# Quadratate und Hydrogenquadratate cyclischer Stickstoffbasen mit Schicht-, Ketten- und Leiterstrukturen

Squarates and Hydrogensquarates of Cyclic Nitrogen Bases with Layer-, Chainand Ladder-Structures

Rainer Mattes, Jörg Ebbing, Annette Grüss, Jens Köppe und Krystyna Majcher

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mattes. Tel. +49 (0)251 83 33117. E-mail: mattes@uni-muenster.de

Z. Naturforsch. 58b, 27-35 (2003); eingegangen am 5. September, 2002

The synthesis and single crystal X-ray structures of four adducts of squaric acid with cyclic nitrogen bases are reported. Extensive hydrogen bonding, ionic interactions and (in one case)  $\pi$ - $\pi$ -interactions lead to layered, and to two- and three-dimensional assemblies. [Pyrimidinium][hydrogenquadratate] (1) has a layer structure, consisting of head-to-tail infinite chains of pyrimidinium and [HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ions, which are cross-linked by short N—H···O and C—H···O hydrogen bonds. [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>][HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]·0.5H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (2), the adduct of a benzodiazepin and squaric acid, has a ladder-structure. Chains of [HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ions and H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub> molecules in alternating order form the ladder-beam. Layers of cations and anions in the ratio 2:1 build the crosspieces at an angle of 49° to the beam. The layers contain dimers of [HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ions. [H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>][HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (3) with L<sup>2</sup> = 5,6,7,8,9,14,15,16,17,18-decahydrodibenzo[e,1]-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecine shows zigzag chains made of [HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ions. Between the [H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]<sup>2+</sup> and the [HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ions  $\pi$ - $\pi$  interactions exist besides up to four N—H···O hydrogen bonds. The [H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]<sup>2+</sup> ions possess two different conformations. [H<sub>2</sub>cyclam][C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O (4) contains strongly undulated layers of the composition [C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup>. The cations, which show two intramolecular N—H···N hydrogen bonds with N···N distances of 2.870 (3) Å, are interlinked at an angle of 41.5°.

Key words: Hydrogen Bonds, Squaric Acid Adducts, Cyclic Nitrogen Bases

#### Einleitung

Unter den Wechselwirkungen, die molekulare Erkennung und Selbstorganisation steuern, ist die Wasserstoffbrückenbindung besonders dominant. Sie ist im Vergleich zu anderen intermolekularen Wechselwirkungen relativ stark und gerichtet. So ist es nicht verwunderlich, dass in den letzten Jahren große Anstrengungen unternommen wurden, das Potenzial der Wasserstoffbrückenbindung gezielt zum Aufbau spezifischer Strukturen zu nutzen [1, 2]. Quadratsäure als Protonendonor und Stickstoffbasen als Protonenakzeptoren sind aus mehreren Gründen besonders attraktive Synthesebausteine. Quadratsäure mit den pK<sub>S</sub>-Werten  $pK_1 = 1.2 - 1.7$  und  $pK_2 = 3.2 - 3.5$  [3] und Hydrogenquadratationen können als multifunktionelle Protonenakzeptoren und gleichzeitig als Protonendonoren fungieren. Stickstoffbasen bieten im Gegensatz zum starren Quadratsäuregerüst eine große strukturelle

Vielfalt. Die bei der Adduktbildung zwischen Quadratsäure und Stickstoffbasen gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen sind wegen der Beteiligung gleichartig oder entgegengesetzt geladener Donoren und Akzeptoren besonders stark und werden als CAHB's (negative oder positive/negative charge-assisted hydrogen bonds) bezeichnet [4]. In der Literatur sind eine Reihe von Addukten aus Stickstoffbasen und Quadratsäure beschrieben [5-14]. Vielfach besitzen sie Schichtstrukturen, worauf z. B. Karle [6] oder Bertolasi [14] hinweisen.

Wir berichten im folgenden über unsere Untersuchungen an Basenaddukten der Quadratsäure. Als Basen verwendeten wir Pyrimidin ( $C_4N_2H_5$ ), 2,3-Dihydro-1*H*-1,4-benzodiazepin ( $C_9H_{10}N_2$ ), 5,6,7,8,9, 14,15,16,17,18-Decahydrodibenzo[e,1]-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecin ( $C_{18}H_{24}N_4$ ,  $L^2$ ) sowie 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan ( $C_{10}H_{24}N_4$ , Cyclam) (siehe Formelschema). Die Strukturuntersuchung des Qua-

0932–0776 / 03 / 0100–0027 \$ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



dratsäureaddukts des Pyrimidins ergänzt die Arbeiten von Karle [6], McLean [11, 12] und Bertolasi [14] u. Mitarb. über die Strukturen von Quadrataten und Hydrogenquadrataten aromatischer Stickstoffbasen wie Imidazol, 4,4'-Bipyridin, Piperazin sowie 2- und 4-Aminopyridin. Das Benzodiazepin C9H10N2 steht mit der dehydrierten Vorstufe  $C_{18}H_{20}N_4$  (=  $L^1$ , siehe Formelschema) von  $L^2$  in einem säurekatalysierten Monomer-Dimer-Gleichgewicht [15, 16]. Wir haben die Koordinationseigenschaften der beiden makrocyclischen Liganden L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> bereits intensiv studiert [16-18]. Cyclam besitzt neben vier gleichartigen basischen Stickstoffzentren eine einfachere und flexiblere Struktur [19] als  $L^1$  und  $L^2$ . Uns interessierte neben den Strukturen der Quadratsäureaddukte dieser Stickstoffbasen auch, inwieweit bei der Adduktbildung dieser Basen (abgesehen von Cyclam) auch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Gruppen der beteiligten Moleküle und Ionen für die Ausprägung einer bestimmten Struktur eine Rolle spielen, wie kürzlich diskutiert wurde [20, 21].

