

Iminokohlenstoff-Dianionen der C₄-Reihe mit Cyaniminofunktionen

Klaus Köhler^a, Werner Massa^b, Guido Offermann^a, Gunther Seitz^{*a} und Rudianto Sutrisno^a

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg^a,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn, und

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 4. Mai 1984

Geeignete aktivierte Quadratsäurederivate lassen sich mit dem Anion des Cyanamids zu neuen Iminokohlenstoff-Dianionen der C₄-Reihe **8 – 11** umsetzen, in denen die Sauerstofffunktionen des Quadratats sukzessive durch ein, zwei, drei oder vier Cyaniminogruppen ersetzt sind. Daneben wird die Darstellung gemischt substituierter Iminokohlenstoff-Monoanionen wie **12**, **13**, **25** und **26** beschrieben. Spektroskopische Daten werden diskutiert, ¹³C-NMR-Daten mit denen anderer Pseudooxokohlenstoffe der C₃- und C₄-Serie verglichen. Die Konstitution des ersten isolierbaren C₄-Iminokohlenstoffs **11'** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt, die bestätigt, daß **11'** analog dem Quadratat und den anderen Pseudooxokohlenstoffen der C₄-Reihe ein delokalisiertes Bindungssystem besitzt.

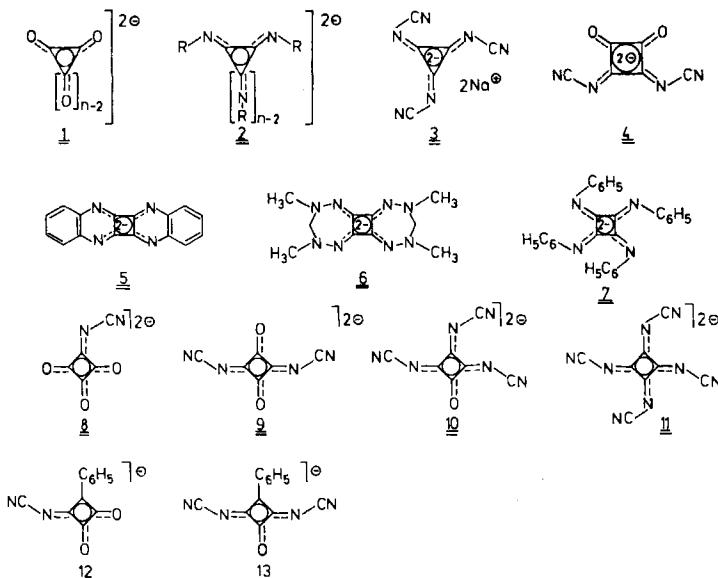
Iminocarbon Dianions of the C₄-Series with Cyanoimino Groups

Suitable activated squaric acid derivatives react with the anion of cyanamide to yield novel imino-carbon dianions of the C₄-series **8 – 11**, in which the oxygens of the squarate dianion are successively replaced by one, two, three, or four cyanoimino groups. Besides the synthesis of mixed substituted imino-carbon monoanions such as **12**, **13**, **25**, and **26** is described. Spectroscopic data are discussed, ¹³C NMR data are compared with those of other pseudooxocarbons of the C₃- and C₄-series. The structure of the first isolable C₄-imino-carbon **11'** is proved by X-ray diffraction, which confirmed **11'** to be a delocalized bond system just like the squarate dianion or the other pseudooxocarbons of the C₄-series.

Als Iminokohlenstoffe¹⁾ bezeichnet man eine neue Klasse nichtbenzoider, aromatischer Pseudooxokohlenstoff-Dianionen, die sich von den Oxokohlenstoffen^{2,3)} dadurch herleiten, daß die Sauerstoffe partiell oder ganz durch Substituenten N – R ersetzt sind. Analog den Oxokohlenstoffen mit der allgemeinen Formel C_nO^{2–} (**1**) lassen sich die Iminokohlenstoffe durch die Formel C_n(NR)^{2–} (**2**) charakterisieren, wobei R z. B. ein Alkyl- oder Arylrest, aber auch eine Cyan- oder Alkoxy carbonylgruppe sein kann.

Im Gegensatz zur C₃-Reihe der Iminokohlenstoffe, in der mit dem Tris(cyanimino)deltat **3⁴⁾** bisher lediglich *ein* Vertreter synthetisiert und gut charakterisiert werden konnte, sind in der C₄-Reihe neben dem gemischten Oxoiminokohlenstoff **4⁵⁾** mehrere Vertreter bekannt geworden, die Dianionen **5^{6,1)}**, **6⁷⁾** und **7⁸⁾**. Allen drei ist gemeinsam, daß sie aus den entsprechenden Tetra-aza[4]radialenen durch reversible, zweistufige elektrochemische Reduktion in Lösung nachweis-

bar sind⁹⁾, bisher aber nicht in Substanz gewonnen werden konnten. Eine zur Isolierung ausreichende Stabilität von C₄-Iminokohlenstoffen sollte aber ebenso wie in der C₃-Reihe verifizierbar sein, wenn starke Elektronenakzeptor-Gruppen die Imin-N-Atome besonders elektronegativ polarisieren.



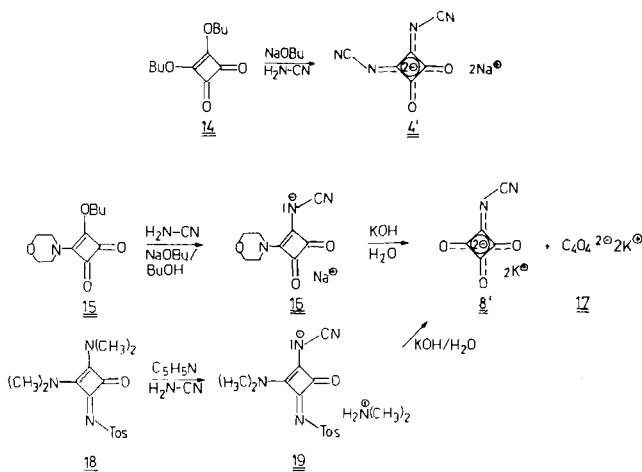
Wir beschreiben hier Synthese und spektroskopische Charakterisierung der vollständigen Palette dieser Anionen der C₄-Serie **4** und **8 – 11**, in denen die Sauerstoff-Funktionen des Quadratats C₄O₄²⁻ partiell oder ganz durch die Cyaniminofunktion ersetzt sind und die sich in der Zahl, bei **4** und **9** in der Position der Cyaniminogruppen unterscheiden, sowie die phenylsubstituierten Monoanionen **12** und **13**.

