

Polysulfonylamine, LI [1]

Synthese von zwei Kronenether-Komplexen des Kaliumdimesylamids und Kristallstruktur von $[K(18\text{-Krone-6})][N(SO_2CH_3)_2] \cdot 2 CH_3OH$ bei $-95^\circ C$

Polysulfonylamine, LI [1]

Synthesis of Two Crown Ether Complexes of Potassium Dimesylamide and Crystal Structure of $[K(18\text{-Crown-6})][N(SO_2CH_3)_2] \cdot 2 CH_3OH$ at $-95^\circ C$

Armand Blaschette*, Firouz Safari, Karl-Heinz Nagel und Peter G. Jones*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Postfach 33 29, D-38023 Braunschweig

Z. Naturforsch. **48b**, 1355–1359 (1993); eingegangen am 4. Juni 1993

Polysulfonylamine, (18-Crown-6)potassium Dimesylamide,
(Dibenzo-18-crown-6)potassium Dimesylamide, Synthesis, Crystal Structure

The complexes $[K(18\text{-crown-6})][N(SO_2CH_3)_2]$ and $[K(\text{dibenzo-18-crown-6})][N(SO_2CH_3)_2]$ are obtained as white solids from equimolar methanolic solutions of $KN(SO_2CH_3)_2$ and the appropriate crown ether. The former complex crystallizes at $-25^\circ C$ from methanol as a labile (1/2) solvate (title compound). The crystallographic data of the solvate at $-95^\circ C$ are: orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 848.2(4)$, $b = 1233.2(4)$, $c = 2496.6(10)$ pm, $V = 2.612 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.373 \text{ Mg m}^{-3}$. The structure in the solid state consists of ion pairs. The potassium cation is coordinated by the six oxygen atoms of the crown ether and two oxygen atoms belonging to different sulfonyl groups of the anion. The bond distances are $K-O(\text{crown})$ 274.2–297.1 (mean value 288.7), $K-O(\text{sulfonyl})$ 283.8 and 284.5 pm. The potassium ion lies 74 pm out of the best plane of the crown ether oxygen atoms. One methanol molecule acts as a hydrogen-bond donor towards the nitrogen atom of the anion and as a hydrogen-bond acceptor towards the second methanol molecule. The coronand displays the frequently observed symmetry D_{3d} .

1. Einleitung

Als ein Ergebnis unserer Untersuchungen zur Koordinationschemie des potentiell ein- bis fünfzähligen Dimesylamid-Liganden $(CH_3SO_2)_2N^-$ beschrieben wir kürzlich die Darstellung des aus Methanol solvensfrei kristallisierenden Komplexes $[Na(15\text{-Krone-5})][N(SO_2CH_3)_2]$ [2]. Seine Kristallstruktur besteht aus Ionenpaaren, in welchen das Natriumion außer von den fünf Sauerstoffatomen des Kronenethers von einem Sauerstoffatom des Anions und, über eine relativ schwächere Wechselwirkung, vom Stickstoffatom des Anions koordiniert ist (Koordinationszahl 6+1).

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Darstellung von zwei Komplexen des Kaliumdimesylamids mit 18-Krone-6 bzw. Dibenzo-18-krone-6 sowie über die Festkörperstruktur des

mit zwei Molekülen Methanol pro Formeleinheit solvatisierten 18-Krone-6-Komplexes. Wichtigstes Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist der Befund, daß das Dimesylamid-Anion gegenüber dem Kronether-komplexierten K^+ als zweizähliger (α -O, ω -O)-Ligand und nicht, wie im analogen Natrium-Komplex, als zweizähliger O,N-Ligand wirkt.

2. Darstellung der Komplexe

$[K(18\text{-Krone-6})][N(SO_2CH_3)_2]$ und $[K(\text{Dibenzo-18-krone-6})][N(SO_2CH_3)_2]$ entstehen aus Kaliumdimesylamid und der äquimolaren Menge des jeweiligen Kronenethers in methanolischer Lösung. Der 18-Krone-6-Komplex kristallisiert bei $-25^\circ C$ aus Methanol als Disolvat $[K(18\text{-Krone-6})][N(SO_2CH_3)_2] \cdot 2 CH_3OH$. Dieses ist bei Raumtemperatur nur unter der Mutterlauge stabil; außerhalb derselben zerfallen die Kristalle rasch unter Abspaltung der locker gebundenen Solvensmoleküle. Hinweise auf eine entsprechende Solvation des Dibenzo-18-krone-6-Komplexes im kristallinen Zustand wurden nicht erhalten. Die beiden sol-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Blaschette oder Prof. Dr. P. G. Jones.

vensfreien Verbindungen und das Solvat sind farblose Festkörper; die beiden ersteren schmelzen scharf bei 118 bzw. 223 °C.

