



$\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$: Die erste kristalline Verbindung mit dem ungewöhnlichen $\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}^-$ -Anion

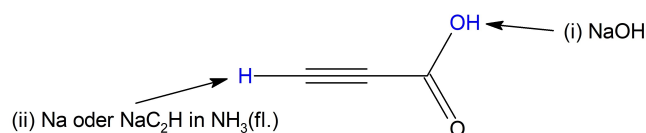
Markus Krüger, Alexandra Lamann-Glees, Sean S. Sebastian, Renée Siegel, Jürgen Senker, Jan Hempelmann, Richard Dronskowski, und Uwe Ruschewitz*

Abstract: Durch die Reaktion von Natrium-Elektrid oder NaC_2H in flüssigem Ammoniak mit dem wasserfreien Natriumsalz der Propargylsäure, $\text{Na}(\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$, konnten kristalline Pulver von $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ erhalten werden. Die Strukturanalyse, basierend auf Synchrotronpulverdiffraktionsdaten, zeigte, dass $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ in einer monoklinen Elementarzelle ($I2/a$, $Z=4$) kristallisiert. Diese weist das ungewöhnliche Y-förmige $\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}^-$ Anion auf, welches bis zu diesem Zeitpunkt nicht in einer kristallinen Verbindung bekannt war. IR-/Raman- sowie Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen, unterstützt durch DFT-basierte *ab initio* Rechnungen, bestätigen diese Ergebnisse. Die Reaktion mit Natrium-Elektrid führte zu einem Produkt mit höherer Kristallinität. Zusätzlich erfolgte jedoch aufgrund von Zersetzung und Polymerisation des $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ die Bildung eines Nebenprodukts. In der Umsetzung mit NaC_2H wurde dieses Nebenprodukt nicht beobachtet, sodass diese Reaktion die mildere Metallierungsroute darstellt. Das Produkt dieser Reaktion weist jedoch eine geringere Kristallinität auf.

Die Koordinationschemie von Metallcarboxylaten ist sehr gut etabliert und erhielt in den letzten Jahren aufgrund der Entwicklung von porösen, anorganisch-organischen Hybridmaterialien, basierend auf verschiedenen Carboxylat-Ligan-

den, eine enorme Aufmerksamkeit.^[1] Acetylide mit ioni-schen $\text{A}^+\cdots\text{C}\equiv\text{C}^-$ Bindungen sind ebenfalls wohlbe-kannt mit vielen in der Literatur beschriebenen Beispielen.^[2] Eine Kombination der beiden Koordinations-Modi in einer einzi-gen Verbindung ist allerdings sehr selten.^[3–6] In $\text{AgC}\equiv\text{CtBu}\times 3\text{AgCF}_3\text{CO}_2\times\text{H}_2\text{O}$ sind diese beiden Koordina-tions-Modi durch den Einsatz von zwei verschiedenen Liganden, nämlich $\text{C}\equiv\text{CtBu}$ und CF_3COO^- , realisiert. Nach unserem besten Wissen wurden bislang keine Beispiele beschrieben, in denen diese beiden Koordinations-Modi innerhalb eines Liganden realisiert wurden. Die zweifach deprotonierte Form der Propargylsäure erscheint ein viel-versprechender und strukturell einfacher Ligand zu sein, um solch einen Ansatz zu verfolgen. Tatsächlich wurde das $\text{C}_3\text{O}_2^{2-}$ Anion bereits als Intermediat in organischen Synthe-sen eingesetzt.^[7,8] Die Herstellung erfolgte für gewöhnlich *in situ* durch die Reaktion von Propargylsäure mit *n*-Butyllithi-um oder Lithiumdiisopropylamid. Das Anion wurde jedoch nie isoliert und genauer charakterisiert. Unsere Strategie zur Gewinnung einer kristallinen Verbindung mit diesem schwer fassbaren Anion war, von wasserfreien Salzen der Propa-rgylsäure auszugehen. Diese sollten in einem zweiten Schritt mit Natrium-Elektrid oder NaC_2H umgesetzt werden. Bei-des sind bekannte Wege zum Austausch von terminalen Alkin-Protonen gegen Natrium. Dieser Synthese-Ansatz ist in Schema 1 skizziert. Das (bekannte) Natriumsalz der Propargylsäure erwies sich als ein ideales Startmaterial, da dessen wasserfreie Form einfach durch die Reaktion von Propargylsäure mit NaOH in Methanol erhalten werden kann.^[9] Im Folgenden werden wir die Details zu diesen Reaktionen als auch zur strukturellen und spektroskopi-schen Charakterisierung von $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ vorstellen.