## **Ergebnisse und Diskussion**

Alle vier Verbindungen entstanden in glatter Reaktion und guten Ausbeuten. Wir konnten unter den gewählten Bedingungen keine Hinweise auf die Bildung weiterer Phasen in diesen Systemen finden.



Abb. 1. Struktur von [Pyrimidinium][hydrogenquadratat] (1).

#### IR-Spektren

Die IR-Spektren von 1-4 sind charakteristisch für Verbindungen mit kurzen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen [22–24]. Die Spektren enthalten als Untergrundabsorption breite Banden, die sog. A-, B-, C- und D-Banden. Ihnen sind die Gerüstschwingungen überlagert. Die meist intensivste D-Bande wird als  $v_{as}$  OHO-Bande angesehen. Sie ist in den Spektren von 1-4 im Bereich 2000– 600 cm<sup>-1</sup> als sehr intensive und breite Bande zu beobachten. Sie wandert üblicherweise mit kürzerem O···O-Abstand zu kleineren Wellenzahlen. Die Maxima bei 1325 (in Verbindung 1), 1520 (2), 1475 (3) und 1532 cm<sup>-1</sup> (4) lassen O···O-Abstände von 2.50 bis 2.60 Å erwarten [24].

#### Strukturen

#### 1. [Pyrimidinium][hydrogenquadratat] (1)

Die Verbindung **1** kristallisiert triklin mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle Wasserstoffatome konnten lokalisiert und ihre Lagen verfeinert werden. Bei der Umsetzung von Quadratsäure mit Pyrimidin, dessen pK<sub>B</sub>-Wert 1.30 beträgt, erfolgt erwartungsgemäß der Übergang eines Protons der Quadratsäure auf das Pyrimidin. **1** besitzt eine Schichtstruktur. Innerhalb einer Schicht bilden Hydrogenquadratationen über O—H···O- und Pyrimidiniumionen über C— H···N-Brückenbindungen Ketten aus (s. Abb. 1).

Die Verbrückung erfolgt bei der Hydrogenquadratat-Kette über *trans*-stehende Sauerstoffatome, was ungewöhnlich ist (vgl. [6]). Eine N—H···O-Brückenbindung und drei weitere C—H···O-Brückenbindungen, vom Pyrimidiniumion ausgehend,

winker [ ] in $[C_4H_5N_2][HC_4O_4]$ (1).							
0(1)-	-C(2)	1.247(	2)	C(3)-C(4)	1.454(3)		
O(2)-	-C(3)	1.298(	2)	N(1)-C(7)	1.329(3)		
O(3)-	-C(1)	1.240(	2)	N(1)-C(8)	1.345(3)		
O(4)-	-C(4)	1.223(	2)	N(2)-C(8)	1.321(3)		
C(1)-	C(2)	1.470(	3)	N(2)-C(5)	1.335(3)		
C(1)-	C(4)	1.485(	3)	C(5)-C(6)	1.382(3)		
C(2)-	C(3)	1.433(	3)	C(6)-C(7)	1.368(3)		
Wasserstoffbrückenbindungen X—H··· Y:							
Х	Y	d(X—H)	$d(H \cdots Y)$	$d(X \cdots Y)$	$\measuredangle X - H \cdots Y$		
N(1)	O(1)	0.99(2)	1.64(2)	2.616(2)	171(1)		
O(2)	O(3)	1.03(2)	1.50(2)	2.530(2)	175(1)		
C(5)	O(4)	1.00(2)	2.31(2)	3.279(3)	165(2)		
C(6)	O(4)	0.93(2)	2.31(2)	3.174(3)	141(1)		
C(7)	N(2)	1.03(2)	2.38(2)	3.380(3)	163(2)		
C(8)	O(3)	0.98(2)	227(2)	3125(2)	1/16(2)		

Tab. 1. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in  $[C_4H_5N_2][HC_4O_4]$  (1).

verbinden die Ketten nach beiden Seiten zur Schicht. Damit fungieren alle X—H-Bindungen (X = C(5) bis C(8), N(1) und O(2)) als H-Donoren, das Stickstoffatom N(2) sowie die Sauerstoffatome O(1), O(3) und O(4) z. T. zweifach als H-Akzeptoren. Donor- und Akzeptoratome sind in den Schichten fast optimal zueinander angeordnet (vgl. Tab. 2). Der Schichtabstand beträgt b/2 = 3.325 Å. Die Vier- und/oder Sechsringe liegen dabei nicht übereinander, sondern auf Lücke;  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen treten also nicht auf.

Ein bemerkenswertes Detail dieser Struktur sind die kurzen Wasserstoffbrückenbindungen, die von den C-H-Bindungen des Pyrimidiniumions ausgehen. Vergleichbare Werte wurden auch in Imidazolium-hydrogenquadratat [6] mit einer sehr ähnlichen Schichtstruktur und in Methylimidazoliumhydrogentartrat [25] beobachtet. Besonders kurz ist wegen der positiven Ladung am Stickstoffatom und der partiell negativen Ladung am Sauerstoffatom der Abstand N(1)···O(1) mit 2.615(3) Å. Im Pyrimidiniumion unterscheiden sich die Bindungslängen am protonierten und nichtprotonierten Stickstoffatom praktisch nicht. Die C-C- und C-O-Bindungslängen im [HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion liegen im Bereich von 1.433(3) bis 1.485(3) bzw. von 1.223(2) bis 1.298(2) Å. Infolge der Einbindung in das starre Wasserstoffbrückenbindungsnetz bleibt die Bindungsdelokalisation im Quadratatvierring noch zum Teil erhalten. Größere Schwankungen dieser Abstände als hier findet man z. B. im schon erwähnten Imidazoliumhydrogenquadratat [6] mit d(C-C) von 1.406(3) bis 1.491(3) Å und d(C-O) von 1.219(2) bis 1.312(2) Å sowie in Ammonium-hydrogenquadratat 1.5H<sub>2</sub>O



Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur von 2: Bänder.