A. Synthese

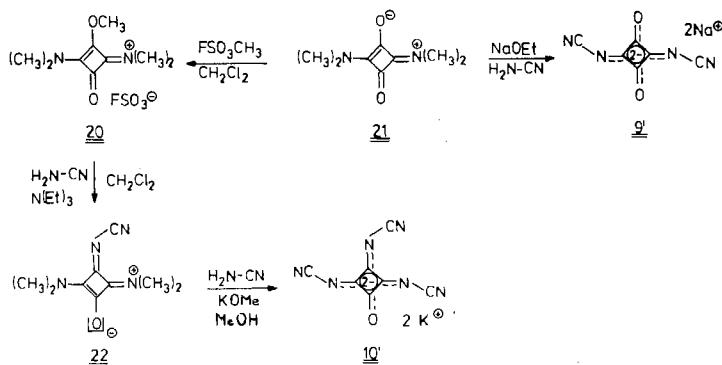
Nach unseren Erfahrungen mit Synthesen von C₃- und C₄-Pseudooxokohlenstoff-Dianionen mit Dicyanamylefunktionen^{10, 11)} gelingen Austauschreaktionen an der elektronenarmen C=C-Doppelbindung des funktionell variierbaren Cyclopropenon- oder Cyclobutendion-Systems immer dann besonders leicht, wenn geeignete nucleofuge Gruppen am Vinylkohlenstoff vorhanden sind. Unter Anwendung dieses Reaktionsprinzips konnten *Sprenger* und *Ziegenbein*⁵⁾ schon 1968 Quadratsäure-dibutylester (**14**) mit Natrium-cyanamid erfolgreich zum ersten Oxoimino-kohlenstoff **4** umsetzen.

Die Substitution nur *einer* Sauerstofffunktion im Quadratat **1** (n = 4) durch die Cyaniminogruppe gelingt auf zwei Wegen. Die Umsetzung des Quadratsäure-esteramids **15** mit Natrium-cyanamid führt unter Verdrängung der Butoxygruppe zum isolierbaren Salz **16**, dessen alkalische Hydrolyse das gewünschte Dianion **8** als Kaliumsalz **8'** liefert, verunreinigt mit etwas Quadratat **17**, das aber säulenchromatographisch abtrennbar ist. Der zweite Weg benutzt das Monotosylamidin **18** als Edukt, das, mit Cyanamid/Pyridin umgesetzt, unter Verdrängung *einer* Dimethylaminofunktion zum Salz **19**

führt, aus dem Kaliumhydroxid-Lösung die „richtigen“ Substituenten verdrängt unter Bildung des Kaliumsalzes **8'**.

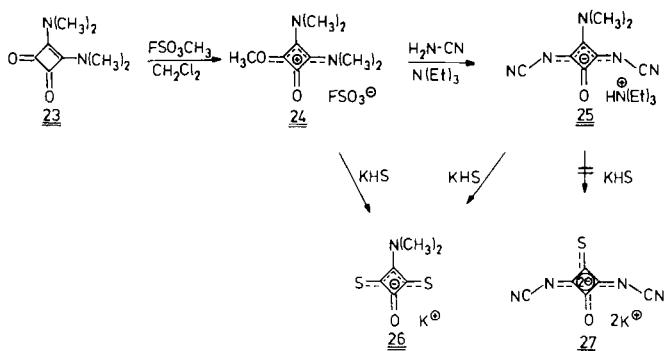


Zur Synthese des Oxoiminokohlenstoffs **9** mit den Cyaniminogruppen in 1,3-Position benutzten wir in Anlehnung an die Darstellung des entsprechenden Thioxokohlenstoffs¹²⁾ das Quadraim **21** als Edukt, dessen Dimethylaminogruppen durch Natrium-cyanamid, frisch generiert durch Zugabe von Natriummethyletat zur alkoholischen Lösung des Cyanamids, glatt verdrängt werden können. Man gewinnt das hochsymmetrische Dianion als Dinatriumsalz **9'** in sehr guten Ausbeuten.

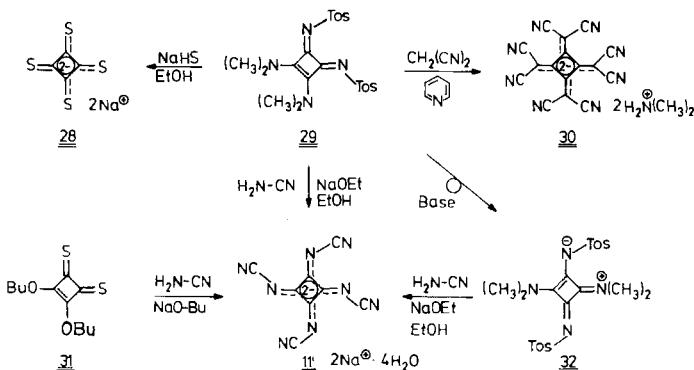


Das Quadraim **21** dient auch zur Gewinnung des dreifach substituierten Iminokohlenstoff-Dianions **10**. Dazu wird **21** primär mit Fluorsulfonsäure-methylester zum Vinamidiniumsalz **20**¹³⁾ umgesetzt, dessen vinyloge Esterfunktion durch Cyanamid in Gegenwart von Triethylamin zum Betain **22** substituiert wird. Wie beim Quadraim **21** gelingt auch bei **22** in stark alkalischer Medium mit überschüssigem Cyanamid zweifacher Aminaustausch unter Bildung des gewünschten, resonanzstabilisierten Dianions

als Dikaliumsalz **10'**. Eine ähnliche Reaktionsfolge mit Quadratsäure-1,2-bis(dimethylamid) (**23**) als Edukt führt nicht zum gleichen Reaktionsprodukt. Mit Fluorsulfon-säure-methylester erfolgt Alkylierung an einem Vinamidsauerstoff zum stark hydrolyseempfindlichen Salz **24**¹³⁾, das von Cyanamid in Gegenwart von Triethylamin in 1,3-Position angegriffen wird und in guter Ausbeute das Triethylammoniumsalz **25** liefert. Die nucleophile Verdrängung der in **25** noch verbliebenen Dimethylamino-gruppe gelingt weder mit Hydroxid-Ionen noch mit überschüssigem Cyanamid/Natriummethylat¹⁴⁾. Mit frisch bereitetem Kaliumhydrogensulfid in Ethanol entsteht in sehr guten Ausbeuten ein orangefarbenes Reaktionsprodukt, bei dem es sich aber nicht um das Kaliumsalz des gemischt substituierten Pseudooxokohlenstoff-Dianions **27** handelt, sondern um das des Monoanions **26**, das schon auf anderem Wege, nämlich durch Sulphydrolyse von **24** dargestellt werden konnte¹⁵⁾.



Bei der Synthese des Iminokohlenstoff-Dianions **11** mit vier Cyanimino-funktionen diente uns die problemlose Darstellung der Pseudooxokohlenstoffe **28**¹⁶⁾ bzw. **30**¹⁷⁾ als Vorbild, die beide aus dem Quadratsäure-bis(tosylamidin) **29** in nur einem Schritt und in fast quantitativer Ausbeute zu gewinnen sind.

