

Pseudooxokohlenstoff-Dianionen der C₄-Reihe mit Dicyanmethylenfunktionen

Bernd Gerecht^a, Thomas Kämpchen^a, Klaus Köhler^a, Werner Massa^b, Guido Offermann^a, Roland E. Schmidt^b, 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-Str., D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 17. Oktober 1983

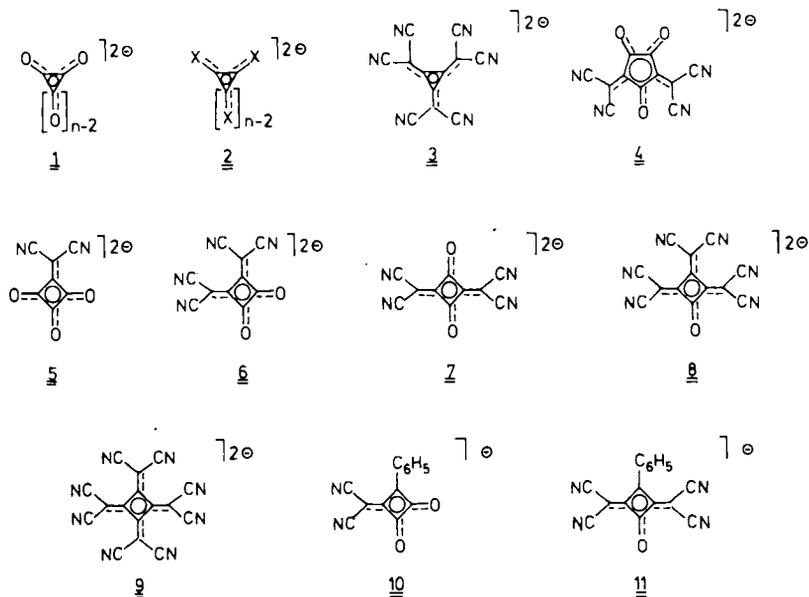
Durch Reaktion geeignet aktivierter Quadratsäurederivate mit dem Anion des Malononitrils werden Pseudooxokohlenstoff-Dianionen der C₄-Reihe **5–9** synthetisiert, in denen die Sauerstofffunktionen sukzessive durch ein, zwei, drei oder vier Dicyanmethylenfunktionen ersetzt sind. Daneben wird über die Synthese gemischt substituierter Pseudooxokohlenstoff-Monoanionen wie **11** und **21** berichtet. Spektroskopische Daten werden diskutiert, ¹³C-NMR-Daten mit denen von Pseudooxokohlenstoff-Dianionen der C₃- und C₅-Reihe verglichen. Die Struktur von **9c** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt und dessen cyclisches, bindungsdelocalisiertes System mit dem des Quadrats und des Tetrathioquadrats verglichen.

Pseudooxocarbon Dianions of the C₄-Series with Dicyanomethylene Groups

Reaction of suitable activated squaric acid derivatives with the anion of malononitrile yields pseudooxocarbon dianions of the C₄-series **5–9**, in which the oxygens are successively replaced by one, two, three, or four dicyanomethylene groups. Besides the synthesis of mixed substituted pseudooxocarbon monoanions such as **11** and **21** is reported. Spectroscopic data are discussed, ¹³C NMR data together with those of pseudooxocarbon dianions of the C₃- and C₅-series. The structure of **9c** is proved by X-ray diffraction and the cyclic bond-delocalized system compared with those of the squarate and tetrathiosquarate dianion.

Der Austausch der Sauerstoffatome in den Oxokohlenstoff-Dianionen der allgemeinen Formel C_nO_n²⁻ **1**¹⁾ durch andere funktionelle Gruppen X wie z. B. X = S, Se, NR, PR oder =C(CN)₂ führt zu neuartigen, perfekt delokalisierten, cyclischen Dianionen C_nX_n²⁻ **2**, die einem Vorschlag von *Fatadi*²⁾ folgend als Pseudooxokohlenstoffe³⁾ bezeichnet werden. Je nach Zahl der Ringglieder n spricht man von C₃-, C₄- oder C₅-Pseudooxokohlenstoffen. Diese Varianten zeichnen sich ebenso wie ihre Sauerstoffanaloga durch besondere Redox- und Säure-Base-Eigenschaften aus¹⁾. Bezüglich der Sauerstoff-Dicyanmethylen-Analogie⁴⁾ sind Pseudooxokohlenstoff-Dianionen mit Dicyanmethylenfunktionen besonders interessant, wie die Eigenschaften der gut untersuchten Vertreter der C₃-Reihe z. B. **3**⁵⁾ oder der C₅-Reihe z. B. **4**²⁾ demonstrieren. Dianion **4** lehrt zudem, daß auch der *stufenweise* Ersatz der Sauerstoffatome in Oxokohlenstoff-Dianionen möglich ist, der über eine Reihe gemischt substituierter Pseudooxokohlenstoffe schließlich zum persubstituierten Dianion führt.

Als erste Varianten des Quadrats ($n = 4$) mit Dicyanmethylenfunktion sind das Dianion **6**^{6a)} sowie das phenylsubstituierte Monoanion **10**⁷⁾ zu nennen, die schon länger bekannt sind⁶⁾. Gegenstand dieser Mitteilung sind Synthese und spektroskopische Charakterisierung der vollständigen Palette der Anionen der C₄-Serie **5**–**9**⁸⁾, die sich in der Zahl, bei **6** und **7** in der Position der Dicyanmethylenfunktionen unterscheiden, sowie des Monoanions **11** mit zwei Dicyanmethylengruppen in 1,3-Position.

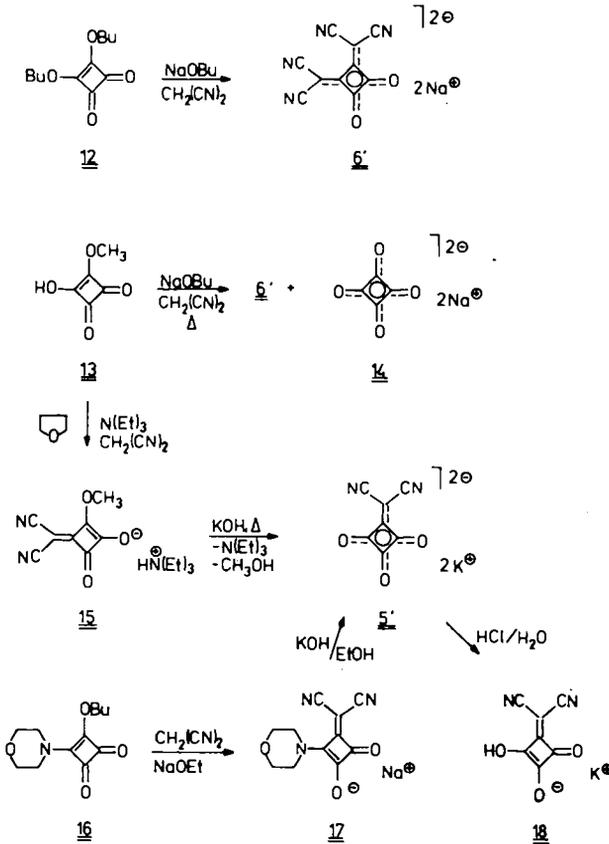


A. Synthese

Ausgangsbasis für Synthesen von **5**–**9** und **11** war die Tatsache, daß Additions-Eliminierungsreaktionen an der elektronenarmen C=C-Doppelbindung des funktionell weitgehend variierten Cyclobutendion-Systems immer dann besonders glatt ablaufen, wenn geeignete nucleofuge Gruppen am Vinylkohlenstoff vorhanden sind. Unter Anwendung dieses Reaktionsprinzips^{9–14)} ließen sich eine Vielzahl von O-, N-, C-, S-, Se- und P-Nucleophilen leicht in das Cyclobutendion-System einführen.