[13]. Der O···O-Abstand beträgt in **1** 2.530(2) Å. In Verbindungen, die keine Schichtstruktur besitzen, wie Ammonium- [13] und Guanidiniumhydrogenquadratat [8], ist d(O···O) um bis zu 0.1 Å kürzer; in Imidazolium-hydrogenquadratat [6], einer Verbindung mit Schichtstruktur, ist d(O···O) = 2.551(3) Å.

# 2. $[C_9H_{11}N_2][HC_4O_4] \cdot 0.5H_2C_4O_4$ (2)

Das Benzodiazepin C9H10N2 ist das monomere Zwischenprodukt bei der Synthese des ungesättigten N<sub>4</sub>-Makrocyclus L<sup>1</sup>. Das Benzodiazepin entsteht bei der Synthese von 2 durch Rückspaltung des eingesetzten makrocyclischen Liganden L<sup>1</sup> in Gegenwart von Quadratsäure. Die Verbindung 2, deren Konstitution erst durch die Röntgenstrukturanalyse geklärt werden konnte, bildete sich in glatter Reaktion bei der Umsetzung von L<sup>1</sup> mit Quadratsäure im Verhältnis 1:3. Sie enthält pro Formeleinheit ein einfach protoniertes Kation, ein Hydrogenquadratat-Anion sowie ein halbes Molekül Ouadratsäure als Kokristallisat. 2 kristallisiert triklin mit zwei unabhängigen Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Alle an Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden in Differenzsynthesen lokalisiert und ihre Lagen verfeinert.

Ein ausgedehntes System von Wasserstoffbrückenbindungen hält die einzelnen Komponenten der Struktur zusammen. Die Kationen, die durch Protonierung der Azomethinstickstoffatome  $N_1$ bzw.  $N_{11}$  entstehen, bilden zusammen mit einem Dimer aus zwei Hydrogenquadratat-Anionen fast ebene Bänder (s. Abb. 2). Sie bestehen aus Kationen und Anionen im Verhältnis 2:1 und liegen im Abstand von etwa 3.3 Å übereinander. Seitlich an den Bändern verlaufen Ketten, die im Wechsel aus



Abb. 3. Verknüpfung von Ketten und Bändern in der Struktur von **2**.

Quadratsäuremolekülen und Hydrogenquadratationen bestehen. Ketten und Bänder liegen im Winkel von 49.0° zueinander und sind über O—H···O- und N-H····O-Brückenbindungen verbunden. So entsteht eine Art Leiter- oder Treppenstruktur. Abb. 3 zeigt diese Ketten und einen Teil der zwischen ihnen als Stufen eingehängten Bänder. (Die Kationen sind der Klarheit wegen weggelassen.) In den Bändern erfolgt der Zusammenhalt über drei kürzere H-Brückenbindungen, O(1)— $H \cdots O(2a)$ , N(1)— $H \cdots O(2)$  und N(11)–  $H \cdots O(3)$ , sowie eine C— $H \cdots O$ -Wechselwirkung (s. Tab. 2). Die Verbindung zwischen Leiterholm und Stufen, O(10)—H···O(4), ist mit 2.481(2) Å Länge die stärkste H-Brückenbindung der Struktur. Die Abstände innerhalb der Holme O(7)-H···O(9) und O(11)—H···O(5) sind mit 2.537(2) und 2.535(3) Å signifikant länger. Noch länger (2.567(2) Å) sind die H-Brücken im dimeren [H(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)]<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ion. Braga u. Mitarb. [25] geben als bisher längsten literaturbekannten Abstand hierfür den Wert 2.517(2) Å an. Den Grund für den langen Abstand in dieser Struktur sehen wir darin, dass es sich hier nicht um isolierte Dimere handelt. Wegen der kurzen H-Brücken O(4)···H-O(10) (s. Abb. 3) wird die negative Ladung des Hydrogenquadratations offenbar stärker auf O(4) als auf O(1) oder O(2) konzentriert. Die Strukturen der Quadratateinheiten von 2 unterscheiden sich: Im H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Molekül ist die C=C-Doppelbindung (1.409(3) Å) weitgehend lokalisiert. Am längsten ist mit 1.497(3) Å die ihr gegenüberliegende C-C-Bindung. Im Hydrogenquadratation streuen die C-C-

Tab. 2 Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel  $^{\circ}$  in [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>][HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] $\cdot$ 0.5H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (**2**).

·· mile		-91111-21	110404] 0	.51120404	(_).
O(1)-0	C(21)	1.306(3	B) C(	(22)-C(23)	1.497(3)
O(2)-0	C(22)	1.244(2	2) C(	(23)-C(24)	1.483(3)
O(3)-0	C(23)	1.214(3	B) C(	(31)-C(34)	1.477(3)
O(4)-0	C(24)	1.256(2	2) C(	(31)-C(32)	1.478(3)
O(5)-0	C(31)	1.246(3	B) C(	(32)-C(33)	1.444(3)
O(6)-0	C(32)	1.231(2	2) C(	(33)-C(34)	1.435(3)
O(7)-0	C(33)	1.291(3	3) C(	(41)-C(42)	1.451(3)
O(8)-0	C(34)	1.235(2	2) C(	(41)-C(44)	1.497(3)
O(9)-0	C(41)	1.234(3	3) C(	(42)-C(43)	1.409(3)
O(10)	-C(42)	1.298(2	2) C(	(43)-C(44)	1.467(3)
O(11)	-C(43)	1.286(3	3) N	N(1)-C(1)	1.340(3)
O(12)	-C(44)	1.214(2	2) N	N(1)-C(9)	1.443(3)
C(21)	-C(24)	1.424(3	3) N	N(2)-C(7)	1.295(3)
C(21)	-C(22)	1.425(3	3) N	N(2)-C(8)	1.448(3)
Wasserstoffbrückenbindungen X—H····Y:					
Х	Y	d(X—H)	$d(H \! \cdots Y)$	$d(X \cdots Y)$	$\measuredangle X -\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!\!- H \cdots Y$
N(1)	O(2)	0.96(3)	2.07(3)	2.943(3)	163(1)
N11	O(3)	0.85(3)	2.07(2)	2.914(3)	172(1)
N(2)	O(5)	0.91(3)	2.36(3)	3.104(3)	139(1)
N(2)	O(12)	0.91(3)	2.25(3)	2.951(3)	133(1)
C(9)	O(1)	0.96	2.40	3.285(4)	154(1)
O(1)	O(2)	0.91(2)	1.69(2)	2.567(2)	163(1)
O(7)	O(9)	0.98(2)	1.56(2)	2.537(2)	176(1)
O(10)	O(4)	1.08(2)	1.41(2)	2.481(2)	170(1)
O(11)	O(5)	1.01(2)	1.52(3)	2.535(3)	175(1)

