

257. Die Kristallstruktur eines dinuklearen Peroxotitan(IV)-nitrilotriacetatkomplexes

von Dieter Schwarzenbach

Institut de Cristallographie, Université de Lausanne, BSP Dorigny, 1015 Lausanne

und Kamal Girgis

Institut für Kristallographie und
Petrographie der ETH, Sonneggstr. 5, 8006 Zürich

(17. VII. 75)

Crystal Structure of a Dinuclear Peroxotitanium(IV) Nitrilotriacetate Complex. –

Summary. The structures of four peroxotitanium(IV) dipicolinates, with colours ranging from deep red to yellow orange, have been reported earlier, and a correlation between their colours and the variations of certain bond lengths has been proposed. This paper describes the pale yellow dinuclear peroxotitanium nitrilotriacetate complex $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{N})_2] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$. The monoclinic structure, space group B2/b, contains 25 independent non-hydrogen atoms and 17 hydrogen atoms. It has been determined from diffractometer data and refined to $R = 3.2\%$. Titanium is again coordinated approximately pentagonal-bipyramidally. The μ -oxygen bridge occupies an axial position. The short (1.819 Å), nearly linear Ti–O–Ti bonds show double bond character. The titanium-peroxide bonds, however, are relatively long, thus confirming the rule proposed before: the more basic the axial ligands, the higher is the frequency of the absorption band, the longer are the Ti-peroxide bonds and the shorter are the axial distances. This is confirmed by electron density maps, which are to be discussed elsewhere in detail, showing bent Ti-peroxide bonds enclosing an angle of about 70° and a strong electron bridge on the μ -oxygen bond. Hydrogen bonding and the packing of the complexes is discussed.

1. Einleitung. – In den letzten Jahren wurden die Strukturen von vier verschieden gefärbten Peroxotitan(IV)-chelatkomplexen mit «Dipicolinsäure» (2,6-Pyridindicarbonsäure) aufgeklärt [1–3]. In diesen Komplexen ist Titan verzerrt pentagonal-dipyramidal koordiniert, mit dem Dipicolinsäureanion und der Peroxogruppe in äquatorialer Lage. Die Farben der Komplexe und die Bindungslängen hängen von den axialen Liganden H_2O , F^- oder μ -Sauerstoff ab: je basischer diese sind, desto höher ist die Frequenz der Absorptionsbande, desto kürzer sind die axialen Bindungen und desto länger sind die Titanperoxidbindungen (s. Tabelle 4). Differenz-Fouriersynthesen nach den Strukturverfeinerungen ergaben speziell für zwei verschiedene Strukturen des tiefroten mononuklearen Diaquodipicolinates qualitative Elektronendichtekarten, die durch kovalente Bindungen erklärbares Maxima zeigen. Erwähnenswert ist vor allem eine charakteristische Elektronendichtebücke über den Titanperoxidbindungen. Ihre Maxima liegen neben den Verbindungslinien der Kerne, und sie bilden mit den benachbarten Substituenten Winkel von etwa 70° am Titan, was sich durch eine sp^3d^3 -Hybridisierung des Titans mit gebogenen Bindungen erklären lässt. Die wesentlich weniger klaren Karten des orange mononuklearen Difluorodipicolinates lassen auch eine Beziehung zwischen den Elektronendichten und den Farben der Komplexe vermuten.

Die Überprüfung dieser Befunde anhand einer möglichst genauen Kristallstruktur eines anderen Peroxotitanchelates schien wünschenswert. Als dazu besonders geeignet bot sich das Natriumsalz eines blassgelben, nahezu farblosen NTA-Komplexes an [4], da es bezüglich seiner Farbe vom tiefroten Diaquodipicolinat sehr verschieden ist, und da es keine schweren Atome enthält. Erst die Strukturbestimmung zeigte, dass es sich um einen dinuklearen Komplex handelt.