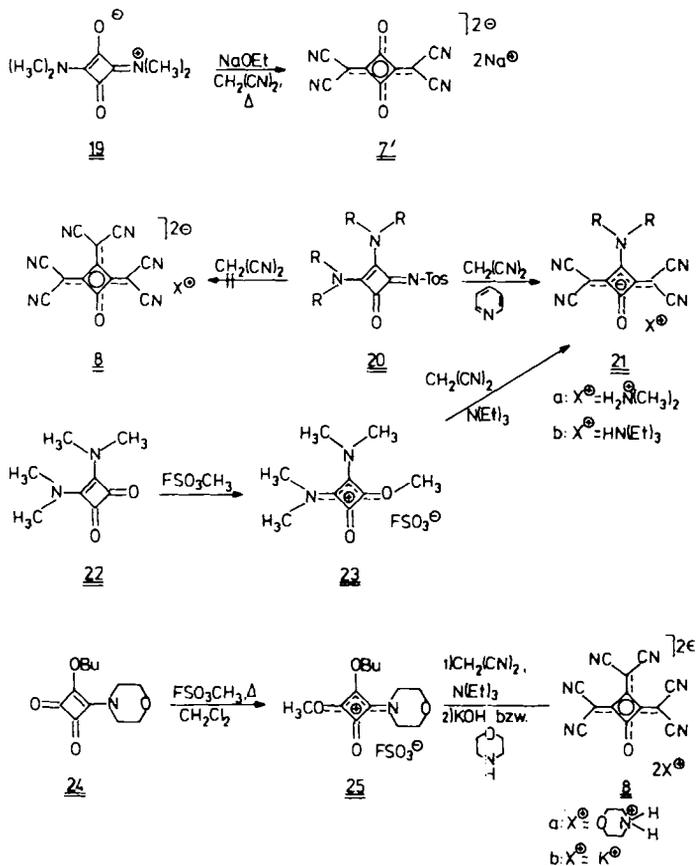
Die Substitution *einer* Sauerstofffunktion durch die Dicyanmethylenfunktion sollte nach dem Reaktionsprinzip von *Sprenger* und *Ziegenbein*^{6a)}, die Quadratsäuredibutylester (**12**) mit überschüssigem Malononitril in Gegenwart von Butylat glatt in das Dianion **6** überführen konnten, mit dem Halbester **13** ebenfalls leicht gelingen. Führt man die Umsetzung unter gleichen Reaktionsbedingungen durch, so erhält man nicht das erwartete Dianion **5'**, sondern **6'** und Quadrat **14**¹⁵⁾. Unter milderer Reaktionsbedingungen mit Triethylamin in Tetrahydrofuran isoliert man das Salz **15**, das sich aber in einem zweiten Reaktionsschritt durch Kaliumhydroxidlösung zum Dikaliumsalz **5'** hydrolysieren läßt. Ein anderer Syntheseweg zu **5'** geht vom Quadratsäureesteramid **16**^{6a)} aus, dessen Umsetzung mit dem Anion des Malononitrils unter Ver-

drängung der Butoxygruppe zum isolierbaren Anion **17** führt. Nachfolgende alkalische Hydrolyse liefert **5'** in guter Ausbeute, das sich durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure in die korrespondierende Säure **18** überführen läßt.

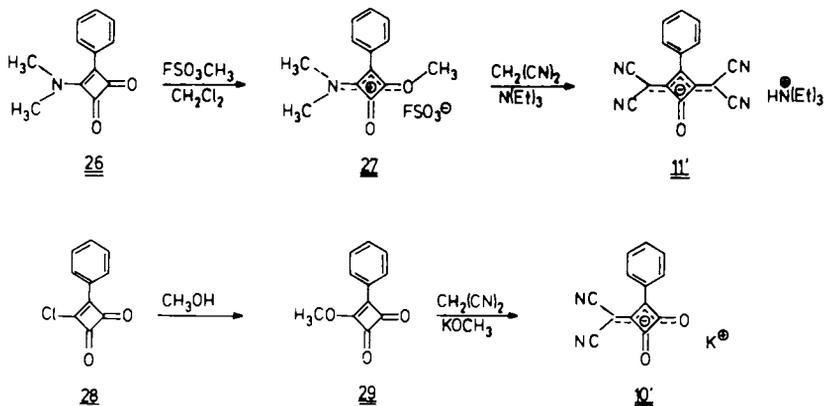


Zur Synthese des Pseudooxokohlenstoffs **7** mit den Dicyanomethylenfunktionen in 1,3-Position benutzten wir in Anlehnung an die Darstellung des entsprechenden Thioxokohlenstoffs¹⁰⁾ das Quadrain **19** als Edukt, dessen Dimethylaminfunktionen glatt durch das Carbanion des Malononitrils austauschbar sind. Man erhält in guten Ausbeuten das orangerote Natriumsalz **7'**.

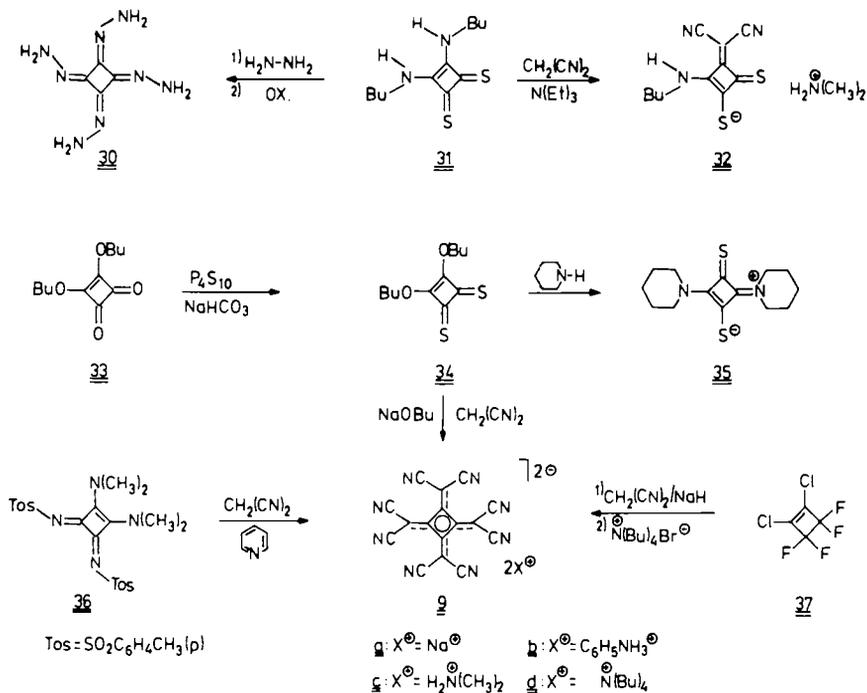
Nach unseren Erfahrungen aus Versuchen zur Darstellung verschiedener C₄-Thioxokohlenstoffe¹⁰⁾ erschien uns das Quadratsäure-monotosylamidin **20**¹⁶⁾ als ideales Edukt zur Synthese des C₄-Pseudooxokohlenstoffs **8** mit drei Dicyanomethylengruppen. Bei der Umsetzung von **20** mit überschüssigem Malononitril in Pyridin erfolgt eine nucleophile Austauschreaktion jedoch lediglich in 1,3-Position des Vinamidinsystems von **20** unter Bildung des resonanzstabilisierten Anions **21** als Dimethylammoniumsalz **21a**, das auch nach der Reaktionsfolge **22** → **23** → **21** als Triethylammoniumsalz **21b** in guten Ausbeuten zugänglich ist¹⁷⁾.