und C—O-Bindungsabstände weniger (s. Tab. 2). Alle Sauerstoffatome außer O(6) sind als Donoroder Akzeptoratome an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Die Strukturen der beiden kristallografisch unabhängigen Kationen unterscheiden sich in Bezug auf die Konformation der N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—N-Gruppe des Siebenrings. Diese hat in einem Ion eine  $\lambda$ -Konformation, während im anderen eine Fehlordnung mit etwa gleichen Anteilen an  $\lambda$ - und  $\delta$ -Konformation vorliegt.

# 3. $[H_2L^2] [HC_4O_4]_2$ (3)

**3** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Entsprechend dem Säure/Basen-Verhältnis von 2:1 war zunächst offen, ob Hydrogenquadratationen neben  $[H_2L^2]^{2+}$ -Ionen oder Quadratationen neben  $[H_4L^2]^{4+}$ -Ionen vorliegen (vgl. [14]). Wegen der unterschiedlichen Basenstärke der beiden Arten von Stickstoffatomen in L<sup>2</sup> und der hohen Ladung von  $[H_4L^2]^{4+}$  war aber zu vermuten, dass nur die stärker basischen β-Stickstoffatome protoniert sind und daneben Hydrogenquadratationen vorliegen. Dies ist nach den Daten der Strukturbestimmung und der Analyse des ausgedehnten H-Brückensystems in der Tat der Fall.



Abb. 4. Kette der Hydrogenquadratationen in 3.



O(42) O(71)	1.23(6) 1.29	(6) 2.518(5)	179(3)
X Y	d(X—H) d(H··	$\cdot \mathbf{Y}$ ) d(X $\cdots \mathbf{Y}$ )	$\measuredangle X - H \cdots Y$
Wasserstoffbrück	kenbindungen X—	-H···Y:	
C(53)-C(54)	1.425(6)		
C(53)-O(53)	1.225(5)	C(74)-O(74)	1.207(5)
C(52)-C(53)	1.477(6)	C(73)-C(74)	1.471(6)
C(52)-O(52)	1.233(6)	C(73)-O(73)	1.244(5)
C(512)-C(54)	1.517(12)	C(72)-C(73)	1.415(6)
C(512)-C(52)	1.297(16)	C(72)-O(72)	1.290(5)
C(512)-O(512)	1.221(15)	C(71)-C(74)	1.478(6)
C(511)-C(52)	1.648(14)	C(71)-C(72)	1.401(5)
C(511)-C(54)	1.384(14)	C(71)-O(71)	1.268(5)
C(511)-O(511)	1.263(15)	C(64)-O(64)	1.239(5)
C(44)-O(44)	1.222(4)	C(63)-C(64)	1.435(6)
C(43)-C(44)	1.485(5)	C(63)-O(63)	1.283(5)
C(43)-O(43)	1.265(4)	C(62)-C(63)	1.407(6)
C(42)-C(43)	1.394(5)	C(62)-O(62)	1.291(5)

Tab. 3. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungs-

C(54)-O(54)

C(61)-O(61)

C(61)-C(62)

C(61)-C(64)

winkel[°] in  $[H_2L^2]$   $[HC_4O_4]_2$  (**3**).

1.242(4)

1.435(5)

1.479(5)

1.310(4)

C(41)-O(41)

C(41)-C(42)

C(41)-C(44)

C(42)-O(42)

		U			
Х	Y	d(X—H)	$d(H \cdots Y)$	$d(X \cdots Y)$	$\measuredangle X -\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!\!- H \cdots Y$
O(42)	O(71)	1.23(6)	1.29(6)	2.518(5)	179(3)
O(54)	O(43)	1.22(6)	1.32(6)	2.527(6)	168(3)
O(62)	O(511)	1.22	1.48	2.552(7)	142
O(62)	O(512)	1.22	1.50	2.523(7)	136
O(72)	O(63)	1.06(4)	1.65(4)	2.462(4)	139(2)
N(1)	O(53)	0.90	2.02	2.786(4)	142
N(1)	O(43)	0.90	2.12	2.916(5)	147
N(2)	O(61)	0.86	2.33	2.970(5)	132
N(3)	O(52)	0.90	2.07	2.891(4)	152
N(3)	O(53)	0.90	2.22	3.010(6)	146
N(4)	O(53)	0.86	2.17	2.933(6)	147
N(21)	O(41)	0.90	1.92	2.800(4)	167
N(21)	O(71)	0.90	2.24	2.977(6)	139
N(22)	O(73)	0.86	2.05	2.888(4)	164
N(23)	O(41)	0.90	2.00	2.841(5)	155
N(23)	O(44)	0.90	2.35	3.104(5)	142

dung von drei der vier HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen an die beiden zweifach protonierten, aber unterschiedlich konfigurierten (im folgenden als  $L^{2a}$  und  $L^{2b}$  bezeichneten) N<sub>4</sub>-Makrocyclen (s. Abb. 5). Zwei Faktoren sind zu erkennen:  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen und den Quadratatringen sowie eine Reihe kurzer interionischer H-Brückenbindungen (s. Tab. 3).