3. Festkörperstruktur der Titelverbindung

Kristalldaten: $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{KNO}_{12}\text{S}_2$, $M = 539,69 \text{ g mol}^{-1}$, farbloses Prisma *ca.* $0,8 \times 0,8 \times 0,4 \text{ mm}^3$ (aus Methanol bei -25°C), orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 848,2(4)$, $b = 1233,2(4)$, $c = 2496,6(10) \text{ pm}$, $V = 2,612 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1,373 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,073 \text{ pm}$, $\mu = 0,41 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1152$, $T = 178 \text{ K}$.

Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tab. I bis III wiedergegeben*. Die Verbindung bildet das in Abb. 1 dargestellte Ionenpaar, das durch bindende Wechselwirkungen des Kaliumions mit je einem Sauerstoffatom aus jeder Sulfonylgruppe des Anions zustandekommt. Das nicht zum Kalium koordinierende Stickstoffatom des Anions bindet über eine Wasserstoffbrücke ein Methanol-Molekül, dessen O-Atom in einer weiteren H-Brücke

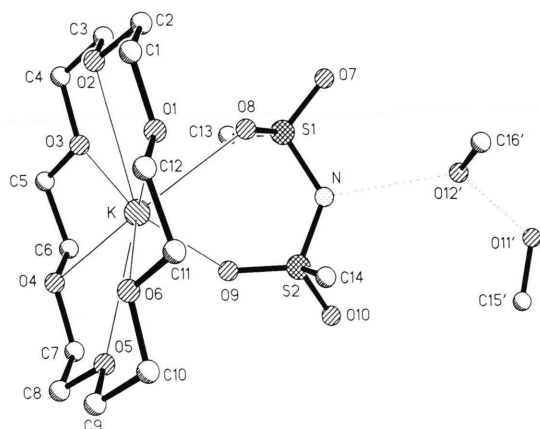


Abb. 1. Struktur der Titelverbindung im Kristall (ohne H-Atome). Radien sind willkürlich. Wasserstoffbrücken sind durch gebrochene Linien dargestellt.

* Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse (H-Atom-Koordinaten, vollständige Bindungslängen und -winkel, anisotrope Auslenkungsparameter, Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 400288 angefordert werden.

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$). U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
K	5711,6(9)	2763,5(7)	3835,6(3)	27,9(4)
O(1)	8382(3)	2170(2)	4473,0(9)	32,2(14)
O(2)	7305(3)	4352(2)	4541,3(10)	31,5(13)
O(3)	4636(3)	4850(2)	3937,8(10)	31,3(14)
O(4)	2393(3)	3212(2)	3740,6(10)	31,3(14)
O(5)	3426(3)	1030(2)	3701,0(10)	33,5(15)
O(6)	6156(3)	539(2)	4266,2(11)	34,5(15)
C(1)	9075(5)	2964(3)	4811,9(15)	37(2)
C(2)	8931(5)	4053(3)	4556(2)	34(2)
C(3)	7097(5)	5397(3)	4301,7(15)	33(2)
C(4)	5381(5)	5653(3)	4264(2)	33(2)
C(5)	2996(5)	5079(3)	3859(2)	33(2)
C(6)	2314(5)	4252(3)	3490,3(15)	34(2)
C(7)	1663(5)	2396(3)	3415(2)	39(2)
C(8)	1800(5)	1332(3)	3684(2)	38(2)
C(9)	3652(5)	-7(3)	3945(2)	36(2)
C(10)	5360(6)	-258(3)	3946(2)	41(3)
C(11)	7793(5)	304(3)	4330(2)	39(2)
C(12)	8463(5)	1110(3)	4705(2)	39(2)
S(1)	7991,1(10)	4424,9(7)	2716,9(4)	24,2(4)
S(2)	6431,8(11)	2628,3(7)	2311,2(3)	26,6(4)
N	7641(4)	3616(2)	2232,8(11)	27(2)
O(7)	9381(3)	5027(2)	2572,5(11)	36,0(14)
O(8)	8040(3)	3875(2)	3231,5(9)	29,6(14)
O(9)	5223(3)	2847(2)	2708,8(10)	31,2(12)
O(10)	5883(3)	2317(2)	1785,9(10)	39(2)
C(13)	6404(5)	5344(3)	2732(2)	31(2)
C(14)	7581(5)	1548(3)	2559(2)	43(2)
C(15)	8796(10)	2336(5)	352(3)	101(6)
O(11)	9886(7)	3128(5)	449(2)	127(6)
C(16)	11473(7)	2988(5)	1810(2)	69(3)
O(12)	10224(4)	3399(4)	1512,6(13)	72(2)