Die Einführung von drei Dicyanmethylenfunktionen gelingt aber über den Quadratsäure-amidester **24**, der nach Umsetzung mit Fluorsulfonsäure-methylester zu **25** ausreichend aktiviert ist, um in drei Positionen eine nucleophile Austauschreaktion mit Malononitril/Triethylamin einzugehen. Die anschließende Behandlung mit Kaliumhydroxid führt in guter Ausbeute zum Kaliumsalz **8b**, die mit überschüssigem Morpholin zu **8a**. Auf ähnliche Weise läßt sich auch der phenylsubstituierte Pseudooxokohlenstoff **11** als Triethylammoniumsalz **11'** gewinnen, wenn man den Vinamid-Sauerstoff des (Dimethylamino)phenylcyclobutendions **26** in Dichlormethan mit Fluorsulfonsäure-methylester zu **27** alkyliert und, ohne das Zwischenprodukt **27** zu isolieren, mit überschüssigem Malononitril/Triethylamin umsetzt. Das Triethylammoniumsalz **11'** erhält man als goldgelbe Nadeln in 40proz. Ausbeute. Mit dem aus dem vinylogenen Säurechlorid **28** und Methanol herstellbaren 3-Phenyl-4-methoxycyclobutendion **29** und Malononitril/Kaliummethylat als Edukten bleibt die Reaktion erwartungsgemäß auf der Stufe des einfachen dicyanmethylen-substituierten Pseudooxokohlenstoffs **10'** stehen⁷⁾.



Zur Synthese des Pseudooxokohlenstoffs **9** mit vier Dicyanmethylenfunktionen war ein besonders aktiviertes Quadratsäurederivat erforderlich, das einen vollständigen Substituentenaustausch möglicherweise in einem einzigen Syntheseschritt ermöglichen sollte. Als Vorbild diente Dithioquadratsäure-dibutylamid **31**, das z. B. in der Reaktion mit Hydrazin zum Tetrahydrazon **30**¹⁸⁾ diese Voraussetzungen erfüllte, mit Malononitril/Triethylamin aber lediglich das Monoanion **32** lieferte¹¹⁾. Wir haben deswegen anstatt **31** den Dithioquadratsäure-dibutylester (**34**) eingesetzt, der nach der



Phosphor(V)-sulfid-Methode¹⁹⁾ aus **33** zugänglich und in Lösung handhabbar ist, sich aber der Reindarstellung z. B. durch Destillation bisher entzog. Er wurde deswegen zur Charakterisierung mit Piperidin in das bekannte Dithioquadrat **35**²⁰⁾ übergeführt¹⁵⁾. **34** erwies sich gegenüber Malononitril/Natriumbutylat als hochreaktiv. In nur einem Syntheseschritt wurden alle vier Substituenten aus **34** nucleophil verdrängt unter Bildung des Pseudooxokohlenstoffs **9**, der als orangefarbenes Dinatriumsalz **9a**⁸⁾ anfällt. Wegen des wechselnden Kristallwassergehaltes wurde **9a** in das elementaranalytisch besser charakterisierbare Dianiliniumsalz **9b** übergeführt.

Das *N*-tosylsubstituierte Quadratsäure-bisamidin **36**¹⁶⁾ stellt ein weiteres, gegenüber Nucleophilen sehr reaktives Reagenz dar. Mit Malononitril in Pyridin gelingt schon bei Raumtemperatur vollständiger Substituentenaustausch in **36**, das gebildete Dianion **9** läßt sich in Form orangeroter Kristalle als Dimethylammoniumsalz **9c** mit etwa 70proz. Ausbeute gewinnen. Ein neuer, eleganter Syntheseweg zu **9** wurde kürzlich von *Blinka* und *West*²¹⁾ publiziert, die das halogensubstituierte Cyclobuten **37** als Edukt benutzten; die Umsetzung von **37** mit Malononitril/NaH und anschließende Behandlung mit einem Tetra-*n*-butylammonium-halogenid führt zum Bis(tetra-*n*-butylammonium)-Salz **9d**, allerdings in geringerer Ausbeute.

B. Spektren

1. Elektronenspektren

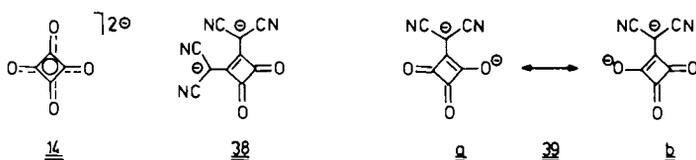
Der stufenweise Ersatz der Sauerstofffunktionen im farblosen Quadrat **14** ($\lambda_{\max} = 269 \text{ nm}$)²²⁾ führt zu einer mit der Zahl der eingeführten Dicyanmethylengruppen kontinuierlich ansteigenden, bathochromen Verschiebung des längswelligen Absorptionsmaximums in den Elektronenspektren, ein Phänomen, das schon bei den C₄-Thioxokohlenstoffen¹⁰⁾ beobachtet werden konnte und bei den Pseudooxokohlenstoffen mit Dicyanmethylenfunktionen noch ausgeprägter auftritt (Tab. 1). Im Vergleich zum Quadrat wird das längswellige Maximum des Tetrathioquadratats um 161 nm, das des Quadratats **9** mit vier Dicyanmethylenfunktionen um 213 nm bathochrom verschoben registriert²³⁾. Plausibel, aber trotzdem bemerkenswert ist, daß zwei Substituenten in 1,3-Position einen größeren Einfluß auf die längswellige Absorption ausüben als zwei vicinale.

Tab. 1. Abhängigkeit der längswelligen Absorptionsmaxima (gemessen in H₂O) der C₄-Pseudooxokohlenstoffe **5**–**9** bzw. der entsprechenden Schwefelderivate (C(CN)₂=S) von Zahl und Art der Substituenten

Nr.	λ_{\max} [nm] (lgε)	Kation	Verbindung mit C(CN) ₂ =S	Kation
5	342 (4.65)	K ⁺	324 (4.49) ²⁴⁾	Na ⁺
6	380 (4.53) ^{6a)}	Na ⁺	346 (4.38)	K ⁺
7	429 (5.03)	Na ⁺	394 (4.79)	K ⁺
8	454 (4.73)	K ⁺	406 (4.53)	K ⁺
9	482 (4.65)	Na ⁺	430 (4.39)	K ⁺

2. IR-Spektren

Wegen der hohen Symmetrie der Pseudooxokohlenstoffe **5–9** erhält man recht bandenarme Spektren mit Absorptionen insbesondere im Bereich der $C\equiv N$ -, $C=O$ - und $C=C$ -Valenzschwingungen, die interessante Aussagen bezüglich der Struktur und Elektronenverteilung in den bindungsdelokalisierten Systemen gestatten. Das IR-Spektrum von **6** ist in Lit.^{6b)} bereits diskutiert. Im Gegensatz zum Quadrat **14**, das im IR-Spektrum keine typischen Absorptionen im Carbonylbereich aufweist, werden im Spektrum von **6** zwei Banden bei 1752 und 1630 cm^{-1} registriert, die verdeutlichen, daß **6** im Gegensatz zu **14** typische Carbonylgruppen besitzt und die negativen Ladungen weitgehend von den Dicyanmethylenfunktionen übernommen werden. Demzufolge dürfte Grenzformel **38** einen hohen Anteil am Grundzustand von **6** besitzen.