2. Kristalldaten und Kristallstrukturbestimmung. – Tabelle 1 enthält eine Zusammenfassung der Kristalldaten. Die Gitterkonstanten, die Orientierungen der den Kristall begrenzenden Flächen und die Intensitäten wurden auf einem automatischen Picker FACS-I Diffraktometer gemessen. Die mit einem Binokularmikroskop bestimmten Dimensionen des Kristalls wurden zur Absorptionskorrektur verwendet. Die Verteilung der E-Werte [5] entspricht der zentrosymmetrischen

Tabelle 1. *Kristalldaten und Strukturbestimmung*

Bruttoformel: $C_{12}H_{34}N_2O_{28}Na_4Ti_2$		
Formelgewicht: 842,2		
Symmetrie: monoklin, B2/b, monokline Achse c		
Systematische Auslöschungen: hkl ausgelöscht für $h+1 = 2n+1$ hk0 ausgelöscht für $h, k = 2n+1$		
Formeleinheiten pro Zelle: 4		
Gitterkonstanten: $a = 18,056(8)$; $b = 16,157(7)$; $c = 10,700(6)$ Å; $\gamma = 99,58(4)^\circ$		
Dichte (Schwebemethode): $D_{obs} = 1,806(3)$; $D_{calc} = 1,817$ g/cm ³		
Absorptionskoeffizient $\mu_{MoK\alpha}$: 7,2 cm ⁻¹		
Morphologie: tafelig nach (100)		
Dimensionen des verwendeten Kristalls: 0,2 × 0,2 × 0,2 mm, aufgesetzt senkrecht zu (100)		
Strahlung: MoK α , Graphitmonochromator		
Grösse der Absorptionsfaktoren: 1,097 bis 1,170		
maximales $\sin \theta/\lambda$: 0,6727 Å ⁻¹		
Anzahl der gemessenen Reflexe: 3918, 3212 > 3 σ		
Strukturbestimmung: <i>Patterson</i>		
Verfeinerung: gewichtet mit σ^{-2} , 25 Atome anisotrop, 17 H-Atome isotrop, blockdiagonal mit variabler Blockgrösse		
Anzahl freie Parameter: 287		
konventioneller R-Wert: 0,032		
Standardabweichung eines Strukturfaktors mit Gewicht 1:3,97		
Standardabweichungen der Atomabstände:	Ti–O(N), Na–O	0,002
	C–C, C–N, C–O, O–O	0,003
	C–H	0,02
	O–H	0,03 Å
Standardabweichungen der Bindungswinkel:	Ti	0,06°
	N, O, C	0,1–0,18°
	H–O–H, O–H...O	3°

Raumgruppe B2/b, wobei allerdings Reflexe mit nur geraden oder nur ungeraden Indizes hkl systematisch mit höheren Intensitäten auftreten. Dies lässt sich durch Atomkoordinaten nahe bei x, y, 1/4 für Titan erklären, d.h. einer Punktlage mit angenäherter Symmetrie F2/m. Dadurch ergeben sich zwei Lösungen für Titan allein (μ -Sauerstoff mit Punktsymmetrie 2 oder $\bar{1}$), die durch die Form der Maxima der Pattersonkarte unterschieden werden konnten. Die leichten Atome wurden aus anfangs mehrdeutigen Fourierkarten bestimmt, wobei sich auch der genaue Zellinhalt an Kristallwasser ergab. Schliesslich wurden sämtliche 17 Wasserstoffatome gefunden und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Die Atomformfaktoren für Ti⁴⁺, Na⁺, O, N und C stammten von *Cromer & Waber* [6], für H von *Stewart et al.* [7]. Dispersionskorrekturen wurden für Ti und Na berücksichtigt [8]. Die berechneten Strukturformfaktoren enthalten also sechs Elektronen zu wenig pro Titan, was zu einem verfälschten Skalenfaktor der Strukturformfaktoren führt. Die letzte Differenz-Fouriersynthese zeigte nur noch Maxima auf den Bindungen.

Die Berechnungen wurden auf dem CDC-6400/6500 ETHOS-System des Rechenzentrums der ETH-Zürich mit den Programmen X-RAY SYSTEM [9], adaptiert und ergänzt von *D. Schwarzenbach*, und ORTEP [10] ausgeführt. Tabelle 2 und 3 enthalten

Tabelle 2. *Atomkoordinaten und Temperaturparameter* (ausgenommen H). Der Ausdruck für den Temperaturfaktor ist $\exp[-2\pi^2 \sum h_i h_j a_i^* a_j^* U_{ij}]$. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben

	X · 10 ⁵	Y · 10 ⁵	Z · 10 ⁵	U ₁₁ · 10 ⁴	U ₂₂ · 10 ⁴	U ₃₃ · 10 ⁴	U ₁₂ · 10 ⁴	U ₁₃ · 10 ⁴	U ₂₃ · 10 ⁴
Ti	5805(2)	16898(2)	25940(3)	158(1)	152(1)	173(2)	36(1)	-11(1)	-2(1)
Na(1)	40604(5)	15922(5)	27079(8)	364(5)	305(4)	363(5)	25(4)	-59(4)	43(4)
Na(2)	20412(5)	-608(5)	9046(8)	342(5)	373(5)	387(5)	68(4)	-18(4)	67(4)
O(1)	14718(7)	10417(7)	24733(13)	210(6)	208(6)	318(8)	52(5)	-36(6)	-29(6)
O(2)	6669(8)	15952(8)	45272(12)	314(8)	217(7)	210(7)	5(6)	-6(6)	6(6)
O(3)	10072(8)	22332(8)	9304(12)	327(8)	275(7)	215(7)	57(6)	13(6)	16(6)
O(4)	27064(7)	10532(8)	24554(13)	224(7)	301(7)	324(8)	109(6)	-6(7)	-25(7)
O(5)	9828(9)	22726(9)	63080(13)	619(11)	356(9)	197(8)	23(8)	15(8)	-32(7)
O(6)	15869(9)	33939(9)	-168(14)	412(10)	429(9)	307(9)	60(7)	105(7)	152(7)
O(7)	-1131(8)	6850(8)	28067(14)	304(8)	252(7)	386(9)	11(6)	-11(7)	8(6)
O(8)	171(8)	9180(8)	14885(14)	333(9)	325(8)	295(8)	46(7)	-45(7)	-52(7)
O(9) ^{a)}	0	25000	27777(17)	206(10)	213(9)	285(11)	52(8)	0	0
O(10) ^{b)}	43231(10)	5041(11)	40281(17)	493(11)	306(9)	370(10)	157(8)	-69(8)	-63(8)
O(11) ^{b)}	44805(10)	7030(12)	10964(18)	386(10)	401(11)	433(11)	73(9)	31(8)	107(9)
O(12) ^{b)}	37625(10)	42474(13)	22866(17)	487(11)	468(11)	428(11)	-25(9)	54(9)	-35(9)
O(13) ^{a, b)}	50000	25000	39016(23)	398(15)	423(14)	335(14)	3(12)	0	0
O(14) ^{b)}	31315(12)	48725(15)	1114(23)	378(12)	759(15)	595(14)	41(11)	-22(11)	152(12)
O(15) ^{b)}	32064(11)	39501(12)	46638(18)	529(12)	473(11)	350(11)	179(9)	-9(9)	-18(9)
N	15796(9)	26688(9)	31452(15)	213(9)	195(8)	205(8)	44(7)	1(7)	-5(6)
C(1)	22715(12)	22834(14)	31429(24)	198(11)	257(11)	438(14)	77(9)	-81(10)	-88(10)
C(2)	14069(13)	29600(12)	44084(19)	319(12)	216(10)	228(11)	-3(9)	6(9)	-53(9)
C(3)	16295(12)	33501(12)	22072(19)	293(12)	219(10)	279(12)	12(9)	26(9)	48(9)
C(4)	21505(10)	13971(11)	26532(17)	243(10)	220(9)	181(10)	63(8)	-23(8)	21(8)
C(5)	9956(11)	22272(12)	51580(18)	295(12)	246(10)	226(11)	78(9)	-1(9)	0(9)
C(6)	14076(11)	29837(12)	9300(19)	235(11)	297(11)	284(11)	118(9)	61(9)	70(9)

^{a)} Punktsymmetrie 2. ^{b)} Kristallwasser.

Tabelle 3. *Atomkoordinaten und Temperaturparameter der H-Atome.* Der erste Teil des Symbols stimmt mit der Nummer des Atoms überein, an das der Wasserstoff gebunden ist: C(1), C(2), C(3), O(10), O(11) usw. Der Ausdruck für den isotropen Temperaturfaktor ist $\exp[-8\pi^2U(\sin\theta/\lambda)^2]$