als Akzeptor gegenüber dem zweiten Methanol-Molekül fungiert. Abb. 2 vermittelt einen Eindruck von der Kristallpackung.

Das Kaliumion (Tab. II) ist von den sechs Sauerstoffatomen des Kronenethers in verzerrt hexagonaler Anordnung umgeben. Die O–K–O-Bindungswinkel benachbarter O-Ringatome (Mittelwert $58,3^\circ$) sind mit einer Ausnahme kleiner als der Idealwert von $60,0^\circ$ für eine koplanar-hexagonale Geometrie. Infolge der bindenden Kation-Anion-Wechselwirkungen ist das Metallkation um 74 pm aus der besten Ebene der O-Ringatome (s. unten) in Richtung auf das Anion herausgerückt. Die K–O(Ring)-Abstände liegen im Bereich $274,2$ – $297,1 \text{ pm}$ mit einem Mittelwert von $288,7 \text{ pm}$. Die beiden untereinander etwa gleich langen K–O(Anion)-Abstände (Mittelwert $284,2 \text{ pm}$) fallen in denselben Bereich. Legt man als Bewer-

K–O(1)	286,30(27)	K–O(5)	290,56(30)
K–O(2)	296,13(28)	K–O(6)	297,05(30)
K–O(3)	274,22(29)	K–O(8)	283,78(28)
K–O(4)	287,88(30)	K–O(9)	284,54(29)
O(1)–K–O(2)	58,48(8)	O(1)–K–O(8)	82,44(8)
O(2)–K–O(3)	58,38(8)	O(2)–K–O(8)	71,28(8)
O(3)–K–O(4)	60,12(8)	O(3)–K–O(8)	80,08(8)
O(4)–K–O(5)	58,64(8)	O(4)–K–O(8)	122,93(8)
O(5)–K–O(6)	56,42(8)	O(5)–K–O(8)	139,31(8)
O(6)–K–O(1)	57,48(8)	O(6)–K–O(8)	123,38(8)
O(1)–K–O(3)	116,83(8)	O(1)–K–O(9)	132,37(8)
O(1)–K–O(4)	150,29(8)	O(2)–K–O(9)	129,11(8)
O(1)–K–O(5)	113,83(8)	O(3)–K–O(9)	90,55(8)
O(2)–K–O(4)	111,61(8)	O(4)–K–O(9)	76,65(7)
O(2)–K–O(5)	149,34(7)	O(5)–K–O(9)	79,35(7)
O(2)–K–O(6)	109,74(8)	O(6)–K–O(9)	114,19(8)
O(3)–K–O(5)	118,64(9)	O(8)–K–O(9)	63,79(7)
O(3)–K–O(6)	151,07(8)	K–O–C	104,74(21) bis
O(4)–K–O(6)	109,36(8)		123,77(22)
N–S(1)	159,54(30)	S(1)–O(7)	143,94(28)
N–S(2)	160,38(32)	S(1)–O(8)	145,31(25)
C(13)–S(1)	176,02(38)	S(2)–O(9)	145,23(26)
C(14)–S(2)	176,31(42)	S(2)–O(10)	144,35(26)
S(1)–N–S(2)	120,11(18)	O(7)–S(1)–O(8)	116,05(16)
N–S(1)–O(7)	106,60(16)	O(9)–S(2)–O(10)	116,30(17)
N–S(1)–O(8)	112,53(16)	O–S–C	106,88(19) bis
N–S(2)–O(9)	113,19(15)		107,65(18)
N–S(2)–O(10)	107,29(16)	K–O(8)–S(1)	132,50(15)
N–S(1)–C(13)	106,05(18)	K–O(9)–S(2)	124,49(14)
N–S(2)–C(14)	105,25(19)		
C(16)–O(12)	138,89(59)	N...O(12)	284,7(4)
C(15)–O(11)	136,61(71)	O(12)...O(11)	269,2(5)

Tab. II. Koordinationspolyeder des Kaliumatoms und Bindungsparameter des Dimesylamid-Liganden und der Methanol-Moleküle (Abstände in pm, Winkel in °).