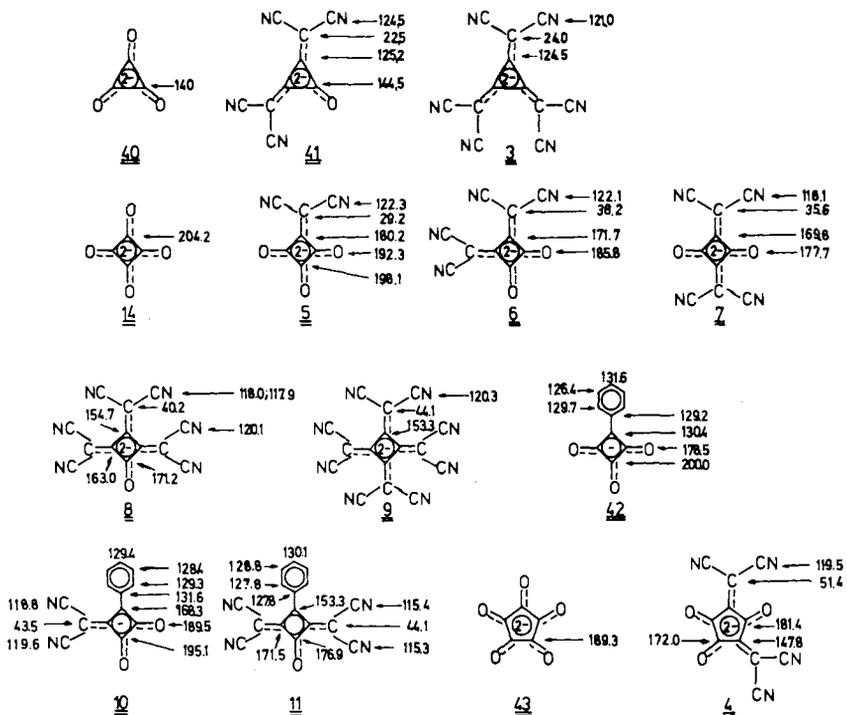
Im IR-Spektrum von **5** ist die Carbonylabsorption vergleichsweise zu höheren Wellenzahlen nach 1770 cm^{-1} verschoben, ein Hinweis, daß Grenzformeln wie $\text{39a} \leftrightarrow \text{39b}$ für den Grundzustand von **5** bestimmend sein dürften. Insbesondere kann die ungünstige α -Dicarbonyl-Dipol-Wechselwirkung durch Delokalisierung gemäß $\text{39a} \leftrightarrow \text{39b}$ verringert werden. Das hochsymmetrische **7** zeigt neben zwei intensiven $\nu(C\equiv N)$ -Absorptionen bei 2230 und 2195 cm^{-1} zwei das ganze Spektrum beherrschende, extrem breite Banden um 1615 und 1425 cm^{-1} . Gemäß Lit.^{6b)} kann erstere der Valenzschwingung der $C=C(CN)_2$ -Bindung, hier überlagert von dem in dieser Spezies vorhandenen delokalisierten Oxonol-Anionsystem, zugeordnet werden, letztere einer Cyclobuten-Gerüstschwingung^{24,25)}. Diese ν_{C_4} -Absorption findet sich folgerichtig auch in allen fünf Dianionen **5–9** im Bereich zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} , jeweils als stärkste Bande im Spektrum. Das weniger symmetrische Dianion **8** zeigt wie **5** und **6** eine deutlich ausgeprägte Carbonylbande bei 1750 cm^{-1} , die $C=C(CN)_2$ -Valenzschwingung wird bei 1603 cm^{-1} registriert als weit weniger intensive Bande im Vergleich zu der im Spektrum von **7**, während die sehr breite ν_{C_4} -Absorption im Bereich zwischen 1430 und 1470 cm^{-1} erscheint. Das IR-Spektrum des persubstituierten Dianions **9** zeigt im Gegensatz zu denen der gemischt substituierten Pseudooxokohlenstoffe **5–8** nur eine Absorption im Bereich der $\nu(C\equiv N)$ -Schwingung bei 2212 cm^{-1} . Daneben wird das Spektrum von der schon erwähnten sehr intensiven Bande im Bereich zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} beherrscht, hier vergleichsweise zu höheren Wellenzahlen nach 1470 cm^{-1} verschoben.

3. ^{13}C -NMR-Daten

Aus den Daten der ^{13}C -NMR-Spektren wird evident, daß die Dicyanmethylenfunktion nicht gleichermaßen wie der Sauerstoff in der Lage ist, einen entsprechenden Anteil negativer Ladung zu übernehmen, womit sich die Grenzen des *Wallenfels*schen Konzepts der chemischen Äquivalenz von Carbonylsauerstoff und Dicyanmethylen-

gruppe andeuten. Die Folge ist, daß z. B. die Vierring-C-Atome in den Pseudookohlenstoff-Dianionen **5** – **8** stärker abgeschirmt werden. Dies spiegelt sich in einer mit der Zahl der Dicyanmethylenfunktionen signifikant zunehmenden Hochfeldverschiebung der Signale der C=O-Kohlenstoffatome wider, im extremen Vergleich der Daten von **14** mit denen von **8** um $\Delta\delta = 33$. Dasselbe Phänomen findet man erwartungsgemäß auch in der C₅-Reihe realisiert, wie ein Vergleich der Daten z. B. des Krokonats **43**²⁶⁾ mit denen des Pseudookohlenstoff-Dianions **4** demonstriert. Um so überraschender ist der Befund, daß man in der C₃-Reihe gerade umgekehrte Verhältnisse beobachtet. Die CO-Resonanz des Dianions **41**¹³⁾ findet sich vergleichsweise zu der des Deltats **40**²⁷⁾ um $\Delta\delta = 4.5$ zu tieferem Feld verschoben.

Schema 1. Vergleichende Übersicht der ¹³C-NMR-Daten wichtiger Pseudookohlenstoff-Dianionen mit Dicyanmethylenfunktionen der C₃-, C₄- und C₅-Reihe



Bemerkenswert für alle Pseudookohlenstoff-Dianionen mit Dicyanmethylenfunktionen ist die extreme Hochfeldverschiebung der Signale für die exocyclischen Methylenkohlenstoffe. Dies läßt den Schluß zu, daß ein überwiegender Anteil der negativen Ladung auf diese C-Atome konzentriert wird. Da die Ladungsdichte a priori von der Ringgröße abhängt, findet man folgerichtig eine signifikante Zunahme der δ -Werte für die exocyclischen C-Atome beim Vergleich der Resonanzen von Vertretern der C₃- mit denen der C₄- oder C₅-Reihe. Zudem verteilt sich innerhalb einer Reihe die negative Ladung bei Zunahme der Zahl an Dicyanmethylenfunktionen über einen größeren Bereich,

was den kontinuierlichen Anstieg der δ -Werte für die exocyclischen C-Atome z. B. in der C_4 -Serie verständlich macht. Daneben fällt auf, daß die chemische Verschiebung der Nitril-C-Atome von der Änderung der Ladungsdichte an den exocyclischen C-Atomen so gut wie unbeeinflusst bleibt. Unabhängig von der Resonanz des Methylkohlenstoffatoms werden δ_{CN^-} -Werte zwischen $\delta = 115.4 - 122.3$ registriert.

C. Röntgenstrukturanalyse von 9c*)

a) Strukturbestimmung

Ein rotbrauner Kristall von 9c (ca. $0.25 \times 0.15 \times 0.1 \text{ mm}^3$) wurde mit Filmaufnahmen (Laue-Symmetrie $2/m$ und Auslöschungen für hkl : $h + k \neq 2n$, für $h0l$: $l \neq 2n$) und einem 4-Kreis-Diffraktometer (CAD 4, Enraf-Nonius) untersucht: Raumgruppe $C 2/c$, $Z = 4$; Gitterkonstanten $a = 1570.4 (3)$, $b = 1191.8 (6)$, $c = 1225.7 (4) \text{ pm}$, $\beta = 113.02 (2)^\circ$; $d_r = 1.247 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Intensitätsmessung bei Raumtemperatur mit graphitmonochromatisierter Mo- K_α -Strahlung, ω -Scans über $(0.9 + 0.35 \text{ tg } \Theta)^\circ$ und jeweils 25% vor und nach dem Reflex zur Untergrundmessung, variable Meßzeit, max. 60s/Reflex. Insgesamt 2696 Reflexe mit $2^\circ < \Theta < 24^\circ$, 1652 unabhängige, davon 1322 mit $F_o > 2\sigma$ verwandt.