	X · 10 ³	Y · 10 ³	Z · 10 ³	U · 10 ³
H(11)	271(1)	264(1)	266(2)	48(7)
H(12)	248(1)	227(1)	397(3)	56(8)
H(21)	188(1)	327(1)	485(2)	36(6)
H(22)	103(1)	341(1)	431(2)	33(6)
H(31)	216(1)	377(1)	219(2)	32(6)
H(32)	128(1)	377(1)	241(2)	32(6)
H(101) ^{a)}	448(2)	5(2)	394(3)	62(10)
H(102) ^{a)}	437(2)	66(2)	479(3)	98(13)
H(111) ^{a)}	479(2)	96(2)	60(3)	97(14)
H(112) ^{a)}	461(2)	29(2)	133(3)	72(12)
H(121) ^{a)}	394(2)	375(2)	197(3)	114(14)
H(122) ^{a)}	408(2)	476(2)	246(3)	113(14)
H(131) ^{a)}	472(2)	276(2)	437(3)	100(13)
H(141) ^{a)}	353(2)	8(2)	13(3)	86(14)
H(142) ^{a)}	323(2)	466(2)	85(3)	90(13)
H(151) ^{a)}	334(2)	408(2)	388(3)	80(11)
H(152) ^{a)}	350(2)	360(2)	496(3)	85(12)

a) Kristallwasser.

die Lage- und Temperaturparameter. Die Tabelle der Strukturparameter kann von den Autoren (D. S.) angefordert werden.

3. Diskussion der Struktur. – Fig. 1 zeigt eine stereoskopische Ansicht des Komplexes, Fig. 2 und 3 die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel. Tabelle 4 zeigt einen Vergleich mit den früher bestimmten Peroxotitanchelaten. Wie in diesen ist Titan angenähert pentagonal-dipyramidal koordiniert mit dem typischen O(7)–Ti–O(8)-Winkel im Titanperoxiddreieck von etwa 46°. Wiederum sind die axialen Sauerstoffliganden von der Peroxogruppe weg gegen den Stickstoff verschoben und bilden einen O(1)–Ti–O(9)-Winkel von 164,35°. Wie im dinuklearen Dipicolinat hat die hier um 10° stärker gewinkelte μ -Oxobrücke Doppelbindungs-

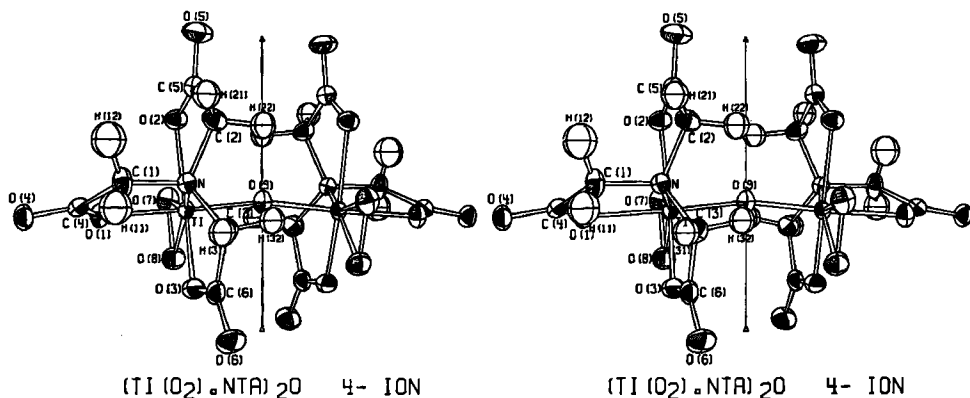


Fig. 1. *Stereoskopische Ansicht des Komplexes*

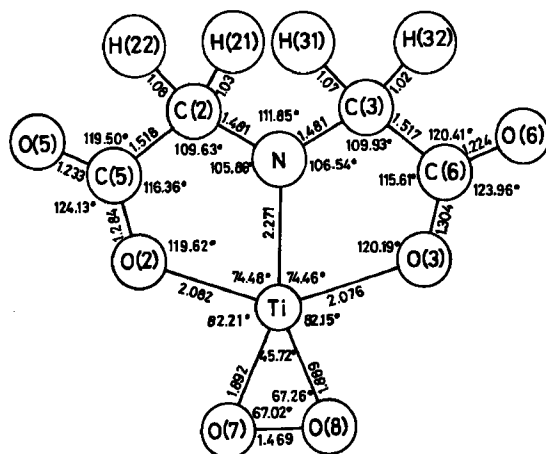


Fig. 2. Abstände und Winkel in der Äquatorebene. Die Standardabweichungen sind in Tabelle 1 gegeben

