^{\#5}$ $-x, 2-y, -z$; $^{\#6}$ $1-x, 1-y, 1-z$.

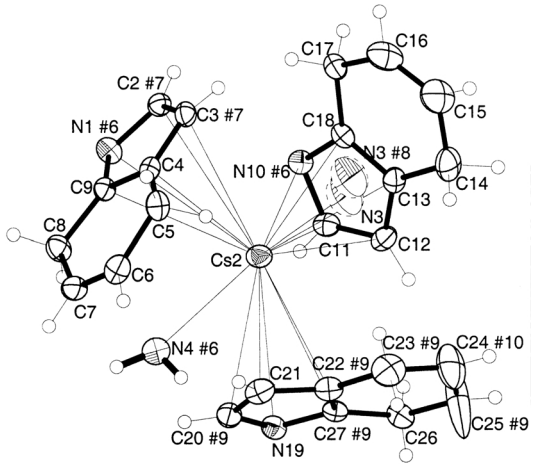

Abb. 6. Koordination des Cs(2)-Kations in $CsC_8H_8N \cdot 3NH_3$. Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: $^{\#6}$ $1-x, 1-y, 1-z$; $^{\#7}$ $1+x, y, z$; $^{\#8}$ $1-x, 1-y, -z$; $^{\#9}$ $x, y-1, z$; $^{\#10}$ $-x, 1-y, -z$.

zwischen 3.309(3) und 3.375(3) Å. Der Abstand zu den Stickstoffatomen des heterozyklischen Ringsystems liegt bei 3.262(2) und 3.402(2) Å. Der zu dem Stickstoffatom N(2) vorhandene Abstand liegt bei 3.238(6) Å, das zugehörige Ammoniakmolekül ist aufgrund der Nähe zu einem Symmetriezentrum fehlgeordnet.

Das Cäsiumkation Cs(2) wird ebenfalls durch die aromatischen Ringsysteme dreier unterschiedlicher Moleküle 5,8-Dihydroindolid koordiniert (Abb. 6). Darüber hinaus befinden sich insgesamt zwei, die Stickstoffatome N(3) und N(4) enthaltende Moleküle Kristallammoniak innerhalb der Koordinationssphäre. Die Abstände zwischen Cäsium und Kohlenstoff betragen 3.266(3) bis 3.404(6) Å, die zu den Stickstoffatomen des Ringsystemes 3.374(1) bis 3.652(4) Å. Der Abstand zu dem Stickstoffatom N(4) des Kristall-

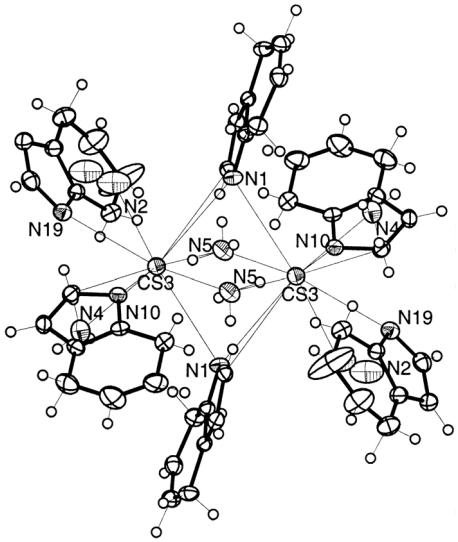

Abb. 7. Koordination des Cs(3)-Kations in $CsC_8H_8N \cdot 3NH_3$. Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: $^{\#9}\, x, y-1, z$; $^{\#11}\, -x, -y, 1-z$; $^{\#12}\, x-1, y-1, z$.

ammoniakes liegt bei 3.425(1) Å. Das Stickstoffatom N(3) des Kristallammoniakes unterliegt ebenfalls einer Lagefehlordnung, der Abstand zur näheren Atomlage beträgt 3.404(1) Å.