Wie in der Einleitung geschildert, wurde ein wasserfreies Salz der Propargylsäure (HC_2COOH) als Startmaterial für unseren Ansatz benötigt. Eine Literaturrecherche^[10] ergab lediglich zwei mögliche Kandidaten: $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{H})$ ^[9] und $\text{Sc}(\text{OOCCH}_2\text{H})_3$.^[11] Es ist überraschend, dass für die anderen Alkalimetalle (Li, K–Cs) keine Propargylate weder in wass-erfreier Form noch als Hydrat veröffentlicht wurden. Ent-



Schema 1. Skizze der Reaktion von Propargylsäure mit (i) NaOH und (ii) Natrium oder NaC_2H in $\text{NH}_3(\text{fl.})$.

[*] Dr. M. Krüger, Dr. A. Lamann-Glees, S. S. Sebastian, U. Ruschewitz
Department für Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 6, D-50939 Köln (Deutschland)
E-mail: uwe.ruschewitz@uni-koeln.de

Dr. R. Siegel, Prof. Dr. J. Senker
Anorganische Chemie III und nordbayerisches NMR-Zentrum
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, D-95447 Bayreuth (Deutschland)

Dr. J. Hempelmann, Prof. Dr. R. Dronskowski
Institut für Anorganische Chemie
RWTH Aachen
D-52056 Aachen (Deutschland)

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

sprechend wählten wir $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{H})$ als Startmaterial, welches nach den in der Literatur beschriebenen Vorschriften synthetisiert wurde.^[9] Details zur Synthese und Charakterisierung von $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{H})$ sind in den *Hintergrundinformationen* gegeben. Da $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{H})$ lichtempfindlich ist (Abbildung S2, SI),^[9] wurde es vor der weiteren Umsetzung unter Lichtausschluss (Gefäß umwickelt mit Aluminium-Folie) in einer Handschuhbox gelagert.

In ersten Experimenten setzten wir $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{H})$ mit elementarem Natrium um, welches in flüssigem Ammoniak gelöst wurde und somit ein Elektrid mit solvatisierten Elektronen bildete.^[12] Ein farbloser Niederschlag verblieb nach dem Verdampfen des Ammoniaks. Das resultierende Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigte die Bildung einer neuen Verbindung, welche eine zufriedenstellende Kristallinität zeigte. Mit Hilfe eines Pulverdiffraktogramms dieses Materials, aufgenommen mit Synchrotronstrahlung am

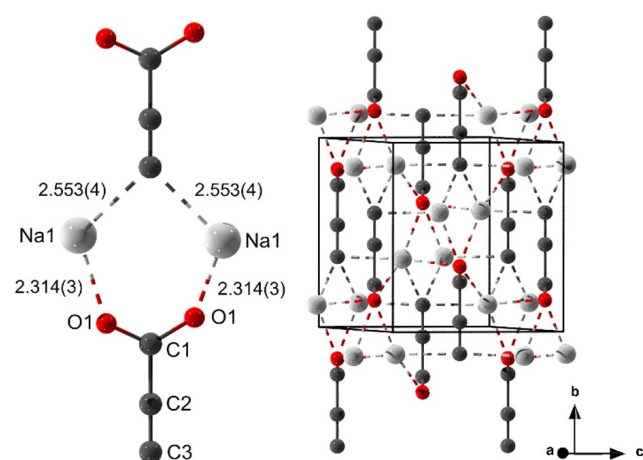


Abbildung 1. Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ ($I2/a$, $Z=4$): Abbildung eines Sechsrings mit zwei Na^+ -Kationen und zwei $\text{C}_3\text{O}_2^{2-}$ -Anionen (links) und Blick auf die erweiterte Elementarzelle (rechts); Na, O und C sind als hellgraue, rote und dunkelgraue Kugeln dargestellt.