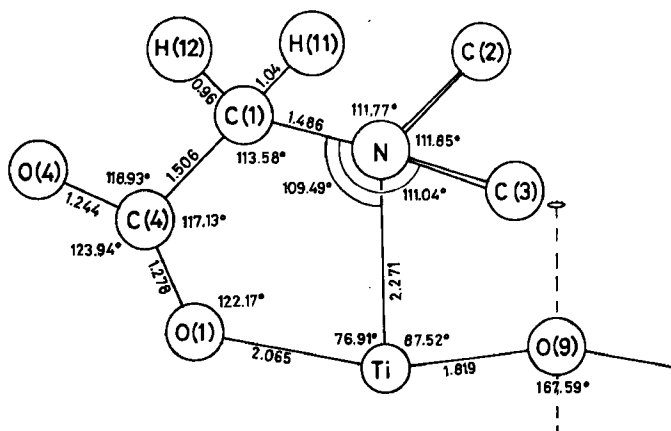


Fig. 3. Abstände und Winkel in der axialen Ebene. Die Standardabweichungen sind in Tabelle 1 gegeben

charakter, und die Abweichungen der äquatorialen Liganden von der entsprechenden besten Ebene sind in beiden Strukturen analog. Während das dinukleare Dipicolinat jedoch nahezu die Symmetrie mm_2 zeigt, sind die beiden Hälften des Nitrilotriacetatkomplexes um den Torsionswinkel $N-Ti-Ti'-N'$ von $149,88^\circ$ gegeneinander verdreht.

Aus Tabelle 4 ergibt sich eine Korrelation der Bindungslängen mit der Basizität der Liganden und somit mit den Farben der Komplexe: *je basischer der Ligand, desto kürzer ist die axiale Bindung und desto länger ist die Titanperoxidbindung*, wobei in den dinuklearen Komplexen III und IV natürlich nur die axiale Bindung zum μ -Sauerstoff kurz ist. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Bindungslängen auch durch die Packungen der Komplexe beeinflusst werden können. So akzeptiert der Peroxidsauerstoff von I_t im Abstand $1,857 \text{ \AA}$ eine Wasserstoffbrücke, derjenigen im

Tabelle 4. Die Koordination von Titan in den Peroxotitanchelatkomplexen

	I _t	I _o	II	III	IV
Ti—O (Peroxid)	1,834 Å 1,857	1,833 Å 1,833	1,846 Å 1,861	1,872 Å 1,905	1,889 Å 1,892
Ti—O (Carboxyl)	2,093 2,096	2,073 2,073	2,094 2,108	2,072 2,074	2,076 2,082
Ti—N	2,145	2,164	2,148	2,172	2,271
Ti—O, F (axial)	2,022 2,055	2,018 2,018	1,853 1,887	1,825 2,183	1,819 2,065
O—O (Peroxid)	1,465	1,458	1,463	1,45	1,469
Standardabweichung	0,002	0,002	0,004 0,005 (O—O)	0,007 0,01 (O—O)	0,002
O—Ti—O (Peroxid)	46,76°	46,88°	46,50°	45,2°	45,72°
N—Ti—O (Carboxyl)	72,92 73,39	72,73 72,73	73,04 73,07	72,1 72,1	74,46 74,48
O, F—Ti—O, F (axial)	170,27	168,96	167,40	170,5	164,35
Standardabweichung	0,06	0,06	0,16	0,4	0,06

I_t und I_o: trikline und orthorhombische Modifikation des tiefroten, mononuklearen Diaquodipicolinates [1] [2].

II: orange, mononukleares Difluorodipicolinat [1].

III: orange-gelbes, dinukleares Diaquodipicolinat [3].

IV: blassgelbes, dinukleares Nitrilotriacetat.

Abstand 1,834 Å keine. In I_o, II und III akzeptiert das Peroxid keine, in IV jedoch je zwei Wasserstoffbrücken. Die Länge der O—O-Bindung der Peroxohantel ist nahezu konstant, und für die übrigen Metall-Ligand-Bindungen ergibt sich keine Korrelation mit den Farben. Hingegen fällt auf, dass zu kurzen Ti—N-Abständen lange Abstände zu den Carboxylgruppen gehören.