Das dritte Cäsiumkation Cs(3) ist jeweils über die Stickstoffatome N(5) von Kristallammoniak mit einem zweiten, symmetrieäquivalenten Cäsiumkation verbunden (Abb. 7). Die Koordination der 5,8-Dihydroindolid Moleküle erfolgt hierbei nicht mehr über die aromatischen Fünfringsysteme. Letztlich wird jedes Cäsiumkation Cs(3) mit den Stickstoffatomen N(10) und N(19), sowie zweimal mit den Stickstoffatom N(1) von insgesamt vier Anionen koordiniert, die Abstände liegen zwischen 3.215(2) und 3.303(2) Å. Darüber hinaus ist eine Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom N(4) eines Moleküls Kristallammoniak in einem Abstand von 3.242(3) Å vorhanden. In einem weiteren Abstand von 3.602(1) Å befindet sich noch ein fehlgeordnetes Stickstoffatom N(2) von Kristallammoniak. Aufgrund des verlängerten Abstandes wird es jedoch nicht mehr der Koordinationssphäre des Cäsiumkations Cs(3) zugerechnet.

Die Cäsiumkationen Cs(3) samt der sie umgebenden Koordinationssphäre sammeln sich innerhalb einer Schicht an. Hingegen führt die η^5-Koordination der Cäsiumkationen Cs(1) und Cs(2) zur Ausbildung einer wabenartigen Struktur in Form einer weiteren Schicht.

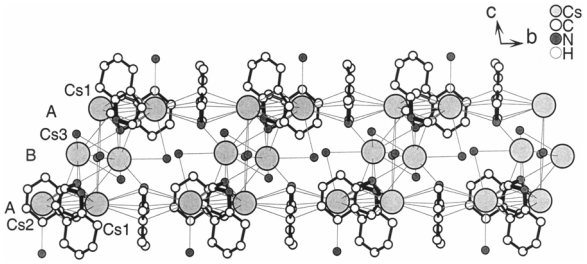

Abb. 8. Schichtartige Struktur in der Verbindung $CsC_8H_8N \cdot 3NH_3$.

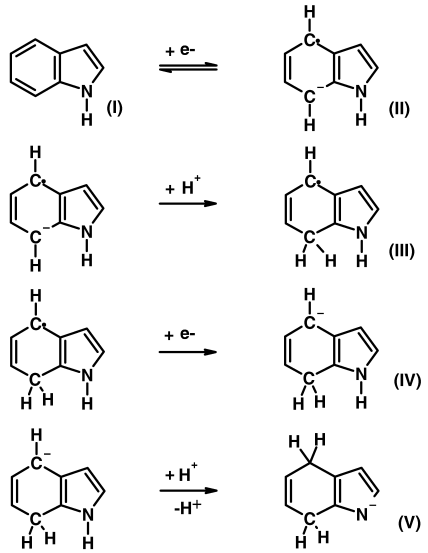

Abb. 9. Angenommener Mechanismus der Birch-Reduktion von Indol zu 5,8-Dihydroindolid.

Die beiden unterschiedlichen Schichttypen sind innerhalb des Kristalls so angeordnet, dass die die Cäsiumkationen Cs(3) enthaltende Schicht von beiden Seiten durch eine aus den Cäsiumkationen Cs(1) sowie Cs(2) aufgebauten Schicht umgeben ist. Die daraus resultierenden großen Schichten werden im Kristall untereinander nur über schwache Wechselwirkungen seitens der verbrückenden, fehlgeordneten Ammoniakmoleküle mit dem Stickstoffatom N(3) zusammengehalten (Abb. 8).

Im Verlauf der Reaktion ist das eingesetzte Indol zu der Verbindung 5,8-Dihydroindolid reduziert worden. Mechanistisch handelt es sich dabei um eine Birch-Reduktion [7] (Abb. 9). Dabei wird das eingesetzte Indol (I) durch ein Elektron zum Radikalanion (II) reduziert. Im Anschluss daran findet eine Protonierung zu einem ungeladenen Radikal (III) statt. Im Gegensatz

Tab. 4. Bindungslängen der kristallographisch inäquivalenten Moleküle 5,8-Dihydroindolid und deren Mittelwerte.