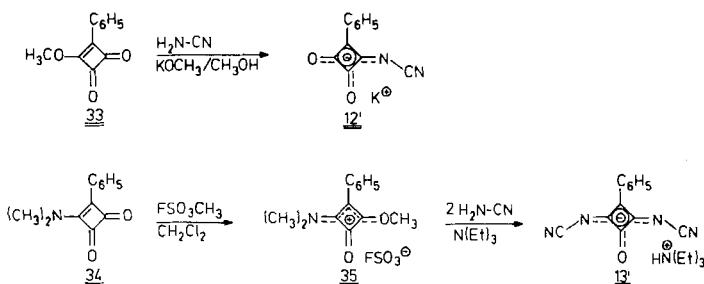


Ähnlich erfolgreich verläuft auch die Umsetzung von **29** mit Cyanamid in Gegenwart von Natriummethylat. Schon bei Raumtemperatur erfolgt vollständiger Substituenten-

austausch zum luftstabilen Natriumsalz **11'**, das als erstes, *isolierbares* Salz eines C₄-Iminokohlenstoff-Dianions anzusehen ist und aus Wasser in Form zitronengelber, kristallwasserhaltiger Nadeln anfällt. Da das 1,2-Bisamidin **29** unter Basenkatalyse leicht in das 1,3-Isomere **32** umlagert¹⁶⁾, haben wir zur Synthese von **11'** auch **32** als Edukt eingesetzt, das aus dem Quadrain **21** mit überschüssigem Tosylisocyanat leicht zugänglich ist¹⁶⁾ und mit überschüssigem Cyanamid in alkalischem Medium ebenfalls zu **11'** führt, allerdings in wesentlich geringerer Ausbeute. Dies ist als Hinweis zu werten, daß **32** nicht als Zwischenstufe der Reaktion **29 → 11'** anzusehen ist.

Ein dritter Weg zu **11'** geht aus vom Quadratsäure-dibutylester (**14**), der nach Reaktion mit Phosphor(V)-sulfid zum reaktiveren Dithioester **31**¹⁰⁾ mit Natrium-cyanamid ebenfalls in fast quantitativer Ausbeute das Dinatriumsalz **11'** liefert.

Zur Synthese der phenylsubstituierten Iminokohlenstoff-Dianionen werden ähnliche Reaktionsprinzipien wie bei der Darstellung der Dianionen **4** bzw. **10** angewendet. Im vinylogen Estersystem von **33**¹⁸⁾ wird durch Cyanamid in Gegenwart von Kalium-methylat leicht Methanol verdrängt unter Bildung des Kaliumsalzes **12'**. Im Gegensatz zu **33** reagiert das Vinramid **34**¹⁹⁾ mit Cyanamid/Triethylamin erst nach Alkylierung zum Kation **35**, das unter Austausch der Substituenten in 1,3-Position gegen das Nucleophil das Triethylammoniumsalz **13'** ergibt.



B. Spektren

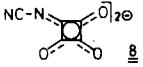
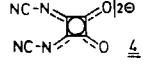
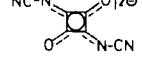
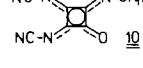
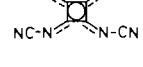
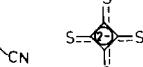
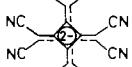
Elektronenspektren: Wie schon bei anderen Pseudooxokohlenstoffen beobachtet^{10,12)}, führt auch bei den Iminokohlenstoffen der schrittweise Austausch von Sauerstofffunktionen im farblosen Quadratat **17** mit einem längstwelligen Maximum von $\lambda_{\text{max}} = 269 \text{ nm}$ ²⁾ zu einer mit der Zahl der eingeführten Cyaniminogruppen kontinuierlich ansteigenden bathochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums in den Elektronenspektren (Schema 1). Iminokohlenstoff **11**, in dem alle 4 Sauerstofffunktionen durch Cyaniminogruppen ersetzt sind, weist ein längstwelliges Maximum von 376 nm ($\lg \epsilon = 4.69$) auf, verantwortlich für die zitronengelbe Farbe dieses Iminokohlenstoff-Dianions.

Im Vergleich mit dem orangefarbenen Thioxokohlenstoff **28**¹⁶⁾ bzw. dem orangefarbenen Pseudo-oxokohlenstoff **30**¹⁰⁾, mit längstwelligen Absorptionsmaxima bei 430 nm ($\lg \epsilon = 4.39$) bzw. bei 482 nm ($\lg \epsilon = 4.65$), wird deutlich, daß der Ersatz von Sauerstofffunktionen durch Cyaniminogruppen einen signifikant geringeren Einfluß auf die bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums in den Elektronenspektren ausübt, als beispielsweise die Substitution durch Schwefel oder durch Dicyanmethylenfunktionen (s. Schema 1).

IR-Spektren: Für die hochsymmetrischen C₄-Iminokohlenstoffe **4** und **8–11** werden erwartungsgemäß relativ bandenarme IR-Spektren registriert. Charakteristisch für alle Dianionen sind

$C \equiv N$ -Valenzschwingungen um 2180 cm^{-1} , oft in zwei Banden aufgespalten, sowie die ν_{C_4} -Absorptionen im Bereich zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} , jeweils als stärkste Bande im Spektrum^{10,20}. Zusätzlich beobachtet man in den IR-Spektren von **4**, **8** und **10** Absorptionen zwischen 1750 und 1790 cm^{-1} , die zeigen, daß diese C_4 -Iminokohlenstoffe, im Gegensatz zum Quadratat mit seinem perfekt delokalisierten System, typische Carbonylgruppen besitzen und die negativen Ladungen weitgehend von den Cyaniminogruppen übernommen werden. Weitere Banden im Bereich um 1600 cm^{-1} können dem delokalisierten Oxonol-Anionsystem bzw. semicyclischen $C \equiv N$ -System²¹ zugeordnet werden (vgl. exp. Teil).

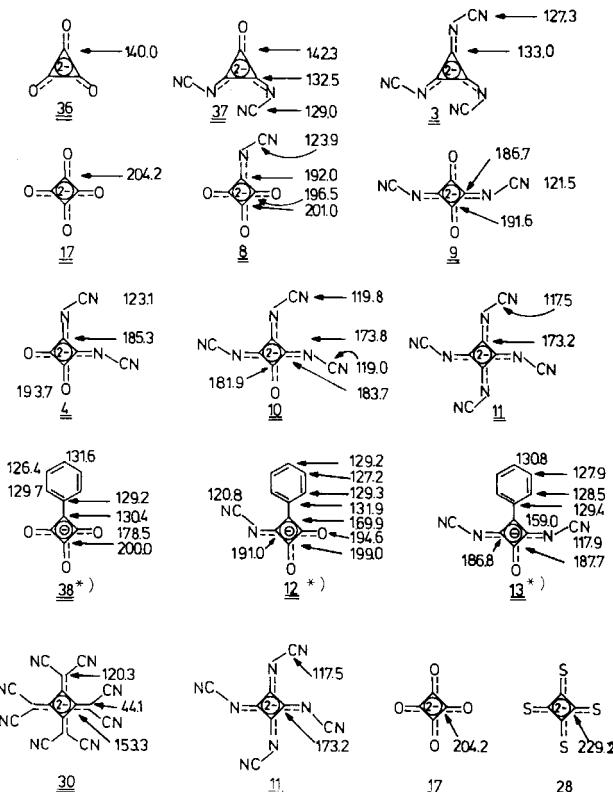
Schema 1. Längstwellige Absorptionsmaxima der C_4 -Iminokohlenstoffe **4**–**11** in Abhängigkeit von Zahl und Art der Substituenten, des Quadratats **17** sowie der Pseudooxokohlenstoffe **28** und **30**