W–X–Y–Z	Abstand X–Y	Winkel W–X–Y	Torsionswinkel
O(1)–C(1)–C(2)–O(2)	149,19(56)	109,37(30)	67,3(4)
C(1)–C(2)–O(2)–C(3)	142,77(46)	108,84(34)	179,7(3)
C(2)–O(2)–C(3)–C(4)	143,18(45)	111,26(30)	176,7(3)
O(2)–C(3)–C(4)–O(3)	149,24(56)	109,71(33)	– 60,5(4)
C(3)–C(4)–O(3)–C(5)	142,87(46)	108,74(32)	– 176,8(3)
C(4)–O(3)–C(5)–C(6)	143,31(47)	111,75(30)	176,6(3)
O(3)–C(5)–C(6)–O(4)	149,12(56)	109,01(33)	64,3(4)
C(5)–C(6)–O(4)–C(7)	142,81(45)	109,00(29)	176,4(3)
C(6)–O(4)–C(7)–C(8)	143,38(44)	111,24(27)	178,8(3)
O(4)–C(7)–C(8)–O(5)	147,80(58)	109,43(30)	– 66,4(4)
C(7)–C(8)–O(5)–C(9)	142,93(49)	108,76(33)	– 178,7(3)
C(8)–O(5)–C(9)–C(10)	142,87(48)	112,07(32)	179,9(4)
O(5)–C(9)–C(10)–O(6)	148,13(65)	108,64(35)	62,6(4)
C(9)–C(10)–O(6)–C(11)	143,53(49)	108,54(34)	174,7(3)
C(10)–O(6)–C(11)–C(12)	142,71(48)	112,41(33)	– 174,7(3)
O(6)–C(11)–C(12)–O(1)	147,82(60)	107,99(34)	– 64,7(4)
C(11)–C(12)–O(1)–C(1)	143,18(46)	109,87(31)	– 177,6(3)
C(12)–O(1)–C(1)–C(2)	142,14(45)	111,62(28)	– 178,9(3)

Tab. III. Bindungsparameter des 18-Krone-6-Liganden (Abstände in pm, Winkel in °).

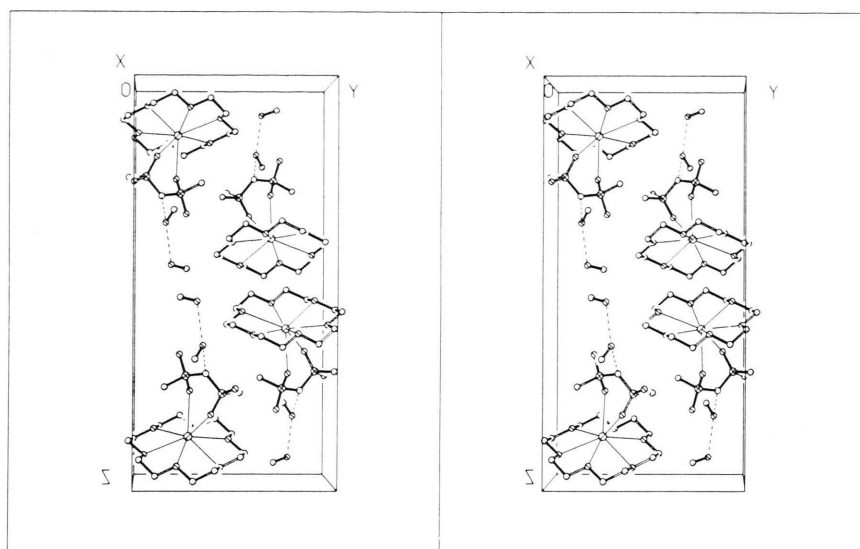


Abb. 2. Stereographisches Packungsdiagramm der Titelverbindung mit Blickrichtung parallel zur x -Achse.