Tab. 2. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren^{a)} für 9c. 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	5276(2)	369(2)	2145(3)	293(14)	354(17)	417(18)	-10(14)	136(13)	-9(13)
C2	5363(2)	-901(2)	2266(3)	367(16)	346(15)	369(17)	-56(15)	167(14)	-64(15)
C11	5488(2)	1149(2)	1500(3)	385(17)	357(17)	501(20)	73(15)	220(16)	7(14)
C111	6080(2)	1022(3)	876(3)	539(19)	433(19)	585(22)	91(18)	319(19)	70(17)
N111	6552(2)	992(3)	368(3)	891(22)	670(21)	997(26)	203(20)	674(22)	144(18)
C112	5006(2)	2180(3)	1274(3)	498(17)	438(19)	599(22)	131(17)	286(17)	59(18)
N112	4602(2)	2997(2)	1008(3)	804(21)	573(19)	990(26)	300(19)	465(20)	260(17)
C21	5949(2)	-1687(2)	2103(3)	462(17)	330(16)	440(19)	14(15)	236(16)	23(14)
C211	6717(2)	-1404(2)	1824(3)	508(19)	362(18)	581(22)	34(15)	304(18)	82(15)
N211	7370(2)	-1230(2)	1652(3)	639(19)	671(21)	885(24)	44(18)	473(18)	2(16)
C212	5931(2)	-2855(3)	2335(3)	568(20)	480(23)	679(25)	63(19)	402(19)	75(18)
N212	5984(2)	-3805(3)	2503(3)	1017(25)	473(20)	1312(32)	202(20)	783(24)	169(18)
N3	8279(2)	-175(2)	152(2)	509(15)	492(19)	545(19)	76(16)	260(14)	60(15)
C31	7569(3)	-777(4)	-828(4)	601(23)	678(27)	681(28)	-153(23)	283(22)	-79(20)
C32	8713(4)	740(4)	-239(5)	1050(38)	911(35)	680(32)	-36(27)	354(30)	-396(27)

a) Definiert nach $T = \exp \{-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)\}$, in Einheiten von 10^{-20} m^2 ($\pm \text{Å}^3$).

Auswertung im System STRUX²⁸⁾ an der TR 440-Anlage des Rechenzentrums der Universität Marburg, Lösung der Struktur über „Direkte Methoden“ (MULTAN 80²⁹⁾), Verfeinerung³⁰⁾ mit auf 0.08 Å^2 fixierten isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome auf $R_w = \sum |w\Delta/\Sigma| / \sum |w|F_o| = 0.052$ bzw. $R_g = \sqrt{\Sigma w\Delta^2 / \Sigma wF_o^2}^{1/2} = 0.048$ ($w = 2/\sigma^2(F_o)$, σ = Standardabweichung aus der Zählstatistik; $\Delta = ||F_o| - |F_c||$). Für die F_c -Berechnung wurden die Atomfaktoren von Cromer

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50646, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

und *Mann*³¹⁾ verwandt. Die größte Parameterverschiebung im letzten Verfeinerungszyklus betrug 1/5 der Standardabweichung, die Restmaxima bzw. -minima einer abschließend gerechneten Differenzfouriersynthese lagen bei 0.27 bzw. 0.28 e/Å³. Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 2, Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 zusammengestellt.

b) Diskussion der Struktur

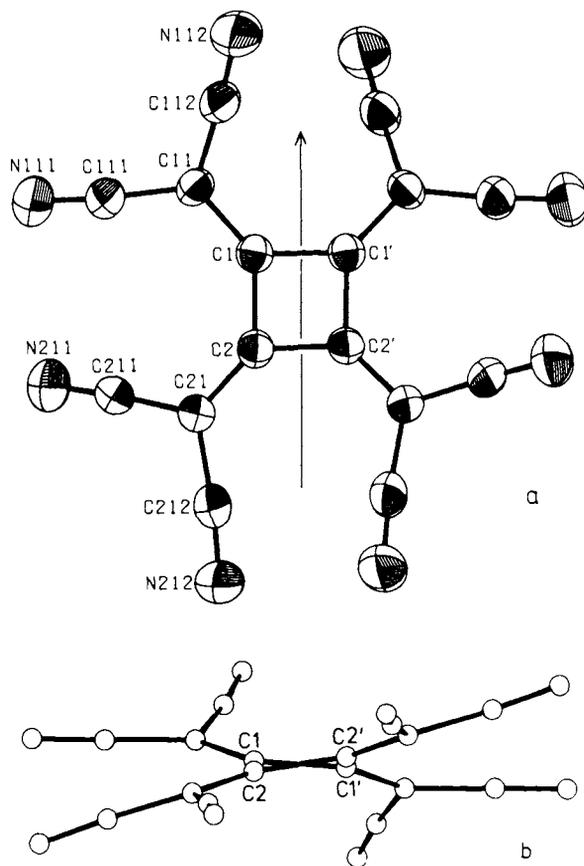


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung³²⁾ des Dianions von 9c im Kristall.

- a) Aufsicht, 2zählige Achse in der Zeichenebene. Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Atombezeichnung wie in Tab. 2–5
 b) Projektion in Richtung der 2zähligen Achse. Atome durch Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt

Wie Abb. 1 zeigt, besitzt das Dianion von 9c im Kristall die Punktsymmetrie 2 (C₂), wobei die 2zählige Achse in der Molekülebene liegt (durch die 2zählige Achse erzeugte Atome der zweiten Molekülhälfte sind durch ' gekennzeichnet). Dies erlaubt eine Faltung des zentralen 4-Rings um einen Winkel von 162.5° an der C1–C2'- bzw. C1'–C2-Achse. Die Dicyanmethylen-Fragmente sind annähernd eben (Tab. 4). Wie die Torsionswinkel an den Achsen C1–C11 und C2–C21 (Tab. 5) wie auch die Ab-

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **9c**. Mit * gekennzeichnete Abstände bezüglich thermischer Schwingung korrigiert („riding“-Modell)

C1 - C1'	144.9(5)	C1' - C1 - C2	89.6(2)
- C2	145.1(4)	- C11	132.3(3)
- C11	139.4(4)	C2 - C1 - C11	137.5(3)
C11 - C111	142.4(4)	C1 - C11 - C111	125.5(3)
- C112	141.4(4)	- C112	120.4(2)
C111 - N111	113.9(4)	C111 - C11 - C112	113.5(3)
* 117.2		C11 - C111 - N111	175.8(4)
C112 - N112	113.7(4)	C11 - C112 - N112	175.1(4)
* 117.2			
C2 - C2'	146.3(5)	C1 - C2 - C2'	89.0(3)
- C21	138.1(4)	- C21	134.5(3)
C21 - C211	141.7(4)	C2' - C2 - C21	136.2(3)
- C212	142.3(5)	C2 - C21 - C211	123.4(3)
C211 - N211	114.5(4)	- C212	124.7(3)
* 117.3		C211 - C21 - C212	111.5(3)
C212 - N212	114.8(4)	C21 - C211 - N211	175.3(3)
* 119.0		C21 - C212 - N212	174.2(3)
Kation:			
N3 - C31	146.8(4)	C31 - N3 - C32	113.5(3)
- C32	146.1(5)		

Tab. 4. Abweichungen (in pm) in **9c** von „besten Ebenen“ durch die mit * gekennzeichneten Atome und Interplanarwinkel

Ebene 1 (4-Ring)	Ebene 2	Ebene 3
C1 • 7.9	C1 • 0	C1 • 0
C2 • -7.8	C2 • 0	C2 • 0
C1' • -7.9	C1' • 0	C2' • 0
C2' • 7.8	C2' 31.3	C1' -31.0
C11 42.0	C11 13.9	C21 -8.8
C111 49.2		
N111 54.8	Ebene 4	Ebene 5
C112 95.5	C1 • 0	C1' • 0
N112 145.4	C1' • 0	C2' • 0
C21 -37.4	C2' • 0	C2 • 0
C211 -70.9		
N211 -104.6	Ebene 6	Ebene 7
C212 -54.3	C11 • -0.6	C21 • -0.7
N212 -71.2	C111 • -1.5	C211 • 1.9
	N111 • 0.9	N211 • -1.1
	C112 • 2.8	C212 • -0.4
	N112 • -1.6	N212 • 0.2
	C1 -20.4	C2 -17.8
Interplanarwinkel:		
1 - 6 153.5 ⁰	2 - 5 162.5 ⁰	2 - 6 160.1 ⁰
1 - 7 159.9 ⁰	3 - 4 162.5 ⁰	3 - 7 168.1 ⁰

Tab. 5. Ausgewählte Torsionswinkel in **9c**

C11-C1-C1'-C11'	-28.0 ⁰
-C2'	159.8 ⁰
C2 -C1-C1'-C2'	-12.5 ⁰
C11-C1-C2 -C21	26.0 ⁰
-C2'	-159.1 ⁰
C1'-C1-C11-C111	177.3 ⁰
-C112	-12.2 ⁰
C2 -C1-C11-C111	-14.2 ⁰
-C112	156.3 ⁰
C1 -C2-C21-C211	5.0 ⁰
-C212	176.8 ⁰
C2'-C2-C21-C211	-167.6 ⁰
-C212	4.2 ⁰

stände von einer „besten 4-Ring-Ebene“ (Tab. 4) zeigen, sind die Dicyanmethylen-Gruppen, der Faltung des zentralen 4-Rings folgend, abwechselnd nach „oben“ und „unten“ herausgewinkelt, so daß eine quasitetraedrische Verzerrung erzeugt wird (Abb. 1 b) und nicht, wie man auch hätte erwarten können, eine propellerartige Anord-

nung. Letztere Möglichkeit zur Herabsetzung der sterischen Hinderung ist wohl deshalb ungünstiger als eine Ringfaltung, weil sie vor allem eine Verdrillung um die Achsen C1 – C11 bzw. C2 – C21 erfordern würde, die ja erheblichen Doppelbindungsanteil besitzen (s. u.).