Nr.	$\lambda_{\max} \text{ [nm]} (\lg \epsilon)$	Kation	Lösungsmittel
	304 (4,51)	K^{\oplus}	H_2O
	316 (4,53)	Na^{\oplus}	CH_3OH
	352 (4,80)	Na^{\oplus}	CH_3OH
	358 (4,65)	K^{\oplus}	H_2O
	376 (4,69)	Na^{\oplus}	H_2O
	269 (4,46)		
	430 (4,39)		
	482 (4,65)		

^{13}C -NMR-Daten: Wegen des sogenannten Dreiring-Effekts, aber auch aufgrund der höheren Ladungsdichte werden die ^{13}C -NMR-Signale des Deltats **36** um $\Delta \delta = 64.2 \text{ ppm}$ bei höherer Feldstärke registriert als die des Quadratats²². Dasselbe Phänomen tritt erwartungsgemäß auch bei den Iminokohlenstoffen auf, die ^{13}C -Verschiebungsdifferenz zwischen C_3 - und C_4 -Dianion ist hier mit $\Delta \delta = 40.2 \text{ ppm}$ aber deutlich kleiner (Schema 2). Der Ersatz der Sauerstofffunktionen durch Cyaniminogruppen hat zudem eine signifikante Hochfeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale für die Ringkohlenstoffe zur Folge, die ^{13}C -Verschiebungsdifferenz ist in der C_3 -Reihe mit $\Delta \delta = 7 \text{ ppm}$ relativ gering, in der C_4 -Reihe beträgt sie immerhin $\Delta \delta = 31.0 \text{ ppm}$. Da ^{13}C -Verschiebungen erahrungsgemäß stark auf Änderungen der Ladungsdichte ansprechen, kann man annehmen, daß die Cyaniminofunktion offensichtlich nicht gleichermaßen wie die Oxogruppe in der Lage ist, einen entsprechenden Anteil negativer Ladung zu übernehmen. Dies dokumentieren auch die ^{13}C -NMR-Daten der gemischt substituierten C_4 -Iminokohlenstoffe. Mit der Zahl der Cyaniminogruppen

nen beobachtet man nämlich eine deutliche Hochfeldverschiebung auch der Signale für die C=O-Gruppen, im extremen Vergleich der Daten von **17** mit denen von **10** um $\Delta\delta = 22.3$ ppm. Interessanterweise findet man in der C₃-Reihe gerade umgekehrte Verhältnisse, z. B. im Vergleich der $\delta(\text{C}=\text{O})$ -Werte von **36** und **37**, allerdings weniger signifikant. Unabhängig von den ¹³C-Resonanzen der Ringkohlenstoffe in der C₄-Reihe ist die der Nitrilkohlenstoffe, die zwischen $\delta = 123.9$ für **8** und $\delta = 117.5$ für **11** geringfügig schwankt; die CN-Kohlenstoffe der Vertreter der C₃-Serie kommen im Gegensatz dazu mit $\delta = 127.3$ für **3** bzw. $\delta = 129.0$ für **37** bei geringfügig niedrigerer Feldstärke zur Resonanz.

Schema 2. Vergleichende Übersicht der ¹³C-NMR-Daten wichtiger Iminokohlenstoff-Dianionen der C₃- und C₄-Reihe mit Cyaniminofunktionen



*) Zuordnung der Phenyl-C-Resonanzen nicht gesichert.

Interessant ist ein Vergleich der ¹³C-Resonanzen der C₄-Pseudooxokohlenstoffe **30**, **11** und **28** mit der des C₄-Oxokohlenstoffs **17**. Unter der Voraussetzung, daß die ¹³C-Verschiebung in erster Näherung die Ladungsdichte widerspiegelt, dürfte in der C₄-Reihe der Thioxokohlenstoff **28** als das am stärksten dipolare, delokalisierte System angesehen werden können, mit einem positiv geladenen, aromatischen 2π-4C-Ringsystem und den negativen Ladungen außen an den Schwefelfunktionen²³⁾.

C. Röntgenstrukturanalyse von **11'**, $\text{Na}_2(\text{C}_8\text{N}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}^*$

Ein Einkristall von **11'** in Form einer klaren, gelben quadratischen Säule (ca. $0.15 \times 0.15 \times 0.75 \text{ mm}^3$) wurde bei 293 K auf einem 4-Kreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) vermessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator): Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$, Gitterkonstanten $a = 360.3(1)$, $b = 1103.7(2)$, $c = 1730.1(6) \text{ pm}$, $\beta = 90.37(3)^\circ$, $d_r = 1.575 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Mit ω -Scans über $(1.6 + 0.35 \tan \Theta)^\circ$ – und jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung – wurden im Bereich von $\Theta = 2 - 28^\circ$ (h : -4 bis +4, k : 0 bis 14, l : -22 bis +22) 3316 Reflexe vermessen (max. Meßzeit 60 s/Reflex), von denen 1410 unabhängige mit $F_o > 3\sigma$ verwandt wurden.

Die Lösung der Struktur (MULTAN 80²⁴) und Verfeinerung (SHELX 76²⁵), Atomformfaktoren nach Lit.²⁶) erfolgten im System STRUX²⁷ auf der TR 440-Anlage des Rechenzentrums der Universität Marburg. Bei einem Kristallwassermolekül konnten die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert werden, das zweite unabhängige zeigte Fehlordnung der O-Position über zwei jeweils halbbesetzte alternative Lagen, so daß deren gemeinsame H-Atome in den letzten Zyklen fixiert wurden. Mit Gewichten $w = 4.4/\sigma^2(F_o)$ resultierten $R_w = \sqrt{\sum w\Delta^2 / \sum w\Delta_o^2} = 0.037$ und $R_g = \sqrt{\sum w\Delta^2 / \sum w\Delta_o^2} = 0.037$.

Die größte Parameterverschiebung lag im letzten Zyklus unter dem 0.02fachen der Standardabweichung, die Restmaxima bzw. -minima einer abschließend gerechneten Differenz-Fourier-Synthese lagen bei 0.35 bzw. 0.31 $e/\text{\AA}$. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. 1, die Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren* für **11'**. In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale (alle Werte sind mit 10^4 multipliziert)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	1278(5)	5676(1)	5309(1)	198(8)	200(8)	239(8)	6(6)	16(6)	8(6)
C2	272(4)	4430(2)	5464(1)	203(5)	217(8)	224(8)	-17(6)	-6(6)	0(6)
C3	4209(5)	6414(2)	6379(1)	295(9)	218(9)	311(9)	-24(7)	1(7)	-40(7)
C4	-559(5)	2635(2)	6094(1)	314(10)	283(9)	229(8)	26(7)	-58(7)	0(7)
N1	2904(4)	6586(1)	5667(1)	291(8)	215(7)	255(7)	-11(6)	-32(6)	-31(6)
N2	5511(5)	6389(2)	6988(1)	421(10)	463(11)	309(9)	-3(7)	-85(7)	-68(8)
N3	716(4)	3759(1)	6082(1)	345(8)	226(7)	253(7)	23(6)	-57(6)	-38(6)
N4	-1518(5)	1653(2)	6199(1)	464(10)	284(8)	407(9)	76(7)	-69(7)	-68(7)
NA	3647(2)	275(1)	6751(0)	371(4)	324(4)	345(4)	31(3)	-49(3)	-26(3)
O1	-1366(4)	-948(2)	7250(1)	510(9)	323(9)	299(7)	14(5)	-46(6)	-7(7)
H11	-1283(72)	-926(25)	7733(17)	605(80)					
H12	-1423(76)	-1657(30)	7192(16)	623(87)					
O2	2785(13)	-726(5)	5571(3)	754(31)	421(21)	393(20)	-97(15)	-37(24)	23(25)
O2'	4874(16)	-832(5)	5594(3)	1155(44)	342(21)	351(18)	16(15)	-74(30)	-127(31)
H21	3600	-1548	5469	1000					
H22	4140	-449	5196	1000					