Bindung	l_1 / Å	l_2 /Å	l_3 / Å	Durchschschnitt / Å	Literaturwert von Indol / Å [10]
N(1)-C(2)	1.375(1)	1.364(1)	1.365(0)	1.368(0)	1.400
C(2)-C(3)	1.387(1)	1.381(1)	1.386(0)	1.385(0)	1.401
C(3)-C(4)	1.412(0)	1.415(1)	1.409(1)	1.412(0)	1.402
C(4)-C(5)	1.495(1)	1.498(1)	1.494(1)	1.496(1)	1.393
C(5)-C(6)	1.493(1)	1.480(1)	1.468(0)	1.480(0)	1.402
C(6)-C(7)	1.320(1)	1.324(1)	1.364(0)	1.336(0)	1.399
C(7)-C(8)	1.495(1)	1.502(1)	1.483(1)	1.493(1)	1.397
C(8)-C(9)	1.492(1)	1.496(1)	1.487(0)	1.492(0)	1.403
C(9)-N(1)	1.365(0)	1.371(1)	1.371(1)	1.369(0)	1.402
C(4)-N(9)	1.386(1)	1.377(1)	1.396(0)	1.386(0)	1.399

zu der bekannten Birch-Reduktion, bei der eine protische Aufarbeitung durch das anwesende Methanol erfolgt, wurde hier vollkommen unter Ausschluss von leicht protonisierenden Medien gearbeitet. Da Ammoniak einen pK_s-Wert von 35 aufweist, kann das Proton nur von einem weiteren Molekül Indol mit einem pK_s von 16.97 [9] kommen, das dem Methanol mit einem pK_s von 16 am Nähesten kommt. Durch eine erneute Ein-Elektronen-Übertragung wird das Radikal in die monoanionische Verbindung (IV) überführt. Durch eine erneute Protonierung in 5-Position wird die Reduktion des Sechsringes abgeschlossen. Das N-gebundene Wasserstoffatom kann für ein anderes (Radikal)-Anion als Protonendonor fungieren, wodurch das im Kristall vorliegende 5,8-Dihydroindolid (V) entsteht.

In Tab. 4 befinden sich Daten zu den Bindungslängen der drei kristallographisch inäquivalenten Moleküle 5,8-Dihydroindolid. In der fünften Spalte sind die Durchschnittswerte dieser Bindungslängen gegeben. Diese können mit den in Spalte sechs aufgeführten Bindungslängen von Indol, die der Literatur entnommen wurden [10], verglichen werden. Im Bereich des Fünfringes scheinen sich die Abstände leicht zu kleineren Werten verschoben zu haben. Aufgrund der fehlenden Informationen über die Fehler der Literaturabstände kann jedoch keine Aussage darüber gemacht werden, ob es zu einer signifikanten Änderung der Bindungsabstände gekommen ist. Im Bereich der reduzierten Sechsringe weichen die Bindungsabstände jedoch erheblich von denen des eingesetzten Indols ab. Dies ist durch die Umwandlung des delokalisierten π-Elektronensystems in lokalisierte Doppelbindungen zwischen den Atomen C(4) und C(9), sowie C(6) und C(7), zurückzuführen. Der Abstand zwischen C(6) und C(7) ist auf den Wert einer reinen Doppelbindung mit 1.336(0) Å verkürzt worden. Hingegen haben die Bindungen C(5)-C(6) sowie C(7)-C(8) im Vergleich zu Doppelbindungen deutlich verlängerte Abstände von 1.480(0) und 1.493(1) Å.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter getrocknetem und gereinigtem Argon in Duranglasgefäßen ausgeführt, die über Normschliffe mit der Apparatur zum Einkondensieren von Ammoniak verbunden werden können. Die Glasgeräte wurden vor ihrer Verwendung ausgeheizt. Das Ammoniak wurde über elementarem Natrium getrocknet.

Darstellung

Für die Darstellung von $Cs_2C_{18}H_{14}N_2 \cdot (7/2)\ NH_3$ wurden 1.04 g (7.83 mmol) Cäsium mit 1.01 g (7.83 mmol) Isochinolin vorgelegt und 30 ml Ammoniak einkondensiert. Der Ansatz wurde verschlossen für vier Wochen bei 238 K gelagert.