Eine zusätzliche besonders deutliche Auslenkung aus der „Molekülebene“ heraus wird für die Seitenkette C11 – C112 – N112 und ihre symmetrieäquivalente beobachtet. Dies hängt wohl damit zusammen, daß N112 bzw. N112' als einzige N-Atome des Dianions besonders kurze Abstände zu den seitlich ober- und unterhalb der Anion-Ebene angeordneten Kationen zeigen (N112 – H32 205.9 pm, N112 – N3 290.9 pm), was auf leicht gewinkelte H-Brücken hinweist (Winkel N3 – H32 – N112 = 156°). Die übrigen Kontakte zu den am Stickstoffatom N3 des Kations gebundenen H-Atomen liegen oberhalb von 246 pm. So ist auch verständlich, daß die intramolekularen N...N-Abstände für N112...N112' mit 337.0 pm deutlich größer sind als für N111...N211 (309.1 pm) und N211...N211' (308.8 pm), wo sie praktisch der Summe der Van-der-Waals-Radien entsprechen.

Mit der sterischen Wechselwirkung der CN-Gruppen untereinander ist auch deren leichte Abwinkelung zu erklären (Tab. 3). Die C – N-Abstände ergeben sich aus den verfeinerten Atomlagen im Mittel zu 114.2 pm. Durch die anisotrope thermische Schwingung vor allem der terminalen N-Atome wird dieser Wert jedoch stark verfälscht. Eine Korrektur dieses Einflusses nach dem „riding“-Modell³³⁾ führt auf deutlich höhere Werte (Tab. 3) von im Mittel 117.7 pm. Wegen der nur annähernden Gültigkeit des Korrekturmodells muß dieses Ergebnis mit Vorsicht betrachtet werden. Die Tendenz zu einer Dehnung des C – N-Abstandes gegenüber einem Normalwert von 116 pm erscheint jedoch angesichts der Konjugationsmöglichkeiten plausibel.

Aus den mittleren Bindungslängen der endocyclischen (145.3 pm) und semicyclischen (138.8 pm) C – C-Bindungen kann ein für Pseudooxokohlenstoffe typischer³⁴⁾ π -Bindungscharakter abgeleitet werden mit π -Bindungsordnungen von 0.2 bzw. 0.6, ähnlich denen im Quadratrat- und im Tetrathioquadratrat-Dianion^{1,34)}. Obwohl dort die 4-Ringe nicht gefaltet sind, findet man bemerkenswerterweise innerhalb der Fehlergrenzen identische endocyclische C – C-Abstände von im Mittel 145.7 pm (K₂[C₄O₄] · H₂O) bzw. 144.8 pm (K₂[C₄S₄] · H₂O).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir vielmals für die großzügige finanzielle Förderung, den *Chemischen Werken Hüls* für Chemikalien-spenden.

Experimenteller Teil

Triethylammonium-[3-(dicyanmethylen)-2-methoxy-4-oxo-1-cyclobuten-1-olat] (15): Zu einer Lösung von 1.28 g (10.0 mmol) 13 und 0.66 g (10.0 mmol) Malononitril in 40 ml getrocknetem Tetrahydrofuran tropft man bei Raumtemp. 1.2 g (12.0 mmol) Triethylamin, gelöst in 3 ml Tetrahydrofuran. Nach 45 min versetzt man das Reaktionsgemisch nacheinander mit 40 ml Dichlormethan und 100 ml Wasser, schüttelt um, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige noch zweimal mit je 40 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Isopropylalkohol um. Ausb. 1.9 g (70%); Schmp. 93°C. – IR (KBr): 3060, 2980, 2940, 2885, 2805, 2760,

2740, 2680, 2605, 2500, 2215, 2188, 1780, 1670, 1550, 1455, 1370, 1260, 1230, 1170, 1055, 1035, 934, 830 cm^{-1} . – UV (H_2O): λ_{max} (lg ϵ) = 334 (4.71), 204 nm (4.19). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.4 (t; 9H, CH_3), 3.3 (m; 6H, CH_2), 4.4 (s; 3H, OCH_3), 8.6 (br; 1H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): δ = 192.4, 181.5, 182.9 und 174.2 (Vierring), 118.9 und 118.8 (CN), 62.1 (OCH_3), 39.1 ($\text{C}(\text{CN})_2$), 47.8 und 9.4 ($\text{N}(\text{Et})_3$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (277.3) Ber. C 60.63 H 6.91 N 15.15 Gef. C 60.58 H 6.95 N 15.11

Dikalium-[3-(dicyanmethylen)-4-oxo-1-cyclobuten-1,2-diolat] (5'): 2.8 g (5.0 mmol) **15** bzw. **17** werden in 50 ml 1.2proz. Kaliumhydroxidlösung 1 h unter Rückfluß erhitzt und der nach Entfernen des Wassers i. Vak. erhaltene feste Rückstand in wenig heißem Wasser gelöst und noch heiß tropfenweise mit erhitztem Ethanol versetzt bis zur beginnenden Trübung. Nach 12 h Aufbewahren bei ca. +5°C erhält man aus **15** 2.1 g (80%), aus **17** 2.4 g (92%) eines blaßgelben Kristallpulvers, das keinen definierten Schmelzpunkt zeigt. – IR (KBr): 3520, 3440, 2208, 2182, 2140, 1770, 1630, 1550, 1440, 1258, 890 cm^{-1} . – UV (H_2O): λ_{max} (lg ϵ) = 342 (4.65), 287 (sh; 3.91), 220 nm (4.10). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , Dioxan als externer Standard und mit Zusatz von Chromacetylacetonat): δ = 198.1 (CO), 192.3 (CO), 180.2 ($\text{CC}(\text{CN})_2$), 122.3 (CN), 29.2 ($\text{C}(\text{CN})_2$).

$\text{K}_2[\text{C}_7\text{N}_2\text{O}_3] \cdot 1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (261.7) Ber. C 32.13 H 1.00 N 10.70 Gef. C 32.05 H 1.21 N 10.59

Natrium-[3-(dicyanmethylen)-2-morpholino-4-oxo-1-cyclobuten-1-olat] (17): Zu einer Suspension von 2.4 g (10.0 mmol) **16** und 0.66 g (10.0 mmol) Malononitril in 50 ml *n*-Butanol fügt man bei Raumtemp. eine aus 0.25 g Natrium und 10 ml *n*-Butanol bereitete Natriumbutylatlösung. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß läßt man erkalten, saugt das ausgefallene Produkt ab, wäscht mit wenig kaltem *n*-Butanol, dann mit Diethylether und kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. 2.6 g (93%) farbloses Pulver ohne definierten Schmelzpunkt. – IR (KBr): 3530, 2210, 2185, 1765, 1655, 1570, 1450, 1280, 1240, 1105 cm^{-1} . – UV (H_2O): λ_{max} (lg ϵ) = 358 (4.58), 315 (sh; 4.17), 217 nm (4.30). – $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): δ = 4.1 (s; 8H, NCH_2CH_2), 4.85 (s; H_2O). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): δ = 186.2, 180.5 (CO, Vierring-C), 171.3, 166.9 (Vierring-C), 121.8 (CN), 66.7 (OCH_2), 49.0 (NCH_2), 36.3 ($\text{C}(\text{CN})_2$).