* Definiert nach $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*{}^2 + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$, in Einheiten von 10^{-20} m^2 .

Das hier vor allem interessierende Dianion (Abb. 1a) besitzt nur ein Symmetriezentrum, die Abweichung von C_{4h} -Symmetrie ist jedoch gering: Sowohl im 4-Ring als auch in den beiden kristallographisch unabhängigen Seitenketten sind die Abstände innerhalb des Fehlers gleich (Tab. 2), jedoch sind die Cyangruppen leicht um +11.4 pm (C3 – N2) bzw. -8.0 pm (C4 – N4) aus der C_4N_4 -Ebene herausgedreht (Tab. 3). Wohl infolge schwacher sterischer Wechselwirkung zwischen den endständigen und den ring-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50968, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

ständigen N-Atomen sind auch die N-C-N-Achsen leicht abgewinkelt (Mittelwert 172°).

Tab. 2. Bindungslängen (in pm) und -winkel (in Grad) in **11'**

C1 - C2	144.7(2)	Na - O1	241.9(2)
- C2'	145.2(2)	- O1'	240.3(2)
- N1	131.6(2)	- O2	234.0(5)
C2 - N3	131.0(2)	- O2'	238.9(5)
N1 - C3	133.0(2)	- N2	252.1(2)
C3 - N2	115.1(2)	- N4	258.2(2)
N3 - C4	132.3(2)	- N4'	250.7(2)
C4 - N4	115.2(2)		
C2'-C1-C2	90.0(1)	O1 - Na - O1'	96.7(1)
- N1	131.5(1)	- O2	87.3(1)
C2 - C1-N1	138.6(4)	- O2'	99.0(1)
C1 - N1-C3	118.7(1)	- N2	92.8(1)
N1 - C3-N2	172.5(2)	- N4	85.6(1)
C1 - C2-C1'	90.1(1)	O1' - Na - O2	98.2(2)
- N3	131.2(1)	- O2'	82.6(2)
C1' - C2-N3	138.7(1)	- N2	83.0(1)
C2 - N3-C4	120.2(1)	N2 - Na - N4	96.6(1)
N3 - C4-N4	171.5(2)	N4 - Na - O2	82.2(1)
		- O2'	97.4(2)
		N4' - Na - O1'	87.6(1)
		- O2	92.5(1)
		- O2'	81.9(2)
Oktaederwinkel an Na:		- N4	90.1(1)
Mittelwert	90.0°	- N2	87.4(1)

Tab. 3. Abstände (in pm) von der „besten Ebene“ durch die mit * bezeichneten Atome des Dianions von **11'**

C1*	-0.17	N1*	0.08
C2*	0.10	N3*	-0.04
C1'*	0.17	N1'*	-0.08
C2'*	-0.10	N3'*	0.04
C3	5.16	N2	11.38
C4	-3.93	N4	-7.99
C3'	-5.16	N2'	-11.38
C4'	3.93	N4'	7.99

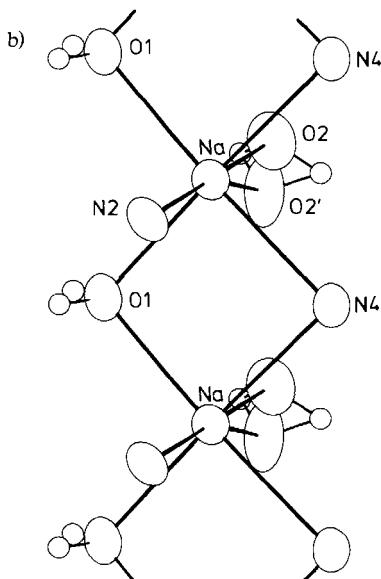
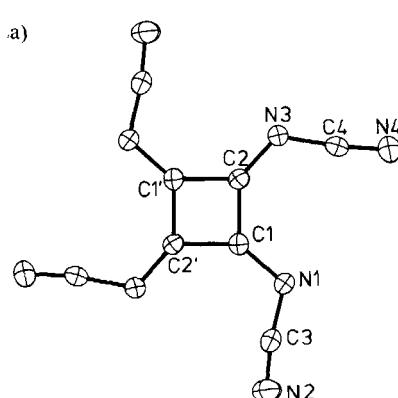


Abb. 1. ORTEP²⁹-Zeichnungen (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) a) des Dianions von **11'**; b) Ausschnitt aus den Kationenketten mit fehlgeordneten O2-Atomen

Die endocyclischen C – C-Abstände (Mittelwert 145.0 pm) stimmen praktisch überein mit denen im Dicyanmethylen-substituierten Analogon **30**¹⁷⁾ (145.3 pm) und dem Quadratrat-²⁸⁾ und Tetrathioquadrat-Dianion **28**¹⁶⁾ (145.7 bzw. 144.8 pm). Die Aufweitung der pericyclischen C – N-Bindungen auf 131.3 pm und Verkürzung der N1 – C3- bzw. N3 – C4-Bindungen auf im Mittel 132.7 pm weist auf den hohen Delokalisationsgrad auch dieses Pseudooxokohlenstoffs hin.