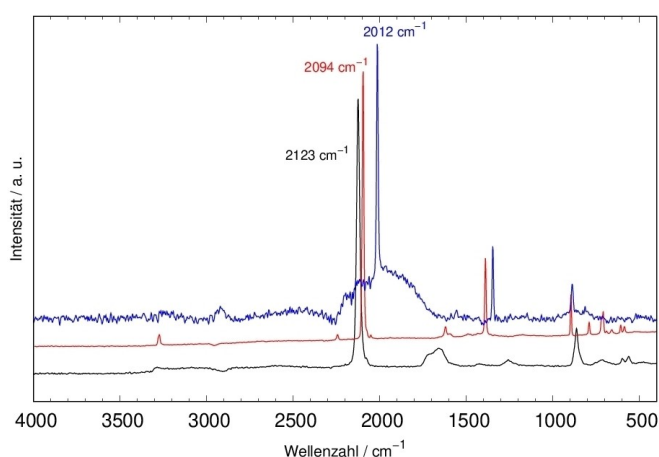


Abbildung 2. Raman-Spektren von Propargylsäure ($\text{HC}_3\text{O}_2\text{H}$, schwarze Kurve), $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{H})$ (rote Kurve) und $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ (blaue Kurve). Der Untergrund wurde zur besseren Darstellung teilweise subtrahiert.

DELTA Synchrotron (Dortmund/Deutschland, Beamline BL9), wurde die Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ gelöst und verfeinert (Abbildung 1 und S3, SI). Raman-spektroskopische Untersuchungen (Abbildung 2) bestätigten die Bildung von $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ mit dem in einem kristallinen Material noch nicht nachgewiesenen $\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}^-$ -Anion. Jedoch zeigte eine genaue Überprüfung der Röntgenpulverdiffraktionsdaten einen breiten, zusätzlichen Reflex bei $2\theta \approx 8,7^\circ$ ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ Strahlung, vgl. Abbildung S4, SI), welcher auf einen größeren Anteil einer unbekannten Verunreinigung hindeutete. Dies erklärte auch die zusätzlichen Signale in den ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren, die im Folgenden diskutiert werden (Abbildung S6, SI). Es wurde angenommen, dass die drastischen Reaktionsbedingungen unter Verwendung des Natrium-Elektrids für die zweite Metallierung (Schema 1) zu einer teilweisen Zersetzung des empfindlichen $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ führten. Um dies zu verhindern, wurde in einem zweiten Ansatz $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{H})$ mit NaC_2H in flüssigem Ammoniak umgesetzt (siehe Experimentaltel, Hintergrundinformationen). Dieser Ansatz erwies sich als eine sanftere Metallierungsrouten, da nach dieser Reaktion keine Zersetzungsprodukte beobachtet werden konnten (Abbildung S4, SI). Die Kristallinität des resultierenden Produkts ist jedoch signifikant geringer als die des nach der Reaktion mit Natrium-Elektrid erhaltenen Produkts. Die ^{13}C -MAS-NMR-Spektren zeigen nun aber nur die drei erwarteten Signale (Abbildung 3).

$\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$ (Nr. 15) mit $Z=4$. Die kristallographischen Daten und Details der Strukturlösung und -verfeinerung sind in den Hintergrundinformationen gegeben (Tabelle S1, SI), ebenso sind dort die Atomlageparameter (Tabelle S2, SI) und die finale Rietveld-Anpassung (Abbildung S3, SI) gezeigt. Na^+ -Kationen und Sauerstoffatome besetzen Lagen mit dem Wyckoff-Symbol $8f$, wohingegen alle Kohlenstoffatome auf $4e$ Positionen lokalisiert sind. Das $\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}^-$ -Anion zeigt die erwartete Y-förmige Struktur, welche in Abbildung 1 (links) dargestellt ist. Eine freie Verfeinerung resultierte in den folgenden Abständen: $d(\text{C}\equiv\text{C})=1,226(8) \text{ \AA}$, $d(\text{C}-\text{C})=1,539(6) \text{ \AA}$ und $d(\text{C}-\text{O})=1,283(3) \text{ \AA}$. Diese Abstände