$\text{Na}[\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (280.2) Ber. C 47.15 H 3.96 N 15.00

Gef. C 47.20 H 3.83 N 15.08

Kalium-[3-(dicyanmethylen)-2-hydroxy-4-oxo-1-cyclobuten-1-olat] (18): 0.50 g (2.0 mmol) **5'** werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit überschüssiger konz. Salzsäure versetzt. Man läßt die Lösung bei Raumtemp. in einer offenen Kristallisierschale eindampfen und saugt die nach 3 d gebildeten blaßgelben Kristalle ab, wäscht mit Isopropylalkohol, dann mit Diethylether und trocknet i. Vak. Ausb. 0.33 g (61%), ohne definierten Schmp. – IR (KBr): 3280, 2220, 1788, 1710, 1600, 1530, 1420, 835, 650 cm^{-1} .

$[\text{C}_7\text{HN}_2\text{O}_3\text{K}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (227.2) Ber. C 38.00 H 1.77 N 12.33 Gef. C 37.04 H 2.15 N 11.71

Dinatrium-dicyan[3-(dicyanmethylen)-2-oxido-4-oxo-1-cyclobuten-1-yl]methanid (7'): In eine Lösung von 250 mg Natrium in 25 ml Ethanol gibt man nacheinander 840 mg (5.0 mmol) **19** und 660 mg (10.0 mmol) Malononitril und erhitzt das Reaktionsgemisch 2.5 h unter Rückfluß. Der nach dem Erkalten ausgefallene, orangefarbene Niederschlag wird aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (86%), Schmp.: bis 300°C keine Veränderung. – IR (KBr): 3600–3200 (br), 2230, 2195, 1615 (br), 1425 (br), 1259, 1169 cm^{-1} . – UV (CH_3OH): λ_{max} (lg ϵ) = 305 (3.68), 429 nm (5.03). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): δ = 177.7 (CO), 169.8 (Vierring-C), 118.1 (CN), 35.6 ($\text{C}(\text{CN})_2$).

$\text{Na}_2[\text{C}_{10}\text{N}_4\text{O}_2]$ (254.1) Ber. C 47.27 N 22.05 Gef. C 46.87 N 22.16

Dimethylammonium-dicyan[3-(dicyanmethylen)-2-(dimethylamino)-4-oxo-1-cyclobuten-1-yl]methanid (21a): Eine Lösung von 1.6 g (5.0 mmol) **20** und 2.0 g (15.0 mmol) Malononitril in 50 ml getrocknetem Pyridin läßt man 12 h bei Raumtemp. reagieren. Das nach Entfernen des Lösungs-

mittels i. Vak. erhaltene rote Öl kristallisiert nach Abkühlen auf 0°C zu roten, nadelförmigen Kristallen, die aus Isopropylalkohol umkristallisiert werden. Ausb. 1.0 g (71%), Schmp. 200°C. – IR (KBr): 3060, 3025, 2200, 2180, 1625, 1530, 1460, 1415, 1190, 1020 cm⁻¹. – UV (H₂O): λ_{max} (lgε) = 215 (4.98), 336 (3.98), 445 nm (4.46). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.55 (s; 6H, NCH₃), 3.20 (s; 6H, NCH₃), 8.10 (br; 2H, NH₂). – ¹³C-NMR (D₂O): δ = 172.5 (CO), 160.5 (Vierring-C), 158.4 (CC(CN)₂), 119.0 und 120.2 (CN), 44.7 (NCH₃), 42.7 (C(CN)₂), 35.2 (NCH₃).

C₁₄H₁₄N₆O (282.3) Ber. C 59.56 H 5.00 N 29.77 Gef. C 59.54 H 5.00 N 29.84

Dimorpholinium-[3,4-bis(dicyanmethylen)-2-oxido-1-cyclobuten-1-yl]dicyanmethanid (8a): Zu einer Lösung von 0.67 g (3.0 mmol) **24** in 5 ml getrocknetem Dichlormethan gibt man 0.40 g (3.5 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf 0°C gibt man zuerst eine Lösung von 595 mg (9.0 mmol) Malononitril in 25 ml Dichlormethan in das Reaktionsgemisch und tropft dann eine Lösung von 1.0 g (10.0 mmol) Triethylamin in 10 ml Dichlormethan hinzu. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird die orangefarbene Lösung i. Vak. eingengt. Das erhaltene Öl wird mit wenig Methanol verrieben, dabei kristallisiert das Öl; die resultierenden Kristalle werden aus Methanol umkristallisiert. Sie bestehen aus einer Mischung des Bis-morpholinium- und des Bis-triethylammonium-Salzes, wie sich ¹H-NMR-spektroskopisch feststellen läßt. Umkristallisation aus Methanol unter Zusatz von 450 mg (5.0 mmol) Morpholin führt zu 0.63 g (57%) roten Nadeln vom Schmp. 207°C (Zers.). – IR (KBr): 3220–2500 (br), 2205, 1992, 1741, 1610, 1570, 1478, 1450, 1410, 1320, 1310, 1103, 1050, 1039, 895, 873 cm⁻¹. – UV (CH₃OH): λ_{max} (lgε) = 227 (4.14), 253 (4.00), 275 (4.00), 312 (4.06), 380 (4.22), 461 nm (4.64). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.37–3.05 (m; 4H, NCH₂), 3.95–3.63 (m; 4H, OCH₂), 7.45 (br; 2H, NH). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 171.2 (CO), 163.0 (Vierring-C), 154.7 (Vierring-C), 120.1 (CN), 118.0 (CN), 117.9 (CN), 63.3 (OCH₂), 42.9 (NCH₂), 40.2 (C(CN)₂).

C₂₁H₂₀N₈O₃ (432.5) Ber. C 58.33 H 4.66 N 25.91 Gef. C 58.03 H 4.70 N 25.82

Dikalium-[3,4-bis(dicyanmethylen)-2-oxido-1-cyclobuten-1-yl]dicyanmethanid (8b): Eine Suspension von 673 mg (2.0 mmol) **8a** in 5 ml Sproz. wäßriger Kaliumhydroxidlösung rührt man solange (ca. 15 min), bis der Farbumschlag von Rot nach Orange vollständig ist. Der orangefarbene Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und bei 100°C i. Vak. getrocknet. Ausb. quantitativ. Schmp. bis 300°C unverändert. – IR (KBr): 2210, 2195, 2185, 1750, 1603, 1470–1440 (br), 1250, 1232, 1171, 1118, 878 cm⁻¹. – UV (H₂O): λ_{max} (lgε) = 226 (4.22), 250 (sh, 4.02), 274 (4.05), 307 (4.06), 380 (4.25), 454 nm (4.73).

K₂[C₁₃N₆O] · 0.25 H₂O (338.9) Ber. C 46.08 N 24.80 Gef. C 45.83 N 24.57

Triethylammonium-dicyan[3-(dicyanmethylen)-4-oxo-2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl]methanid (11'): 2.0 g (10.0 mmol) **26** werden in 50 ml getrocknetem Dichlormethan gelöst, mit 1.14 g (10.0 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester versetzt und das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach versetzt man die Lösung mit 1.3 g (20.0 mmol) Malononitril und tropft bei Raumtemp. 2.0 g (20.0 mmol) Triethylamin, gelöst in 5 ml Dichlormethan, zu. Man rührt noch 1 h, versetzt mit 30 ml Wasser, extrahiert dreimal mit je 30 ml Dichlormethan, trocknet die organischen Phasen über Natriumsulfat, filtriert und engt ein. Nach 3 h Stehenlassen bei etwa +5°C bilden sich goldgelbe, nadelförmige Kristalle. Ausb. 0.75 g (40%), Schmp. 125°C (Isopropylalkohol). – IR (KBr): 3080, 2205, 2190, 1780, 1485, 1445, 1418, 1240, 1185, 800, 750, 705 cm⁻¹. – UV (H₂O): λ_{max} (lgε) = 395 (4.67), 255 nm (4.03). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.1 (t; 9H, CH₃), 3.0 (q; 6H, CH₂), 7.4 (s; 5H, Phenyl). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 176.9 (CO), 171.5 (CC(CN)₂), 153.3 (Vierring-C), 130.1, 128.8 und 127.1 (Phenyl-C), 115.4 und 115.3 (CN), 44.1 (C(CN)₂), 45.8 (CH₂), 8.6 (CH₃).