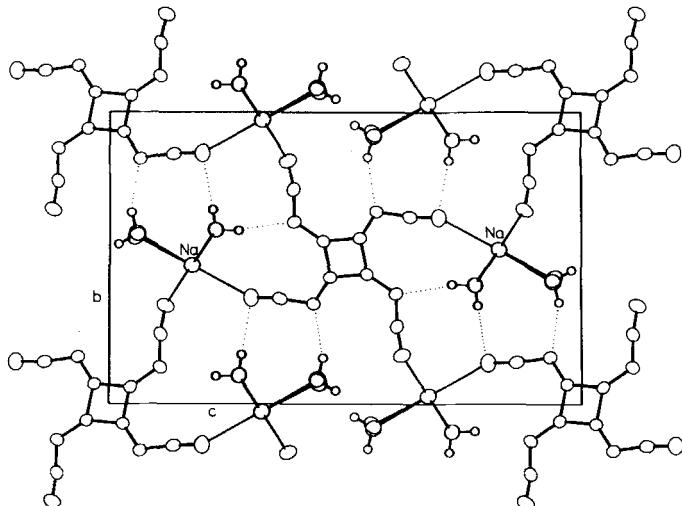


Abb. 2. Elementarzelle von **11'**, projiziert aus Richtung der *a*-Achse (Kettenrichtung)

Interessanterweise bilden die Na^+ -Kationen kantenverknüpfte unendliche Oktaederketten in Richtung der kurzen *a*-Achse aus, indem *facial* konfigurierte $(\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3\text{N}_3)$ -Gruppen über gemeinsame O1 – N4-Kanten zusammenhängen (Abb. 1 b). Das O2-Atom des terminalen H_2O -Moleküls besetzt statistisch zwei benachbarte Positionen, einmal um die festliegende H – H-Verbindungsachse nach „oben“, einmal nach „unten“ geklappt. Außer durch Koordination der endständigen N-Atome an die Na^+ -Ionen wird das Dianion auch noch durch H-Brückenbindungen an N1, N2 und N3 in diese Ketten eingehängt (Abb. 2). Sie sind in einer aus insgesamt 6 umgebenden Kationenketten gebildeten „Röhre“ im Abstand von 360 pm übereinandergestapelt. Daß diese „anorganischen“ Ketten für die Stabilisierung der Kristallstruktur wichtig sind, zeigt die Tatsache, daß die Säulenachse der mechanisch recht stabilen Einkristalle eben dieser Ketten- bzw. Stapelrichtung entspricht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen, den *Chemischen Werken Hüls AG*, der *Hoechst AG* und der *Bayer AG* für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Natrium-*β*-(cyanimino)-2-morpholino-4-oxo-1-cyclobuten-1-olat (**16**): Zu einer Suspension von 2.4 g (10 mmol) **15** und 0.42 g (10 mmol) Cyanamid in 50 ml getrocknetem *n*-Butanol tropft man bei Raumtemp. eine aus 0.28 g (12 mmol) Natrium und 10 ml getrocknetem *n*-Butanol berei-

tete Natriumbutylat-Lösung. Nach 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß läßt man erkalten, saugt das Produkt ab, wäscht mit wenig kaltem *n*-Butanol, anschließend mit Diethylether und kristallisiert aus einem Wasser/Ethanol-Gemisch. Ausb. 2.1 g (92%) farblose Kristalle, die sich bis 350°C nicht zersetzen. – IR (KBr): 3480, 2980, 2940, 2870, 2170, 2140, 1795, 1625, 1595, 1555, 1500, 1285, 1110, 1025, 885, 840, 560 cm⁻¹. – UV (H₂O): λ_{\max} (lg ε) = 291 (4.39), 316 nm (4.47). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.65 (mc; breit). – ¹³C-NMR (D₂O, mit Dioxan, δ = 67.40, als externem Standard): δ = 189.1 und 186.0 (CO-Vierring), 178.1 (C – NCN), 172.3 (C – NR₂), 122.7 (CN), 67.3 (OCH₂), 47.7 (NCH₂).

Na[C₉H₈N₃O₃] · 0.5 H₂O (238.2) Ber. C 45.39 H 3.81 N 17.64 Gef. C 45.23 H 3.71 N 17.86

Dimethylammonium-N-[3-(cyanimino)-2-(dimethylamino)-4-oxo-1-cyclobuten-1-yl]-p-toluolsulfonamidat (**19**): Eine Lösung von 0.96 g (3.0 mmol) **18** in 40 ml getrocknetem Pyridin wird tropfenweise mit 0.38 g (9.0 mmol) Cyanamid, gelöst in 25 ml getrocknetem Aceton, versetzt und anschließend 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. erhaltene ölige Rückstand wird mit Diethylether verrieben und bei –196°C zur Kristallisation gebracht. Umkristallisation aus Ethanol ergibt 0.9 g (84%) gelbe Kristalle vom Schmp. 190°C. – IR (KBr): 3120, 2800, 2160, 1620, 1440, 1410, 1275, 1080, 780 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ε) = 305 (4.22), 363 nm (4.62). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.1 (s; 2H, NH₂), 7.8 – 7.2 (m; 4H, Phenyl-H), 3.2 (s; 6H, N(CH₃)₂), 2.5 (s; 6H, N(CH₃)₂), 2.3 (s; 3H, CH₃). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 178.2, 175.8 und 173.2 (Vierring-C), 163.2 (C – N(CH₃)₂), 141.5, 140.9, 128.8 und 126.8 (Phenyl-C), 38.4 (NCH₃), 34.4 (NCH₃), 20.9 (C – CH₃).

C₁₆H₂₁N₅O₃S (363.4) Ber. C 52.88 H 5.82 N 19.27 Gef. C 52.87 H 5.84 N 19.28

Dikalium-[3-(cyanimino)-4-oxo-1-cyclobuten-1,2-diolatj (**8'**): 2.3 g (10 mmol) **16** bzw. 3.6 g (10 mmol) **19** werden in 50 ml 1.2proz. Kaliumhydroxid-Lösung 4 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen des Wasser i. Vak. erhaltene feste Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60/Methanol). Das Eluat wird durch ein feinporiges Filterpapier filtriert und anschließend im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Zur Kristallisation wird in heißem Wasser gelöst und noch heiß tropfenweise mit Ethanol versetzt bis zur beginnenden Trübung. Man erhält 1.7 g (80%) bzw. 1.6 g (76%) eines farblosen Kristallpulvers, das sich bis 350°C nicht zersetzt. – IR (KBr): 2190, 2140, 1790, 1560, 1480, 1100, 1000 cm⁻¹. – UV (H₂O): λ_{\max} (lg ε) = 264 (4.16), 304 nm (4.51). – ¹³C-NMR (D₂O, mit Dioxan, δ = 67.40, als externem Standard): δ = 201.0, 196.5 und 192.0 (Vierring-C), 123.9 (CN).

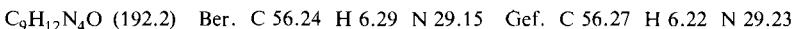
K₂[C₅N₂O₃] (214.3) Ber. C 28.03 N 13.07 Gef. C 27.85 N 13.06

Dinatrium-cyan[3-(cyanimino)-2-oxido-4-oxo-1-cyclobuten-1-yl]amid (**9'**): In eine Lösung von 250 mg Natrium in 25 ml getrocknetem Ethanol gibt man nacheinander 420 mg (10 mmol) Cyanamid und 840 mg (5.0 mmol) **21** und erhitzt das Reaktionsgemisch 3 h auf 50°C. Der nach dem Erkalten ausgefallene blaßgelbe Niederschlag wird aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert und 24 h bei 110°C i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.95 g (92%), Schmp.: bis 300°C keine Veränderung. – IR (KBr): 3600 – 3120 (breite Absorption), 2285, 2165, 1598, 1500 – 1300 (breite Absorption), 1190, 1140, 950 cm⁻¹. – UV (CH₃OH): λ_{\max} (lg ε) = 273 (4.20), 352 nm (4.80). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 191.6 (CO), 186.7 (Vierring-C), 121.5 (CN).