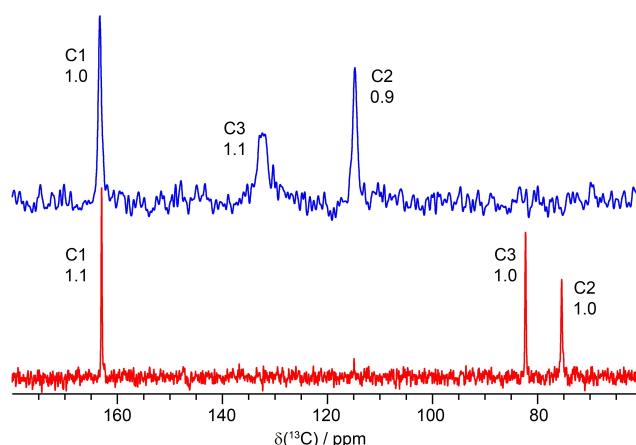


Abbildung 3. ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren von $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ (oben) und $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{H})$ (unten) mit ihren Zuordnungen und relativen Integralen.

de sind etwas größer als in Na(OOCC₂H) (vgl. Tabelle 1). Es muss jedoch festgehalten werden, dass letztere aus Röntgeneinkristalldaten gewonnen wurden,^[9] wohingegen die Kristallstruktur von Na₂C₃O₂ aus Pulverdiffraktionsdaten verfeinert wurde. Die Winkel innerhalb des Anions liegen ebenfalls im erwarteten Bereich: C1–C2–C3 = 180° (aus Symmetriegründen), O1–C1–O1 = 124,4(7)° und O1–C1–C2 = 117,8(3)°. Die kristallographischen Daten von Na₂C₃O₂ wurden in der gemeinsamen Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe hinterlegt. Diese Daten werden, unter Zitation der Hinterlegungsnummer 2063341, gebührenfrei zur Verfügung gestellt unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

Eine bemerkenswerte Besonderheit der Kristallstruktur von Na₂C₃O₂ ist, dass das Anion sowohl mit seiner Carboxylat-Gruppe als auch mit seinem negativ geladenen Acetylid-Rest an das Na⁺-Kation koordiniert. Auf diese Weise entsteht ein Na⁺⋯C3⋯Na⁺⋯O1–C1–O1-Sechsring, welcher in Abbildung 1 (links) gezeigt ist. Die Na⁺⋯O- und Na⁺⋯C-Abstände stimmen sehr gut mit den vergleichbaren Abständen in Na₂C₂^[13] und Na(OOCC₂H)^[9] (Tabelle 1) überein. In Abbildung 1 (rechts) ist die erweiterte Elementarzelle von Na₂C₃O₂ gezeigt. Unter Berücksichtigung aller Na⁺⋯C- und Na⁺⋯O-Kontakte bis 2,71 Å (Abbildung 1, rechts), ergibt sich ein Koordinationspolymer mit einer 3D-Verknüpfung (Abbildung S8, SI). Jedes Na⁺-Kation koordiniert an drei Sauerstoff- und zwei Kohlenstoffatome (Abbildung S9, SI), wohingegen jedes Anion an zehn Na⁺-Kationen (sechs Na⁺⋯O-Kontakte und vier Na⁺⋯C-Kontakte über C3) koordiniert. Eine detailliertere Analyse der Na₂C₃O₂-Struktur unter Verwendung von ToposPro^[14] ergab eine 3D Netzwerkstruktur mit einer 5,10T3-Topologie, was einem 2-nodalen 5,10-verbundenem Netz entspricht (Punktsymbol: {4²⁸.6¹⁷}[4⁹.6₂]).

Um die Bildung des ungewöhnlichen [–]C≡C–COO[–]-Anions weiter zu bestätigen, wurden Raman-Spektren von freier Propargylsäure, Na(OOCC₂H) und Na₂C₃O₂ aufgenommen. Diese sind in Abbildung 2 gezeigt. Raman-Spektroskopie ist eine sehr hilfreiche Methode zur Analyse und Charakterisierung von Acetyliden, da die symmetrische Streckschwingung der C≡C-Dreifachbindung ein empfindli-