Die Elektronendichten aus Differenz-Fouriersynthesen und die zu ihrer Bestimmung notwendigen Verfeinerungsverfahren werden in einer gesonderten Arbeit zusammen mit den zum Teil aus neueren Verfeinerungen bestimmten Resultaten für das mononukleare Dipicolinat (I_t, I_o) detailliert behandelt [11]. Auch im Nitrilotriacetatkomplex ergibt sich dabei eine nahezu pentagonale Anordnung der Metall-Ligand-Bindungen mit gebogenen Titanperoxidbindungen, die einen Winkel von etwa 70° am Titan einschliessen. Der Doppelbindungscharakter der μ -Sauerstoffbrücke zeigt sich in einer ausgeprägten Elektronenbrücke, die in I_t und I_o fehlt. Nicht nur die Bindungslängen, sondern auch die Elektronendichten sind also mit den Farben korreliert und sind mit der Annahme einer pentagonal-dipyramidalen sp³d³-Hybridisierung des Titans verträglich.

Die beiden äquatorialen, kristallographisch unabhängigen, jedoch nahezu identischen Chelatfünfringe sind nicht eben. Die Abstände von den entsprechenden mittleren Ebenen sind 0,26 Å für N und -0,24 Å für C(2) bzw. C(3). Der axiale Chelating hingegen ist beinahe eben. In den Carboxylgruppen ist der C—O-Abstand zum nicht-koordinierten Sauerstoffatom um so länger, je kürzer der Abstand zum koordinierten

Sauerstoffatom ist. Letzterer könnte zum Teil durch die Packung der Komplexe bedingt sein, indem O(3) zwei, O(2) eine und O(1) keine Wasserstoffbrücke akzeptiert.

Die Packung der Komplexe ist in Fig. 4 dargestellt. Dem tafeligen Habitus der Kristalle entsprechen durch Wasserstoffbrücken über das Kristallwasser zusammengehaltene Schichten parallel zur Ebene (100). Diese sind so gestapelt, dass die hydrophoben Teile der Liganden gegeneinander gerichtet sind und sich so abschirmen. Die Natriumionen befinden sich in Kanälen zwischen den Sauerstoffatomen. Na(1)

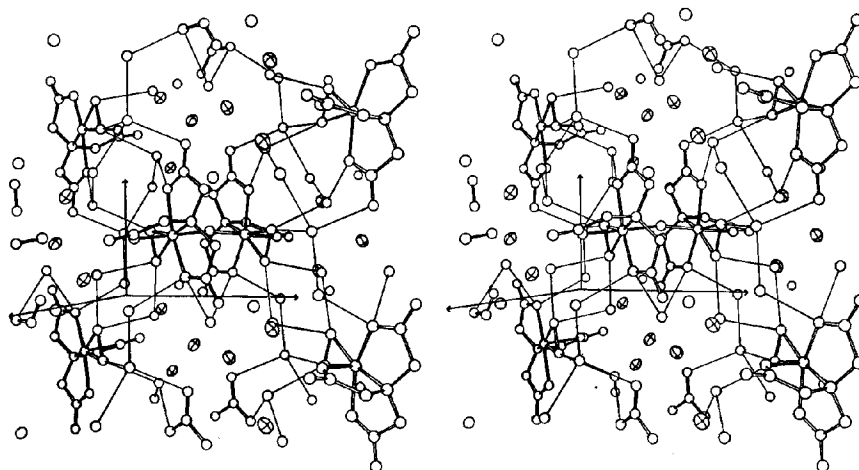


Fig. 4. Stereoskopische Ansicht der Kristallstruktur, Blick auf die Ebene (100), **b** von links nach rechts, **c** von unten nach oben, **a** von hinten nach vorn. Die einfachen Linien symbolisieren Wasserstoffbrückenbindungen, die Ellipsoide stellen Natriumionen dar

ist stark verzerrt oktaedrisch koordiniert mit Abständen zwischen 2,364 und 2,702 Å, während Na(2) sehr unregelmässig von sieben Nachbarn mit Abständen zwischen 2,267 und 2,767 Å umgeben ist. Die Wassermolekeln O(10), O(13), O(14) und O(15) akzeptieren keine Wasserstoffbrückenbindungen, O(11) eine, und O(12) deren zwei. Dafür treten verschiedene Sauerstoffatome des Komplexes als Akzeptoren auf: O(3), O(7) und O(8) von je zwei, O(2) und O(5) von je einer Bindung. Die 11 O–H····O-Abstände liegen zwischen 2,747 und 2,944 Å, die O–H-Bindungslängen zwischen 0,78 und 0,98 Å, und die O–H····O-Winkel zwischen 150° und 173°. Die drei am stärksten gekrümmten Bindungen mit Winkeln unter 160° betreffen diejenigen Atome des Komplexes, die noch eine weitere Wasserstoffbrücke akzeptieren, nämlich O(3), O(7) und O(8).