tungsgrößen den konventionellen van der Waals-Radius des Sauerstoffs (152 pm [3]) und den Ionenradius für achtfach koordiniertes Kalium (165 pm [4]) zugrunde, so unterschreitet der kürzeste bzw. längste K–O-Abstand die Summe dieser Radien um 14 bzw. 6%. Eine auffallend ähnliche Koordinationsgeometrie besitzt das Kaliumion in dem kürzlich beschriebenen [5] Komplex $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{Si}(1,2\text{-benzoldiolat})_2\text{F}]$, der ebenfalls unter Ausbildung von Ionenpaaren mit achtfach O-koordiniertem Kalium kristallisiert; die K–O(Ring)-Abstände betragen dort 281–296 pm mit einem Mittelwert von 287,2 pm, die K–O(Anion)-Abstände 280,6 und 289,7 pm, der Abstand des K^+ von der besten Ebene der O-Ring-atome 75 pm.

Die Bindungslängen und -winkel des Dimesylamid-Liganden (Tab. II) unterscheiden sich nur geringfügig von denen des gleichen Anions im eingangs erwähnten Natrium-Komplex; bezüglich einiger Einzelheiten wird daher auf Lit. [2] verwiesen. Bemerkenswert ist, daß das Anion in dem hier beschriebenen Ionenpaar als zweizähniger O,O-Ligand wirkt, obwohl sein Ladungszentrum formal am Stickstoff lokalisiert ist. Anhand der Torsionswinkel in der Ringsequenz ist erkennbar, daß der resultierende sechsgliedrige „Chelatring“ entsprechende einer „Twist“-Konformation stark gewellt ist: K–O(8)–S(1)–N –65, O(8)–S(1)–N–S(2) 37, S(1)–N–S(2)–O(9) 28, N–S(2)–O(9)–K –77, S(2)–O(9)–K–O(8) 46, O(9)–K–O(8)–S(1) 26°.

Die Innenwinkelsumme des Sechsrings ist mit 546,5° erheblich kleiner als der Idealwert von 720° für ein planares Hexagon.

Die Wasserstoffatome der locker über H-Brücken in Gitterhohlräume zwischen den Ionenpaaren eingebauten Methanol-Moleküle (Abb. 2) konnten nicht sicher lokalisiert werden. In Tab. II sind daher lediglich die Schweratomabstände der beiden Wasserstoffbrücken angegeben.

Der Coronand (Tab. III) weist die für Kronenether-Strukturen charakteristischen [6] Verkürzungen der C–C-Abstände (147,8–149,2, Mittelwert 148,6 pm) gegenüber dem Standardwert 153,0 pm für $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^3)$ [7] auf, während die C–O-Abstände (142,1–143,5, Mittelwert 143,0 pm) erwartungsgemäß nicht wesentlich vom Standardwert 142,6 pm für $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--O}$ abweichen. Die Verkürzung der C–C-Abstände ist vermutlich nicht, wie früher angenommen, ein thermischer Effekt, denn sie wird auch in der bei 20 K durch Röntgenbeugung ermittelten Struktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{--ClO}_4$ beobachtet (Mittelwert 149,6 pm) [8]. Der Erwartung entsprechend [6] liegen die O–C–C-Winkel im Bereich 108,0–109,9°, die C–O–C-Winkel im Bereich 111,2–112,4°. Von den sechs O-Atomen des Kronenethers befinden sich alternierend drei oberhalb und drei unterhalb der besten O_6 -Ebene; der größte Abstand ist +22,9 pm für O(2), der kleinste –16,6 pm für O(5), der mittlere Abstand zur besten Ebene 19,9 pm. Die Torsionswinkel-Sequenz des 18-gliedrigen Makrocyclus ist vom Typ $(g^+aa)_6$,

d. h. der Ring besitzt die häufig zu beobachtende Kronen-Konformation mit nahezu unverzerrter D_{3d} -Symmetrie.

4. Experimenteller Teil

Dimesylamin wurde auf bekannte Weise [9] hergestellt. $\text{KN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ erhält man durch Neutralisation einer wäßrigen $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ -Lösung mit eingestellter Kaliumhydroxid-Lösung. Das Salz kristallisiert ohne Hydratwasser [10] und wird über P_4O_{10} (100 °C/0,1 mbar/24 h) von anhaftendem Wasser befreit; es schmilzt bei 182 °C (Lit. [11]: 180 °C).