cher Sensor für subtile Änderungen in ihrer Koordinationsumgebung ist.^[12] Die Spektren in Abbildung 2 ermöglichen zwei klare Aussagen. Das Signal der C–H-Streckschwingung des Acetylid-Rests ist lediglich für die Propargylsäure (~3285 cm^{–1}) und für Na(OOCC₂H) (~3273 cm^{–1}) sichtbar, jedoch nicht für Na₂C₃O₂, wodurch die vollständige Deprotonierung dieser Verbindung bestätigt wird. Das Ausbleiben des Signals der C–H-Schwingung ist ebenfalls im Vergleich der IR-Spektren von Na(OOCC₂H) und Na₂C₃O₂ (Abbildung S5, SI) erkennbar. Zum Vergleich, in A¹C₂H mit A¹=Na–Cs wird diese Bande $\tilde{\nu}(\text{C–H})$ im Bereich von 3212 bis 3232 cm^{–1} gefunden.^[15] Es ist etwas überraschend, dass die O–H-Schwingung der Propargylsäure, welche zwischen 2500–3000 cm^{–1} erwartet würde, nicht beobachtet wird. Die stärksten Signale in allen drei Raman-Spektren bei 2123 cm^{–1} (Propargylsäure), 2094 cm^{–1} (Na(OOCC₂H)) und 2012 cm^{–1} (Na₂C₃O₂) können den C≡C-Streckschwingungen zugeordnet werden. Dies ist der erwartete Trend für eine zunehmende Metallierung in der Umgebung der C≡C-Dreifachbindung, zum Vergleich: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ = 1974 cm^{–1} für C₂H₂,^[16] 1871 cm^{–1} für NaC₂H,^[13] und 1845 cm^{–1} für Na₂C₂.^[13] Um diese Zuordnungen weiter zu bestätigen, wurden IR-Spektren simuliert und Raman-Frequenzen auf Basis der gegebenen Kristallstrukturen, welche mit DFT strukturell optimiert wurden, berechnet (Abbildungen S10 und S11, SI). Die berechneten Wellenzahlen für $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ sind 2114 cm^{–1} für Na(OOCC₂H) und 2037 cm^{–1} für Na₂C₃O₂. Die berechneten Werte fallen etwas höher als die experimentell bestimmten aus, jedoch ist der Trend, dass sich $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ mit zunehmender Metallierung zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt, sehr ähnlich. Zusammenfassend bestätigen die experimentellen und berechneten IR-/Raman-spektroskopischen Daten eindeutig die erfolgreiche Synthese des ungewöhnlichen [–]C≡C–COO[–]-Anions.

Analysen der chemischen Bindung von Na(OOCC₂H) und Na₂C₃O₂ (Abbildung S12, SI) unterstützen ebenfalls die Bildung des Anions. Ein integrierter Kristallorbitalbindungsindex (ICOBI) von ≈2,7 für beide Strukturen ist ein klarer Hinweis auf eine Dreifachbindung. Die korrespondierenden Löwdin-Ladungen zeigen, dass die negative Ladung überwiegend am terminalen Kohlenstoffatom konzentriert ist. Insgesamt ist die Bindungsanalyse in guter Übereinstimmung mit den vorherigen Ergebnissen und beschreibt exakt das erwartete Bindungsverhalten für das [–]C≡C–COO[–]-Anion.

Als finaler Beweis für die Existenz des ungewöhnlichen [–]C≡C–COO[–]-Anions führten wir ¹³C-MAS-NMR-spektroskopische Experimente durch. In ersten Experimenten mit einer über Natrium-Elektrod in flüssigem Ammoniak hergestellten Probe erhielten wir ein Spektrum, welches eine überraschend große Anzahl an Signalen zeigte (Abbildung S6, unten, SI), da lediglich drei Signale für drei unterschiedliche Kohlenstoffatome erwartet wurden. Wie bereits zuvor erwähnt, weist ein breiter Reflex im Röntgenpulverdiffraktogramm bei 2θ ≈ 8,7° (Cu_{Kα1} Strahlung, vgl. Abbildung S4, SI) auf die Existenz einer unbekannten Verunreinigung hin. Durch die Umsetzung von Na(OOCC₂H) mit NaC₂H konnte ein Produkt mit einer geringeren Kristallinität erhalten werden. Der Reflex der unbekannten Verun-