Die Darstellung von $CsC_8H_8N \cdot 3NH_3$ erfolgte durch Zusammengeben von 0.37 g (2.78 mmol) Cäsium und 0.33 g (2.82 mmol) Indol. Nach dem Aufkondensieren von 30 ml Ammoniak wurde das Reaktionsgefäß für vier Wochen bei 238 K gelagert. Zur Auswahl und Präparation eines Einkristalls fand eine abgeänderte Form der Methode von Kottke und Stalke [11] Verwendung.

Kristallstrukturanalyse

Die Daten wurden mit Hilfe eines STOE-IPDS-Diffraktometers mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å) bei einer Messtemperatur von 123 K aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung direkter Methoden (SHELXS-97), die Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97). Sämtliche Wasserstoffatome wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. Die Wasserstoffatome wurden isotrop, alle anderen Atome anisotrop verfeinert. Die erhaltenen Messdaten wurden durch eine Absorptionskorrektur (DIFABS) angeglichen.

$Cs_2C_{18}H_{14}N_2 \cdot (7/2)\ NH_3$; M = 583.74; ockergelbe transparente prismatische Kristalle; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); a = 9.2436(8), b = 10.4975(9), c = 12.350(1) Å, α = 72.40(1), β = 68.35(1), γ = 77.02(1)°, V = 1053.0(2) Å^3, Z = 2, D_c = 3.166 g/cm^3. Messbereich: 3.3° < 2θ < 52.1°. Gemessene Reflexe: 14976; symmetrieunabhängige Reflexe: 3816 (R_{int} = 0.0579); Parameter: 324. Nach der Verfeine-

rung betrug der wR_2-Wert 0.0630, was einem konventionellen R-Wert von 0.0242 für $I > 2\sigma I$ entspricht. Die Restelektronendichte betrug maximal 0.693 eÅ^{-3}, am tiefsten Punkt -0.962 eÅ^{-3}.

$CsC_8H_8N \cdot 3NH_3$; M = 302.16; farblose transparente längliche Kristalle; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); a = 10.259(1), b = 11.154(1), c = 14.621(1) Å, α = 90.450(1), β = 107.700(1), γ = 115.700(1)°, V = 1417.0(2) Å^3, Z = 2, D_c = 1.911 g/cm^3. Messbereich: 2.05° < 2θ < 25.94°. Gemessene Reflexe: 20085; symmetrieunabhängige Reflexe: 5141 (R_{int} = 0.0420); Parameter: 429. Nach der Verfeinerung betrug der wR_2-Wert 0.0375, was einem konventionellen R-Wert von 0.0174 für $I > 2\sigma I$ entspricht. Die Restelektronendichte betrug maximal 0.495 eÅ^{-3}, am tiefsten Punkt -0.837 eÅ^{-3}.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (oder über die CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC 218476 ($Cs_2C_{18}H_{14}N_2 \cdot (7/2)\ NH_3$) und CCDC 218477 ($CsC_8H_8N{\cdot}3\ NH_3$) angefordert werden.

[1] G. W. Canters, A. A. Klaasen, E. de Boer, J. Phys. Chem. **74**, 3299 (1970).

[2] J. J. Brooks, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7333 (1972).

[3] H. Bock, K. Gharazogloo-Hubmann, C. Näther, Angew. Chem. **108**, 720 (1996).

[4] H. Bock, J. M. Lehn, J. Pauls, S. Holl, V. Krenzel, Angew. Chem. **111**, 1004 (1999).

[5] Doktorarbeit K. Pfisterer, Universität Regensburg (2002).

[6] Diplomarbeit C. Suchentrunk, Universität Regensburg (2002).

[7] A. A. Akhrem, Birch Reduction of aromatic compounds, IFI/Plenum New York (1972).

[8] K. Hensen, R. Mayr-Stein, M. Bolte, Acta Crystallogr. C **55**, 1565 (1999).

[9] R. Katritzky, Comprehensive Heterocylic Chemistry, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford (1984).

[10] P. Roychowdhury, B. S. Basak, Acta Crystallogr. B **31**, 1559 (1975).

[11] T. Kottke, D. Stalke, J. Appl. Crystallogr. **26**, 615 (1993).