Phenyl- und Quadratatringe liegen jeweils nahezu parallel im Abstand von 3.3 bis 3.5 Å übereinander. (Die Diederwinkel zwischen den mittleren Ebenen betragen 4.4 bis 23.9°.) Bis zu vier Wasserstoffbrückenbindungen im Bereich von 2.786(4) bis 3.104(5) Å zwischen den Hydrogenquadratationen und den Amin- bzw. Ammoniumgruppen von L<sub>2a</sub> und L<sub>2b</sub> unterstützen diese Wechselwirkung. Im Gitter kommt es zur Ausbildung einer Schichtstruktur mit Doppel-

Abb. 5. Bindung der Hydrogenquadratationen an die unterschiedlich konfigurierten Makrocyclen  $L^{2a}$  und  $L^{2b}$ .

L<sup>2b</sup>

Die vier kristallografisch unabhängigen Hydrogenquadratationen bilden über sehr kurze H-Brückenbindungen eine Kette entlang der a-Achse (s. Abb. 4). Die Verknüpfung erfolgt im Gegensatz zur Verbindung 1 über Sauerstoffatome, die zueinander in cis-Stellung stehen. Die dazwischenliegende C-C-Bindung ist die kürzeste, die ihr gegenüberliegende Bindung die längste Bindung im Quadratatring. Ein interessantes Detail der Struktur ist die Anbin1.302(5)

1.214(5)

1.466(6)

1.491(6)



Abb. 6. Struktur der  $[C_4O_4 \cdot 4H_2O]^{2-}$ -Schichten in **4**.

schichten parallel zur ab-Ebene, aus denen ein Teil des Moleküls L<sub>b</sub> herausragt.

Abschließend noch einige Bemerkungen zur Konformation von L<sup>2a</sup> und L<sup>2b</sup> : L<sup>2b</sup> hat eine sattelförmige Struktur mit einem Diederwinkel von 68.9° zwischen den Phenylringen. Diese Konformation liegt auch im Perrhenat- und Hydrobromid dieses Makrocyclus vor [17]. In L<sup>2a</sup> beträgt der Diederwinkel zwischen den Phenylringen nur 30.1°. Die Struktur ist aber stufenförmig. Sowohl in L<sup>2a</sup> als auch in L<sup>2b</sup> sind die intramolekularen Abstände zwischen den Stickstoffatomen wegen der positiven Ladungen um ungefähr 0.5 Å größer als im neutralen Liganden [16].

## 4. [H<sub>2</sub>cyclam][C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O (4)

Das Addukt zwischen Cyclam und Quadratsäure im Verhältnis 1:1 bildete sich in glatter Reaktion. Die Säurekonstanten der Quadratsäure und die Basenkonstanten des Cyclams ( $pK_B = 3.24$  und 3.82 [26]) erlauben a priori keine eindeutige Aussage, ob die Quadratsäure einfach oder zweifach deprotoniert ist, da die Ausbildung von H-Brückenbindungen diese Werte beeinflussen kann. Das Addukt [H<sub>2</sub>cyclam][C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O (4) kristallisiert triklin mit einer Formeleinheit in der zentrosymmetrischen Elementarzelle. Anion und Kation besetzen somit spezielle Lagen, die Wassermoleküle allgemeine Lagen. Bei der Bildung des Addukts kommt es, wie die Strukturbestimmung zeigte, zur Übertragung von zwei Protonen pro Formeleinheit. Die Quadratsäure liegt somit im Gegensatz zur Verbindung 3 als Dianion vor, das Cyclam ist an zwei gegenüberliegenden Stickstoffatomen protoniert. Addukte des Cyclams mit organischen Säuren sind in neue-

Tab. 4. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in [H2cyclam][C4O4] $\cdot$ 4H2O (4)