Tabelle 1: Ausgewählte interatomare Abstände (Å) in Na₂C₂,^[13] Na(OOCC₂H),^[9] und Na₂C₃O₂.^[diese Arbeit]

	Na ₂ C ₂	Na(OOCC ₂ H)	Na ₂ C ₃ O ₂
C≡C	1,204(8)	1,170(3)	1,226(8)
C [–] ≡C–COO [–] C	–	1,475(3)	1,539(6)
C–O	–	1,235(3) 1,256(3)	1,283(3), 2x
Na ⁺ ⋯C	2,617(4), 2x 2,681(4), 2x 2,798(4), 2x	Keine Abstände < 3 Å	2,553(4) 2,701(2) 2,957(2) 2,988(3)
Na ⁺ ⋯O	–	2,368(2) 2,384(2) 2,402(2) 2,405(2) 2,494(2)	2,314(3) 2,422(3) 2,465(3)

reinigung war jedoch nicht mehr zu beobachten (Abbildung S4, SI). In Übereinstimmung mit den drei kristallographisch unabhängigen Kohlenstoff-Atomen zeigte das ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum nun die drei erwarteten Resonanzen (Abbildung 3, oben) bei 163,3, 132,3 und 114,7 ppm. Diese sind im Vergleich zu den Signalen des Edukts $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{H})$ (Abbildung 3, unten) bei 163,0, 82,3 und 75,4 ppm signifikant verschoben, was die Deprotonierung des Anions bestätigt. In beiden Fällen sind die relativen, integrierten Intensitäten von allen Resonanzen nahezu identisch, was mit den gleichen Multiplizitäten der Kohlenstoff-Lagen in der Kristallstruktur übereinstimmt.

^{23}Na NMR-Spektren (Abbildung S7) unterstützen ebenfalls die Strukturlösung für $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$. Diese weisen eine Resonanz mit dem durch die quadrupolare Verbreiterung zweiter Ordnung bedingten, typischen Profil auf. Die quadrupolaren Kopplungen liegen in der Größenordnung von 1,5 MHz, was typisch für eine asymmetrische, fünffache Koordination ist. Das Profil des ^{23}Na NMR-Spektrums lässt eine Verteilung des dazugehörigen EFG-Tensors erkennen, was auf eine fehlgeordnete Umgebung um das Natriumion hindeutet. Die breite Verteilung der Resonanzen, in der keine Resonanzen mit Signalbreiten kleiner als die berechneten auftreten, weist auf eine statistische Fehlordnung hin. Dies wird durch Röntgenpulverdiffraktionsdaten, aufgenommen bei 100 K (Stoe Stadi P, $\text{MoK}_{\alpha 1}$ Strahlung), bestätigt, da keine zusätzlichen Reflexe oder eine signifikante Verringerung der Reflexbreiten beobachtet werden konnten. Lediglich die erwartete Kontraktion der Elementarzelle von $V = 382,0(1) \text{ \AA}^3$ (295 K) auf $377,0(2) \text{ \AA}^3$ (100 K) wurde festgestellt. Die ebenfalls auftretende Verbreiterung der ^{13}C -NMR-Resonanz des Kohlenstoffatoms C3 unterstützt die Annahme, dass diese Fehlordnung durch kleine Veränderungen der Natrium-Lage, welche entweder den Kontakt zu den Sauerstoff- oder den Kohlenstoff-Atomen favorisiert, begründet ist.

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Resonanzen wurde durch *ab initio* Berechnungen auf DFT-Niveau (Tabelle S3, SI) unterstützt. Das Signal mit der höchsten chemischen Verschiebung gehört zum Kohlenstoffatom der Carboxylatgruppe, welches wie erwartet nicht stark durch die zweite Metallierung beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu zeigen die Kohlenstoffatome des acetylischen Rests eine starke Tieffeld-Verschiebung nach der zweiten Metallierung. Die Kohlenstoffatome C2 und C3 der Anionen zeigen Resonanzen bei 114,7 und 132,3 ppm für $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ und 75,4 und 82,3 ppm für $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{H})$. In Na_2C_2 mit zwei benachbarten Natriumatomen ist die Abschirmung sogar noch größer, was zu einer chemischen Verschiebung von 172 ppm führt.^[13]