Na₂[C₆N₄O₂] (206.1) Ber. C 31.88 N 24.79 Gef. C 31.59 N 25.12

3-(Cyanimino)-2-(dimethylamino)-4-(dimethylammonio)-1-cyclobuten-1-olat (**22**): Zu einer Lösung von 840 mg (5.0 mmol) **21** in 25 ml getrocknetem Dichlormethan gibt man 1.0 g (8.8 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester, erhitzt 2 h unter Rückfluß und fügt anschließend zunächst 210 mg (5.0 mmol) Cyanamid, dann tropfenweise eine Lösung von 0.5 g (5.0 mmol) Triethylamin in 20 ml getrocknetem Dichlormethan zu. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wird die gelbe Lösung mit 50 ml Wasser versetzt, geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige noch zwei-

mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird eingeeengt, der Rückstand an 60 g Kieselgel (20 cm Säule, Ø 4 cm) mit Dichlormethan chromatographiert. Man erhält 1.08 g (56%) blaßgelbes Produkt, das zuerst eluiert wird, neben wenig Edukt als zweitem Eluat. Schmp. 201 °C (Ethanol). – IR (KBr): 2960, 2920, 2160, 2140, 1775, 1765, 1640, 1570, 1525, 1442, 1395, 1285, 1238, 1162, 1128, 1005, 785, 670, 540 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 327 nm (4.53). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.46 (s; 12H, NCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.5 (Vierring-C), 168.2 (Vierring-C), 157.9 (Vierring-C), 118.7 (C≡N), 40.95 und 30.96 (CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 192 (100%, M⁺).



Dikalium-β,4-bis(cyanimino)-2-oxido-1-cyclobuten-1-ylcyanamid (10'): Zu einer Lösung von 250 mg (6.25 mmol) Kalium in 10 ml getrocknetem Methanol gibt man 170 mg (4.0 mmol) Cyanamid und 384 mg (2.0 mmol) **22** und erhitzt unter Röhren 2 h unter Rückfluß. Der nach dem Abkühlen erhaltene Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig getrocknetem Methanol, dann mit Diethylether gewaschen, aus Wasser umkristallisiert und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Man erhält 480 mg (80%) eines gelben Pulvers, das bis 300 °C nicht schmilzt. – IR (KBr): 3600 – 3300 (breite Absorption), 2215, 2160 (CN), 1770 (breit), 1610, 1485, 1425, 1200, 1015, 950 cm⁻¹. – UV (H₂O): λ_{max} (lg ε) = 310 (4.47), 358 nm (4.70). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 183.7, 181.9, 173.8, 119.8, 119.0.



Triethylammonium-cyan[3-(cyanimino)-2-(dimethylamino)-4-oxo-1-cyclobuten-1-yl]amid (25): Eine Lösung von 840 mg (5.0 mmol) **23** in 25 ml getrocknetem Dichlormethan wird mit 570 mg (5.0 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 420 mg (10 mmol) Cyanamid und 1.0 g (10 mmol) Triethylamin tritt Farbumschlag nach Orange ein. Nach 2 h schüttelt man mit 20 ml Wasser aus, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige zweimal mit je 20 ml Dichlormethan und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wird der kristalline Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb. 700 mg (48%), Schmp. 133 °C. – IR (KBr): 3300, 2938, 2678, 2156, 1630, 1588, 1480, 1408 cm⁻¹. – UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) = 302 (4.24), 366 nm (4.66). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.57 (m; 1H, NH), 3.30 (mc; 12H, CH₂, NCH₃), 1.40 (t; 9H, CH₃).



Kalium-β-(dimethylamino)-4-oxo-3-thioxo-1-cyclobuten-1-thiolat (26): 730 mg (3.0 mmol) **25** in 20 ml getrocknetem Ethanol werden mit 430 mg (6.0 mmol) Kaliumhydrogensulfid versetzt und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Die beim Erkalten ausgefallenen Kristalle sind nach Waschen mit getrocknetem Ether analysenrein. Ausb. 500 mg (87%), Schmp. 288 °C. – IR (KBr): 3518, 3426, 2920, 1582, 1418, 1324, 1202, 820 cm⁻¹. – UV (H₂O): λ_{max} (lg ε) = 267 (4.33), 303 (4.06), 412 nm (4.71). – ¹H-NMR (D₂O): δ = 3.57 (s; 6H, NCH₃). – ¹³C-NMR (D₂O): δ = 203.8 (C=S), 197.5 (C=O), 185.8 (¹³C-N), 40.0 (NCH₃).



Dinatrium-[3,4-bis(cyanimino)-1-cyclobuten-1,2-diyllbis(cyanamidat)-tetrahydrat (11')

a) Aus **31**: Das aus 1.3 g (5.0 mmol) **14** nach der Phosphor(V)-sulfid-Methode erhaltene Schwellanalogen **31**¹⁰ wird unter gelindem Erwärmen in 20 ml *n*-Butanol aufgenommen, mit 0.84 g (20 mmol) Cyanamid versetzt und bis zur Lösung erhitzt. Zur heißen Lösung fügt man 20 ml 5proz. Natriumbutylat-Lösung. Der gelbbraune Niederschlag wird möglichst schnell abgesaugt, mit *n*-Butanol, anschließend mit Diethylether gewaschen. Zur Reinigung löst man das Salz in wenig heißem Wasser und fällt es durch Zugabe von *n*-Propanol wieder aus. Umkristallisation

aus Wasser oder Methanol ergibt 1.5 g (92%) gelbe Nadeln, die sich bis 350 °C nicht zersetzen. – IR (KBr): 3520, 3380, 2155, 1590, 1490 (breit), 1200, 940 cm⁻¹. – UV (H₂O): λ_{\max} (lg ε) = 244 (4.22), 340 (4.51), 360 (4.63), 376 nm (4.69). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 173.2 (Vierring-C), 117.5 (CN). – ¹⁵N-NMR ([D₆]DMSO, mit flüss. NH₃, δ = 0 ppm, als ext. Standard): δ = 200.1, 136.6.

Na₂[C₈N₈] · 4 H₂O (326.2) Ber. C 29.46 H 2.47 N 34.35 Gef. C 29.98 H 2.44 N 34.47

b) Aus **29**: 475 mg (1.0 mmol) **29** werden in einer frisch bereiteten Lösung von 340 mg (5.0 mmol) Natriumethylat in 20 ml Ethanol suspendiert und nach Zusatz von 170 mg (4.0 mmol) Cyanamid 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension nimmt eine intensiv gelbe Farbe an. Anschließend wird der gelbe Niederschlag abfiltriert, zuerst mit Ethanol, dann mit Petrolether (30–60 °C) gewaschen, aus Wasser umkristallisiert und an der Luft getrocknet. Ausb. 247 mg (91%).

c) Aus **32**: 1.4 g (3.0 mmol) **32** werden in einer frisch bereiteten Lösung von 1.0 g (15 mmol) Natriumethylat in 20 ml Ethanol suspendiert und nach Zusatz von 510 mg (12 mmol) Cyanamid solange bei Raumtemp. gerührt (etwa 3 h), bis eine klare, gelbe Lösung entstanden ist. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt; der gebildete, gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol und wenig Wasser gewaschen, dreimal aus Wasser umkristallisiert und an der Luft getrocknet. Ausb. 218 mg (32%).