white $[]$ in $[\Pi_2 \text{cycland}][C_4 O_4] \cdot 4\Pi_2 O(4).$						
O(1)-C(	(2)	1.254(2)	C(14)-N	(12)-C(13)	114.01(17)	
O(2)-C(	(1)	1.251(2)	C(15)-N	(11)-C(11)	113.11(18)	
C(1)-C(	(2)	1.459(3)	C(15)	-C(14)'	1.510(3)	
C(1)-C(	(2)'	1.462(3)	C(14)	)-C(15)	1.510(3)	
N(11)-C	C(15)	1.451(3)	C(12)	)-C(13)	1.509(4)	
N(11)-C	2(11)	1.462(3)	C(11)	)-C(12)	1.517(4)	
N(12)-C	2(14)	1.479(3)	N(12)	)-C(13)	1.487(3)	
Wasserstoffbrückenbindungen X—H····Y:						
X	Y	d(X—H)	$d(H \! \cdots Y)$	$d(X \cdots Y)$	$\measuredangle X - H \cdots Y$	
X V O(21) 0	Y O(2)	d(X—H) 0.93(3)	$\frac{d(H\cdots Y)}{1.87(2)}$	d(X··· Y) 2.794(2)	∡ X—H… Y 171(1)	
X V O(21) 0 O(21) 0	Y D(2) D(22)	d(X—H) 0.93(3) 0.88(2)	d(H····Y) 1.87(2) 2.10(3)	d(X···Y) 2.794(2) 2.877(2)	∠ X—H····Y 171(1) 162(1)	
X O(21) 0 O(21) 0 O(22) 0	Y D(2) D(22) D(1)	d(X—H) 0.93(3) 0.88(2) 0.86(2)	d(H····Y) 1.87(2) 2.10(3) 2.01(2)	d(X···Y) 2.794(2) 2.877(2) 2.825(2)	∡ X—H…Y 171(1) 162(1) 159(1)	
X O(21) 0 O(21) 0 O(22) 0 O(22) 0	Y D(2) D(22) D(1) D(2)	d(X—H) 0.93(3) 0.88(2) 0.86(2) 0.81(3)	d(H····Y) 1.87(2) 2.10(3) 2.01(2) 2.08(2)	d(XY) 2.794(2) 2.877(2) 2.825(2) 2.887(2)	<u>∡ X</u> —H… Y 171(1) 162(1) 159(1) 153(1)	
X O(21) 0 O(21) 0 O(22) 0 O(22) 0 N(12) 0	Y D(2) D(22) D(1) D(2) D(1)	d(X—H) 0.93(3) 0.88(2) 0.86(2) 0.81(3) 0.89(3)	d(H···Y) 1.87(2) 2.10(3) 2.01(2) 2.08(2) 1.95(2)	d(X···Y) 2.794(2) 2.877(2) 2.825(2) 2.887(2) 2.774(3)	∠ X—H···Y 171(1) 162(1) 159(1) 153(1) 153(1)	
X (21) ( O(21) ( O(22) ( O(22) ( N(12) ( N(12) (	Y D(2) D(22) D(1) D(2) D(1) D(1) N(11)	d(X—H) 0.93(3) 0.88(2) 0.86(2) 0.81(3) 0.89(3) 0.90(2)	$\begin{array}{c} d(H \cdots Y) \\ \hline 1.87(2) \\ 2.10(3) \\ 2.01(2) \\ 2.08(2) \\ 1.95(2) \\ 2.20(2) \end{array}$	d(XY) 2.794(2) 2.877(2) 2.825(2) 2.887(2) 2.774(3) 2.870(3)	∠ X—H···Y 171(1) 162(1) 159(1) 153(1) 153(1) 121(1)	
X (0(21)) O(21) (0 O(22) (0 O(22) (0 N(12) (0 N(12) (1 C(14) (1)	Y O(2) O(22) O(1) O(2) O(1) N(11) O(22)	d(X—H) 0.93(3) 0.88(2) 0.86(2) 0.81(3) 0.89(3) 0.90(2) 0.96	$\begin{array}{c} d(H \cdots Y) \\ \hline 1.87(2) \\ 2.10(3) \\ 2.01(2) \\ 2.08(2) \\ 1.95(2) \\ 2.20(2) \\ 2.54(3) \end{array}$	$\begin{array}{c} d(X \cdots Y) \\ \hline 2.794(2) \\ 2.877(2) \\ 2.825(2) \\ 2.887(2) \\ 2.774(3) \\ 2.870(3) \\ 3.408(3) \end{array}$	∠ X—H···Y 171(1) 162(1) 159(1) 153(1) 153(1) 121(1) 151	

rer Zeit vielfach als interessante Beispiele für molekulare Architekturen charakterisiert worden, da wegen der negativen Ladung des H-Donors und der positiven Ladung des H-Akzeptors besonders starke H-Brückenbindungen entstehen [4]. Wegen der Analogie zu 4 interessieren hiervon besonders die Verbindungen, die ebenfalls [H<sub>2</sub>cyclam]<sup>2+</sup> Ionen enthalten [27-31].

In der Struktur von 4 lassen sich zwei Bauelemente unterscheiden: Schichten der Zusammensetzung [C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup> und die zwischen ihnen eingelagerten  $[H_2 cyclam]^{2+}$ -Ionen. Die Schichten (s. Abb. 6) verlaufen parallell zur bc-Ebene im Abstand von 7.822 Å zueinander. Zwei Wassermoleküle verbinden hierin die [C4O4]2--Ionen über relativ lange (2.825(2) Å) Wasserstoffbrückenbindungen zu Bändern entlang der b-Achse; die beiden weiteren Wassermoleküle bilden über O-H···O(H2O)- und O—H···O(C)-Brückenbindungen Querverbindungen. Insgesamt entsteht eine locker gepackte und stark gewellte Schicht mit O····O-Abständen von 2.877(2) und 2.794(2) Å. Das Quadratation weicht, wie seine C-C- und C-O-Abstände zeigen (s. Tab. 4), praktisch nicht von der idealen vierzähligen Symmetrie ab. Die Ladungsverteilung ist somit sehr ausgeglichen. Zwischen den Quadratat-Wasser-Schichten befinden sich die [H<sub>2</sub>cyclam]<sup>2+</sup>-Ionen. Der Diederwinkel zwischen diesen Schichten und der mittleren Ebene durch diese Ionen beträgt 41.5°. Die Vernetzung (s. Abb. 7) erfolgt über eine Reihe von N-H- und schwächeren C-H-Brückenbindungen zu O(1) und O(2).

Relativ kurz mit 2.774(2) Å Länge ist die H-Brückenbindung zwischen den entgegengesetzt gela-



Abb. 7. Verknüpfung der  $[C_4O_4 \cdot 4H_2O]^{2-}$ -Schichten mit den  $[H_2cyclam]^{2+}$ -Ionen.



Abb. 8. Struktur des  $[H_2 cyclam]^{2+}$ -Ions in **4**.

denen Atomen N(12) bzw. N(12a) und O(1) bzw. O(1a). Letztere sind damit wie O(2) und O(2a) an zwei H-Brücken beteiligt. Im  $[H_2cyclam]^{2+}$ -Ion sind die C—N-Bindungen an den protonierten Stickstoffatomen um 0.027(3) Å (Mittelwert) länger als an den nichtprotonierten. Dies stimmt mit Literaturdaten überein [27–31]. Das  $[H_2cyclam]^{2+}$ -Ion besitzt die übliche *trans*-III- oder [3434]-Konformation [30] und ist bemerkenswert flach mit fast perfekt gestaffelten C—C- und C—N-Bindungen. Seine Struktur wird durch zwei intramolekulare N—H···N-Brückenbindungen der Länge 2.870(3) Å stabilisiert (s. Abb. 8).