Die drei charakteristischen ^{13}C -NMR-Resonanzen von $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ sind ebenfalls im ^{13}C -MAS-Spektrum der mit Natrium-Elektrod synthetisierten Probe zu erkennen (Abbildung S6, unten, SI). Somit stammen die zusätzlichen Signale bei 180,4, 40,5, 31,9, 28,7 und 11,3 ppm von einer derzeit noch unbekannten Verunreinigung. Nicht umgewandeltes $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{H})$ kann ausgeschlossen werden, aber die Signale mit sehr niedrigen Verschiebungen (11,3–40,5 ppm) deuten auf eine mögliche Decarboxylierung und die Bildung eines alkanartigen Polymers hin.

Zusammenfassend waren wir in der Lage, $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ durch die zweifache Metallierung von Propargylsäure zu synthetisieren und zu charakterisieren. Das kristalline Produkt enthält das in isolierter Form noch nicht beschriebene $^-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}^-$ -Anion. Die Kristallstruktur wurde aus Synchrotronpulverdiffraktionsdaten gelöst und verfeinert, und die Existenz des Anions wurde zusätzlich durch IR-/Raman- und $^{13}\text{C}/^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR-Spektren, unterstützt jeweils durch DFT-Rechnungen, belegt. Das Produkt ist sehr empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und mechanischem Druck, sodass sich weitere Untersuchungen (DTA/TG, CHNS Analyse) als schwierig erwiesen. Ein interessantes Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass die Metallierung mit Natrium-Elektrod zu einer teilweisen Zersetzung des Produkts führte, wohingegen sich die Metallierung mit NaC_2H in flüssigem Ammoniak als eine mildere Metallierungsroute erwies. Reaktionen von $\text{Na}(\text{OOCCH}_2\text{H})$ mit Lithium-Elektrod ergaben Produkte mit einer sehr geringen Kristallinität. Da die stärksten Reflexe sehr ähnlich zu denen von $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ waren und da das Signal der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung identisch zu der des $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ (2012 cm^{-1}) war, muss angenommen werden, dass ein Kationenaustausch während der Reaktion in flüssigem Ammoniak stattgefunden hat und somit ebenfalls $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_2$ gebildet wurde. Umsetzungen mit Kalium-Elektrod ergaben Produkte mit einer so hohen Stoßempfindlichkeit, dass eine sichere Handhabung dieser Materialien nicht mehr möglich war.

Danksagung

Die Autoren danken Lisa Körtgen für ihre Hilfe mit ToposPro, Dr. Hannelore Konnerth für die Aufnahme der IR-Spektren unter inerten Bedingungen, Prof. Dr. Angela Möller und Peter Kliesen für die Durchführung der Raman-spektroskopischen Untersuchungen, Dr. Christian Sternermann für seine Unterstützung bei der Erfassung von Synchrotronpulverdaten und DELTA für die Bereitstellung der Synchrotronstrahlung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Acetylide · Carboxylate · janusköpfig · Natrium · Synchrotronpulverdiffraktion

-
- [1] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466–1496.
- [2] U. Ruschewitz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 115–136.
- [3] Q.-M. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2001**, 807–808.
- [4] Q.-M. Wang, G.-C. Guo, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 235–242.
- [5] T. Hu, T. C. W. Mak, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4957–4967.
- [6] L. Zhao, C.-Q. Wan, J. Han, X.-D. Chen, T. C. W. Mak, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10437–10444.
- [7] R. M. Carlson, A. R. Oyler, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 2615–2618.
- [8] R. M. Carlson, A. R. Oyler, J. R. Peterson, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1610–1616.
- [9] J. D. Jaufmann, C. B. Case, R. B. Sandor, B. M. Foxman, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 99–104.
- [10] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 171–179.
- [11] J. S. Brodtkin, B. M. Foxman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1073–1075.
- [12] M. C. R. Symons, *Chem. Soc. Rev.* **1976**, *5*, 337–358.
- [13] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1440–1446.
- [14] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576–3586.
- [15] U. Ruschewitz, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1041–1046.
- [16] R. Nast, J. Gremm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *325*, 62–66.
- Manuskript erhalten: 12. Februar 2024
Akzeptierte Fassung online: 22. März 2024
Endgültige Fassung online: 15. April 2024
-