Kalium-[3-(cyanimino)-4-oxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-olat] (12'): Zu einer Lösung von 1.88 g (10 mmol) **33** und 0.42 g (10 mmol) Cyanamid in 100 ml getrocknetem Methanol wird eine Lösung von 0.78 g (20 mmol) Kalium in 30 ml getrocknetem Methanol getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 45 min gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Umrückrillation des Rückstandes aus Isopropylalkohol ergibt 1.2 g (51%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 170 °C. – IR (KBr): 2160, 1765, 1705, 1630, 1550, 1505, 1450, 1430, 1270, 760, 690 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ε) = 232 (4.64), 287 (4.76), 340 nm (Sch., 4.72). – ¹³C-NMR (D₂O, mit Dioxan, δ = 67.40, als externem Standard): δ = 199.0, 194.6, 191.0 und 169.9 (Vierring-C), 131.9, 129.3, 129.2 und 127.2 (Phenyl-C), 120.8 (CN).

K[C₁₁H₅N₂O₂] · 1 H₂O (254.3) Ber. C 51.96 H 2.77 N 11.02 Gef. C 52.16 H 2.79 N 10.86

Triethylammonium-cyan[3-(cyanimino)-4-oxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl]amid (13'): Zur Lösung von 0.9 g (4.5 mmol) **34** in 50 ml getrocknetem Dichlormethan gibt man 0.5 g (4.5 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester und erhitzt das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. versetzt man die Lösung mit 0.38 g (9.0 mmol) Cyanamid und tropft 0.9 g (9.0 mmol) Triethylamin, gelöst in 20 ml getrocknetem Dichlormethan, zu. Man führt noch 1 h, versetzt mit 30 ml Wasser, extrahiert dreimal mit je 30 ml Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat, filtriert und engt ein. Das verbleibende gelbe Öl wird mit Diethylether verrieben und bei –196 °C zur Kristallisation gebracht. Umrückrillation aus wenig Isopropylalkohol ergibt 1.1 g (75%) gelbe Kristalle vom Schmp. 90 °C. – IR (KBr): 2940, 2680, 2160, 1760, 1550, 1440, 770, 690 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ε) = 240 (4.42), 325 nm (4.74). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 187.7, 186.8 und 159.0 (Vierring-C), 130.8, 129.4, 128.5 und 127.9 (Phenyl-C), 117.9 (CN), 46.8 (CH₂), 8.8 (CH₃).

C₁₈H₂₁N₅O · 1/3 H₂O (329.4) Ber. C 65.63 H 6.63 N 21.26 Gef. C 65.55 H 6.42 N 21.17

- 1) Zur Namensgebung vgl. *S. Hünig* und *H. Pütter*, *Angew. Chem.* **84**, 481 (1972); **85**, 143 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 431 (1972); **12**, 149 (1973).
- 2) Zusammenfassung: *R. West*, *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980.
- 3) *A. H. Schmidt*, *Chem. Unserer Zeit* **16**, 57 (1982).
- 4) *B. Gerecht*, *G. Offermann* und *G. Seitz*, *Synthesis* **1982**, 727; vgl. auch *R. Weiss* und *M. H. Hertel*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 223.
- 5) *H. E. Sprenger* und *W. Ziegenbein*, *Angew. Chem.* **80**, 541 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 530 (1968).
- 6) *S. Hünig* und *H. Pütter*, *Chem. Ber.* **110**, 2524, 2532 (1977).
- 7) *G. Seitz*, *R. Matusch* und *K. Mann*, *Chem.-Ztg.* **101**, 557 (1977).
- 8) *H. J. Bestmann*, *G. Schmid* und *E. Wilhelm*, *Angew. Chem.* **92**, 134 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 136 (1980).
- 9) *K. Hesse*, *S. Hünig*, *H. J. Bestmann*, *G. Schmid*, *E. Wilhelm*, *G. Seitz*, *R. Matusch* und *K. Mann*, *Chem. Ber.* **115**, 795 (1982).
- 10) *B. Gerecht*, *Th. Kämpchen*, *K. Köhler*, *W. Massa*, *G. Offermann*, *R. E. Schmidt*, *G. Seitz* und *R. Sutrisno*, *Chem. Ber.* **117**, 2714 (1984).
- 11) *B. Gerecht*, *G. Offermann* und *G. Seitz*, *Chem.-Ztg.* **106**, 185 (1982).
- 12) *G. Seitz*, *K. Mann*, *R. Schmiedel* und *R. Matusch*, *Chem. Ber.* **112**, 990 (1979).
- 13) *G. Seitz*, *R. Schmiedel* und *R. Sutrisno*, *Synthesis* **1977**, 845; vgl. auch Lit.⁵⁾.
- 14) *R. Sutrisno*, Dissertation, Univ. Marburg/Lahn 1980.
- 15) *G. Seitz*, *R. Schmiedel* und *K. Mann*, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **310**, 991 (1977).
- 16) *G. Seitz*, *R. Schmiedel* und *K. Mann*, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **310**, 549 (1977); vgl. auch *R. Allmann*, *T. Debaerdemaeker*, *K. Mann*, *R. Matusch*, *R. Schmiedel* und *G. Seitz*, *Chem. Ber.* **109**, 2208 (1976).
- 17) *G. Seitz*, *R. Sutrisno*, *B. Gerecht*, *G. Offermann*, *R. Schmidt* und *W. Massa*, *Angew. Chem.* **94**, 290 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 283 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 582.
- 18) *A. H. Schmidt*, *H. Pasek* und *J. Schick*, *Chem.-Ztg.* **102**, 402 (1978).
- 19) *W. Ried* und *A. H. Schmidt*, *Angew. Chem.* **84**, 1048 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 997 (1972).
- 20) Vgl. auch *D. Eggerding* und *R. West*, *J. Org. Chem.* **41**, 3904 (1976).
- 21) Vgl. z. B. *K. Hartke* und *B. Seib*, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **303**, 625 (1970), und dort zitiertes Schrifttum.
- 22) *W. Städeli*, *R. Hollenstein* und *W. Philipsborn*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 948 (1977).
- 23) Eine Zusammenfassung über derartige als „Superatome“ anzusehende Systeme s. *J. Klein*, *Tetrahedron* **39**, 2733 (1983).
- 24) *P. Main*, *MULTAN 80*, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, York 1980.
- 25) *G. M. Sheldrick*, *SHELX 76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 26) *D. T. Cromer* und *J. D. Mann*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).
- 27) *R. E. Schmidt*, *M. Birkhahn* und *W. Massa*, *STRUXT*, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendiffraktionsdaten, Marburg 1980.
- 28) *W. M. Macintyre* und *M. S. Werkema*, *J. Chem. Phys.* **40**, 3563 (1964).
- 29) *C. K. Johnson*, *ORTEP*, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Report ORNL-3794, Oak Ridge, Tennessee 1965.

[155/84]