(18-Krone-6)kalium-dimesylamid

Zu einer Lösung von 2,00 g (9,47 mmol) $\text{KN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ in 40 ml wasserfreiem Methanol gibt man 2,50 g (9,47 mmol) 18-Krone-6 und rührt 4 h bei R.T. Die Lösung wird bei vermindertem Druck auf 20 ml eingeeengt und bei –25 °C zur Kristallisation belassen. Die abgetrennten Kristalle werden 3 h bei R.T. im dynamischen Vakuum (0,01 mbar) getrocknet und dabei vollständig desolvatisiert. Ausbeute 3,36 g (75%). Schmp. 118 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): $\delta = 2,79$ (s, 6 H, CH_3SO_2), 3,57 (s, 24 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{KNO}_{10}\text{S}_2$ (475,62)

Ber. C 35,35 H 6,36 N 2,95 S 13,48%,

Gef. C 35,29 H 6,51 N 2,93 S 13,44%.

(Dibenzo-18-krone-6)kalium-dimesylamid

2,00 g (9,47 mmol) $\text{KN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ und 3,41 g (9,47 mmol) Dibenzo-18-krone-6 werden in 70 ml abs. Methanol unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird 4 h zum Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf R.T. fallen gelbliche Kristalle aus. Nach Umkristallisation aus Acetonitril wird farbloses Reinpro-

dukt erhalten. Ausbeute 3,90 g (72%). Schmp. 223 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): $\delta = 2,77$ (s, 6 H, CH_3SO_2), 3,95–4,35 (16 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 7,13 (s, 8 H, H_{ar}).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{KNO}_{10}\text{S}_2$ (571,71)

Ber. C 46,22 H 5,29 N 2,45 S 11,22%,

Gef. C 46,38 H 5,26 N 2,51 S 11,30%.

Röntgenstrukturanalyse

Datensammlung und -reduktion: Der Kristall wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R 3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz). Bis $2\theta_{\text{max}} 52^\circ$ wurden 2918 unabhängige Reflexe gemessen. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im 2θ -Bereich 20–24° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Es wurden die Programmsysteme Siemens SHELXTL-PLUS und SHELXL-92 verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt, wobei die Methanol-H-Atome schlecht aufgelöst waren. Die absolute Struktur wurde nach der x -Methode [12] bestimmt; $x = 0,10(7)$. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0424P)^2 + 0,9515P]$, wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Das endgültige $wR(F^2)$ betrug 0,091, mit einem konventionellen $R(F) = 0,034$; 295 Parameter; $S = 1,07$; max. $\Delta/\sigma = 0,02$; max. $\Delta\rho = 0,25 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln sowie Herrn A. Weinkauff für technische Assistenz bei der Röntgenstrukturanalyse.

- [1] L. Mitt.: A. Blaschette, O. Hiemisch, H. Schächter, F. Safari, P. G. Jones, I. Lange, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, im Druck.
- [2] A. Blaschette, K.-H. Nagel, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **48b**, 893 (1993).
- [3] A. Bondi, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964).
- [4] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Ser. A, **32**, 751 (1976).
- [5] U. Dettlaff-Weglikowska, E. Hey-Hawkins, H. G. v. Schnering, Z. Naturforsch. **46b**, 609 (1991).
- [6] I. Goldberg, in S. Patai und Z. Rappoport (Herausg.): Crown Ethers and Analogs, S. 359, John Wiley & Sons, Chichester (1989).
- [7] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Bram-

- mer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1987**, S 1.
- [8] P. Luger, C. André, R. Rudert, D. Zobel, A. Knöchel, A. Krause, Acta Crystallogr., Ser. B **48**, 33 (1992).
- [9] B. Helferich, H. Grünert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 1131 (1940).
- [10] B. Helferich, H. Flechsig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 532 (1942).
- [11] I. K. Kozlova, O. A. Luk'yanov, V. A. Tartakovskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1981**, 2563; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., **30**, 2124 (1981).
- [12] H. D. Flack, Acta Crystallogr., Ser. A **39**, 876 (1983).