Abschließend ist festzuhalten, dass diese vier Quadratsäureaddukte eine äußerst vielseitige Strukturchemie besitzen. Als Strukturelemente treten u. a. dimere Quadratateinheiten, Ketten aus Quadratsäuremolekülen und/oder Hydrogenquadratationen, Schichten sowie leiterähnliche Bauelemente auf. Neben den eingangs genannten Eigenschaften der Quadratsäure und ihrer deprotonierten Spezies sind dafür die konformative Flexibilität und die zum Teil unterschiedliche Basizität der Stickstoffatome der Basen maßgebend.

#### **Experimenteller Teil**

Synthesen

#### [Pyrimidinium][hydrogenquadratat], [C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>][HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] (1)

Zu 0.08 ml (1 mmol) Pyrimidin in 20 ml THF gibt man 114 mg (1 mmol) Quadratsäure und erhitzt 2 h unter Rückfluss. Beim Eindunsten an der Luft bilden sich nach 3-4 d farblose, luftstabile Kristalle von **1**. Ausbeute: 151 mg (78 %). C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (194.15): ber. C 49.49, H 3.12, N 14.43; gef. C 49.35, H 3.08, N 14.26.

## $[C_9H_{11}N_2][HC_4O_4] \cdot 0.5H_2C_4O_4$ (2)

Eine Suspension von 290 mg (1 mmol) L<sup>1</sup> [16] und 340 mg (3 mmol) Quadratsäure wird in 40 ml Wasser 2 – 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert. Aus der gelben klaren Lösung erhält man nach 1 d bei 50 °C gelbe, würfelförmige Kristalle. Ausbeute: 520 mg (82.0 %).  $C_{15}H_{13}N_2O_6$  (317.28): ber. C 56.78, H 4.13, N 8.83; gef. C 56.60, H 4.24, N 8.96.

#### $[H_2L^2]$ $[HC_4O_4]_2$ (3)

Eine Suspension von 300 mg des Dibenzomakrozyclus  $C_{18}H_{24}N_4$  (L<sup>2</sup>) und 460 mg Quadratsäure in 40 ml Wasser wird 2 – 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man ab und engt die gelb-braune klare Lösung bei 50 °C ein. Nach 2 – 3 d bilden sich gelbe, prismatische Kristalle von **3**. Ausbeute 760 mg (72.4 %).  $C_{26}H_{28}N_4O_8$  (262.25): ber. C 59.54, H 5.34, N 10.69; gef. C 59.46, H 5.56, N 10.86.

#### $[H_2 cyclam][C_4 O_4] \cdot 4H_2 O(4)$

Eine Lösung von 200 mg(1 mmol) 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) und 114 mg Quadratsäure in 20 ml Ethanol/Wasser 1:1 wird 2 h am Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich 4 als farbloses Pulver. Ausbeute: 310 mg (80 %). Für die Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle erhielten wir durch Diffusion von Tetrahydrofuran in die Mutterlauge.  $C_{14}H_{34}N_4O_8$  (386.5): ber. C 43.15, H 8.87, N 14.50; gef. C 43.10, H 8.91, N 14.44.

#### Strukturuntersuchungen

Kristalldaten und Details zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 5 zusammengestellt bzw. der obigen Diskussion zu entnehmen.

Zur Messung der Daten bei 296 K diente ein Nonius CAD 4 Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung:  $\lambda = 0.71074$  Å,  $\omega/2\theta$ -scan, Scanbereich 4–54° bei den Verbindungen **1–3** bzw. 4–64° bei **4**). Die Daten

	1	2	3	4
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>1</sub> 5H <sub>1</sub> 3N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C26H28N4O8	$C_1 4H_3 4N_4O_8$
Molmasse [g/mol]	194.15	317.28	524.52	386.5
Raumgruppe	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	$P\overline{1}$
<i>a</i> [Å]	6.0680(10)	7.375(2)	19.136(4)	7.822(2)
<i>b</i> [Å]	6.6500(10)	11.223(2)	18.546(4)	8.003(2)
<i>c</i> [Å]	10.834(10)	18.155(4)	14.000(3)	8.757(2)
α [°]	96.78(3)	73.06(3)	90	64.92(3)
β [°]	100.97(3)	84.65	101.50(3)	83.50
γ[°]	108.61(3)	78.00(3)	90	82.47(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	399.17(12)	71405.3(6)	4868.8(18)	491.2(2)
Zahl der Formeleinheiten	2	4	8	1
Ber. Dichte $[g \cdot cm^{-3}]$	1.615	1.500	1.431	1.306
$\mu$ (Mo-K <sub>a</sub> [mm <sup>-1</sup> ]	0.133	0.118	0.108	0.106
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	$0.4 \times 0.5 \times 0.1$	$0.4 \times 0.3 \times 0.2$	$0.6 \times 0.3 \times 0.25$	$0.35 \times 0.2 \times 0.1$
Zahl der gem. Reflexe	2971	6188	7426	2537
Zahl der unabh. Reflexe	2743	6122	7126	2366
Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	1442	4138	5172	1236
Anzahl der Parameter	151	465	760	146
<i>R</i> 1-Wert (mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ )	0.0583	0.0513	0.0697	0.0439
wR2-Wert (alle Reflexe)	0.1928	0.1638	0.2031	0.1247
Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.60/-0.30	0.52/-0.24	0.81/-0.25	0.17/-0.23

Tab. 5. Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung.