C₂₂H₂₁N₅O (371.4) Ber. C 71.14 H 5.70 N 18.85 Gef. C 71.04 H 5.69 N 18.69

Dinatrium-[3,4-bis(dicyanmethylen)-1-cyclobuten-1,2-diyl]bis(dicyanmethanid)-dihydrat (9a): Das aus 1.3 g (5.0 mmol) **33** nach der Phosphor(V)-sulfid-Methode erhaltene Schwefelanalogen **34** wird unter gelindem Erwärmen in 20 ml *n*-Butanol aufgenommen, mit 1.32 g (20.0 mmol) Malononitril versetzt und bis zur Lösung erhitzt. Zur heißen Lösung fügt man 20 ml 5proz. Natriumbutylatlösung. Die rotbraune Lösung wird noch einige min erwärmt, bis Kristallbildung einsetzt. Der rotbraune 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. Ausb. 1.2 g (62%). Schmp. > 350°C, keine Zersetzung. – IR (KBr): 3700–3200 (br), 2212 (s), 1470 (s), 1520–1400 (br), 1100 cm⁻¹ (w). – UV (H₂O): λ_{max} (lg ε) = 227 (4.32), 308 (4.43), 460 (sh, 4.63), 482 nm (4.65). – ¹³C-NMR (D₂O, mit Dioxan δ = 67.40 als internem Standard): δ = 153.3 (Vierring-C), 120.3 (CN), 44.1 (C(CN)₂).

Na₂[C₁₆H₄N₈O₂] (386.2) Ber. C 49.76 H 1.04 N 29.01 Gef. C 49.81 H 0.00 N 28.79

Dianilinium-[3,4-bis(dicyanmethylen)-1-cyclobuten-1,2-diyl]bis(dicyanmethanid)-dihydrat (9b): 390 mg (1.0 mmol) **9a** werden in 1 ml Wasser gelöst, eine Lösung von 0.4 g (3.0 mmol) Aniliniumchlorid in 1 ml Wasser zugefügt, der orangefarbene Niederschlag abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 500 mg (95%). Schmp. 205°C (Zers.). – IR (KBr): 3480 (br), 3200–2800 (br), 2938, 2210, 1743, 1592, 1450, 1112 cm⁻¹.

C₂₈H₂₀N₁₀O₂ (528.5) Ber. C 63.63 H 3.81 N 26.50 Gef. C 63.42 H 3.59 N 26.14

Bis(dimethylammonium)-[3,4-bis(dicyanmethylen)-1-cyclobuten-1,2-diyl]bis(dicyanmethanid) (9c): Zu einer Lösung von 2.4 g (5.0 mmol) **36** in 40 ml wasserfreiem Pyridin tropft man unter Rühren langsam eine Lösung von 1.3 g (20.0 mmol) Malononitril in 10 ml getrocknetem Dichlormethan. Man läßt 12 h bei Raumtemp. reagieren, entfernt das Solvens i. Vak., wäscht den pulvrigen Rückstand mit wenig Diethylether und kristallisiert unter vorsichtigem Erwärmen aus Nitromethan um. Man erhält 1.4 g (70%) orangefarbene, grünmetallisch glänzende, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle, die sich oberhalb 200°C zersetzen. – IR (KBr): 3190 (NH), 3090 (NH), 2200 (CN), 1440, 1360, 1122, 1082, 1021, 890, 830 cm⁻¹. – UV (H₂O): λ_{max} (lg ε) = 228 (4.28), 308 (4.46), 440 (sh, 4.46), 484 nm (4.69). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.55 (s; 6H, NCH₃), 8.15 (mc, br); 2H, NH₂). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 149.6 (Vierring-C), 117.6 (CN), 39.7 (CCN), 34.4 (NCH₃).

C₂₀H₁₆N₁₀ (396.4) Ber. C 60.60 H 4.07 N 35.53 Gef. C 60.47 H 4.08 N 34.98

- 1) Zusammenfassung: R. West, Oxocarbons, Academic Press, New York 1980.
- 2) A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1978**, 165; *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2586 (1978).
- 3) Zusammenfassung: G. Seitz, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **28**, 804 (1980).
- 4) H. Köhler, B. Eichler und R. Salewski, *Z. Anorg. Chem.* **379**, 183 (1970); vgl. auch: K. Wallenfels, *Chimia* **20**, 303 (1966); K. Wallenfels, U. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel und H. K. Thieme, *Angew. Chem.* **88**, 311 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 261 (1976).
- 5) T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 610 (1976).
- 6) ^{6a} H. E. Sprenger und W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **79**, 581 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 553 (1967). – ^{6b} G. Capobianco, G. Farnia, A. Gennaro und B. Lunelli, *J. Electroanal. Chem.* **142**, 201 (1982), und dort zitiertes Schrifttum sowie B. Lunelli, C. Corvaja und G. Farnia, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1951 (1970).
- 7) A. H. Schmidt, H. Pasek und J. Schick, *Chem.-Ztg.* **102**, 402 (1978).
- 8) Vorläufige Mitteil.: 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).
- 9) Zusammenfassungen: A. H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961, und dort zitiertes Schrifttum; A. H. Schmidt und W. Ried, *Synthesis* **1978**, 869.
- 10) G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel und R. Matusch, *Chem. Ber.* **112**, 990 (1979).
- 11) G. Arndt, T. Kämpchen, R. Schmiedel, G. Seitz und R. Sutrisno, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1409.
- 12) T. Kämpchen, G. Seitz und R. Sutrisno, *Chem. Ber.* **114**, 3448 (1981).

- 13) B. Gerecht, G. Offermann und G. Seitz, Chem.-Ztg. **106**, 185 (1982).
- 14) B. Gerecht, G. Offermann und G. Seitz, Synthesis **1982**, 726.
- 15) G. Seitz und B. Gerecht, unveröffentlicht.
- 16) G. Seitz, R. Schmiedel und K. Mann, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **310**, 549 (1977).
- 17) H. Morck, R. Schmiedel und G. Seitz, Chem.-Ztg. **103**, 188 (1979).
- 18) G. Seitz, R. Matusch und K. Mann, Chem.-Ztg. **101**, 557 (1977).
- 19) Vgl. z. B. J. W. Scheeren, R. H. J. Ooms und R. J. F. Nivard, Synthesis **1973**, 149, und dort zitiertes Schrifttum.
- 20) G. Seitz, K. Mann und R. Schmiedel, Chem.-Ztg. **99**, 332 (1975), sowie G. Seitz in R. West: Oxocarbons, Kap. 2, S. 15 ff., Academic Press, New York 1980.
- 21) T. A. Blinka und R. West, Tetrahedron Lett. **24**, 1567 (1983).
- 22) R. West und J. Niu in J. P. Snyder, Nonbenzenoid Aromatics, Academic Press, New York 1969.
- 23) Vgl. hierzu auch A. J. Fatiadi in R. West: Oxocarbons, Kap. 4, S. 59 ff., Academic Press, New York 1980.
- 24) D. Eggerding und R. West, J. Org. Chem. **41**, 3904 (1976).
- 25) H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. **106**, 177 (1973).
- 26) W. Städeli, R. Hollenstein und W. von Philipsborn, Helv. Chim. Acta **60**, 948 (1977).
- 27) D. Eggerding und R. West, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3641 (1976).
- 28) R. E. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg 1980.
- 29) P. Main, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, York 1980.
- 30) G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 31) D. T. Cromer und J. D. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).
- 32) C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures Illustrations, Oak Ridge 1965.
- 33) W. R. Busing und H. A. Levy, Acta Crystallogr. **17**, 142 (1964).
- 34) R. Allmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz, Chem. Ber. **109**, 2208 (1976).

[338/83]