Zwischen O(6) und O(10) wurden keine Anzeichen eines Wasserstoffatoms gefunden, obwohl deren Abstand von 2,810 Å kürzer als 9 der 11 Wasserstoffbrücken ist. Aus den Schweratomlagen allein lassen sich daher in dieser Struktur die Wasserstofflagen nicht herleiten.

Wir danken Prof. G. Schwarzenbach für die Kristalle, dem Rechenzentrum der ETHZ für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 2.525.71).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. Schwarzenbach*, *Helv.* **55**, 2990 (1972).
 [2] *H. Manohar & D. Schwarzenbach*, *Helv.* **57**, 1086 (1974).
 [3] *D. Schwarzenbach*, *Inorg. Chemistry* **9**, 2391 (1970).
 [4] *J. Mühlebach, K. Müller & G. Schwarzenbach*, *Inorg. Chemistry* **9**, 2381 (1970).
 [5] *I. L. Karle, K. S. Dragonette & S. A. Brenner*, *Acta crystallogr.* **19**, 713 (1965).
 [6] *D. T. Cromer & J. T. Waber*, *Acta crystallogr.* **18**, 104 (1965).
 [7] *R. F. Stewart, E. R. Davidson & W. T. Simpson*, *J. chem. Physics* **42**, 3175 (1965).
 [8] *D. T. Cromer*, *Acta crystallogr.* **18**, 17 (1965).
 [9] X-RAY SYSTEM, Technical Report TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland 1972.
 [10] *C. K. Johnson*, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory (1971).
 [11] *D. Schwarzenbach*, eingereicht in *Z. Kristallogr.*

258. The Bond-Rotational Mobility of Guanidinium Ion

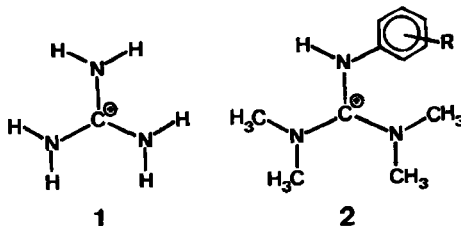
by **Thomas Bally¹⁾**, **Peter Diehl²⁾***, **Edwin Haselbach¹⁾*** and **Alan S. Tracey²⁾**

Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel, and
 Physikalisches Institut der Universität, Klingelbergstrasse 82, CH-4056 Basel

(6. V. 75)

Summary. The NMR. spectrum of guanidinium ion **1** is studied in anisotropic liquid crystalline nematic solution. Assuming an HNH-angle of 120° , the distance ratio $\overline{NH}/\overline{NC} = 0.784$ is obtained, from which using $\overline{NC} = 1.330 \text{ \AA}$ (from X-ray data) $\overline{NH} = 1.043 \text{ \AA}$ results. An upper bound for the free energy of activation for bond rotation of $\Delta G^\ddagger \leq 13 \text{ kcal/mol}$ is deduced. The bond-rotational mobility of **1** is also investigated using the MINDO/3-SCF-procedure. The results obtained for the three conceivable consecutive activation energies for bond-rotation indicate that the observed bond-rotational mobility of **1** does not involve cooperative two- or three-bond rotations. The 'conjugative stabilization' of **1** has been estimated to be of the order of 24–26 kcal/mol.

Introduction. – Guanidine is the strongest organic base known, having a base-strength similar to that of the hydroxide ion. According to resonance theory the strong basicity results from the additional resonance energy liberated when guanidine is protonated, yielding guanidinium ion **1**. The remarkable stability of this and other Y-shaped systems containing 6 π -electrons has led to the creation of a new class of chemicals, the 'Y-aromatics' [1]. This is in line with *Erlenmeyers* early proposal [2],



*) Author, to whom correspondence must be addressed.

¹⁾ Physikalisch-chemisches Institut.

²⁾ Physikalisches Institut.