sind absorptionskorrigiert ( $\psi$ -scan). Strukturlösung und Verfeinerung mit voller Matrix gegen  $F_{obs}^2$  erfolgten mit den SHELX-Programmpaketen [32]. Die Lagen aller an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden bis auf H(62) in der Struktur von **3** in Differenzsynthesen aufgefunden und isotrop verfeinert. Die Strukturen der Verbindungen **2** (s.o.) und **3** sind fehlgeordnet; in **3** ist ein HC<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion sowie eine N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—N-Gruppe betroffen. Letztere liegt je zur Hälfte in  $\lambda$ - bzw.  $\delta$ -Konformation vor, was sich

- G. R. Desiraju, Crystal Engeneering: The Design of Organic Solids, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [2] G. R. Desiraju (Hrsg.), C. V. K. Sharma, The Crystal as a Supramolecular Entity, Wiley, Chichester (1995).
- [3] G. Seitz, P. Imming, Chem. Rev. 92, 1227 (1992).
- [4] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, J. Am. Chem. Soc. **116**, 909 (1994); M. Hargittai, I. Hargittai, Advances in Molecular Structure Research, Vol. 2, CT: JAI Press, Greenwich (1998).
- [5] M. T. Reetz, S. Höger, K. Harm, Angew. Chem. 106, 193 (1994), Angew. Chem., Int. Ed. 33, 181 (1994).
- [6] I. L. Karle, D. Ranganathan, V. Haridas, J. Am. Chem. Soc. 118, 7126 (1996).
- [7] O. Angelova, V. Velikova, T. Kolev, V. Radomirska, Acta Crystallogr. C52, 3252 (1996).
- [8] T. Kolev, H. Preut, P. Bleckmann, V. Radomirska, Acta Crystallogr. C53, 805 (1997); T. Kolev, R. Stahl, H. Preut, P. Bleckmann, V. Radomirska, Z. Kristallogr. 213, 69 (1998).

auch auf die Lagen angrenzender Atome auswirkt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Verbindungen sind als "supplementary publication no. CCDC" beim Cambridge Crystallographical Data Centre hinterlegt. Kopien dieser Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, CambridgeCB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] T. Kolev, R. Stahl, H. Preut, L. Koniczek, P. Bleckmann, V. Radomirska, Z. Kristallogr. NCS 212, 417 (1997) und 213, 167 (1998).
- [10] B. Bouma, H. Kodijman, J. Kroon, E. Grech, B. Brzezinski, Acta Crystallogr. C55, 1824 (1999).
- [11] E.J. Mc.Lean, P.S. Wheatley, G. Ferguson, C. Glidewell, Acta Crystallogr. C55, 1892 (1999).
- [12] E. J. Mc Lean, P. S. Wheatley, G. Ferguson, C. Glidewell, A. J. Lough, Acta Crystallogr. C55, 1896 (1999).
- [13] T. Kolev, Z. Glavcheva, R. Petrova, O. Angelova, Acta Crystallogr. C56, 110 (2000).
- [14] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, Acta Crystallogr. B57, 591 (2001).
- [15] J. Bergmann, A. Brynolf, Tetrahedron Lett. 30, 2979 (1989); E. Betakis, S. Piesch, W. Ried, Synthesis 820 (1988); P.A. Gugger, D. C. R. Hockless, G. F. Swiegers, S. B. Wild, Inorg. Chem. 33, 5671 (1994).
- [16] R. Feldhaus, J. Köppe, R. Mattes, Z. Naturforsch. 51b, 869 (1996).

- [17] J. Köppe, R. Mattes, unveröffentlicht; J. Köppe, Diplomarbeit, Münster (1993).
- [18] R. Feldhaus, J. Köppe, R. Mattes, U. Voet, Z. Naturforsch. **51b**, 1449 (1996); R. Mattes, U. Voet, Z. Naturforsch. **54b**, 321 (1999).
- [19] U. Heinl, U. Kleinitz, R. Mattes, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [20] D. Braga, F. Grepioni, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 911 (1998); D. Braga, L. Maini, L. Prodi, A. Caneschi, R. Sessoli, F. Grepioni, Chem. Eur. J. 6, 1310 (2000).
- [21] L.-W. Huan, C.-J. Yan, K. J. Lin, Chem. Eur. J. 8, 396 (2002).
- [22] J. C. Speakman, Structure and Bonding **12**, 141 (1972).
- [23] D. Hadzi, S. Bratos, in P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Hrsg.): The Hydrogen Bond, North-Holland, Amsterdam (1976); B. Orel, D. Hadzi, F. Cabassi, Spectrochim. Acta **31A**, 169 (1975); F. Claydon, N. Sheppard, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1431 (1969).

- [24] R. Mattes, D. Göhler, J. Mol. Struct. 68, 59 (1980); R. Mattes, A. Dorau, Z. Naturforsch. 41b, 808 (1986).
- [25] D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, F. Mota, C. Rovira, J. J. Novoa, Chem. Eur. J. 6, 4535 (2000).
- [26] E. K. Barefield, F. Wagner, A. W. Herlinger, A. R. Dahl, Inorg. Synth. 16, 220 (1976).
- [27] G. Ferguson, C. Glidewell, R. M. Gregson, P. R. Meehan, Acta Crystallogr. B54, 139 (1998).
- [28] G. Ferguson, R. M. Gregson, C. Glidewell, Acta Crystallogr. C55, 815 (1999).
- [29] E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, R.A. Toscano, J. Gomez-Lara, J. Chem. Crystallography 30, 339 (2000).
- [30] I. K. Becker, R. Mattes, Z. Anorg. Allg. Chem., 622, 105 (1996).
- [31] K. R. Adam, M. Antolovich, I. M. Atkinson, A. J. Leong, L. F. Lindoy, B. J. McCool, R. L. Davis, C. H. L. Kennard, P. A. Tasker, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1539 (1994).
- [32] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen (1993, 1998).