

Stabilisierung des reaktiven Methylcarbonat-Ions im Kronenether-Komplex [Cs(18-Krone-6)(CH₃CO₃)] und dessen Hydrolyseprodukt

Stabilization of the Reactive Methylcarbonate Ion in the Crown Ether Complex [Cs(18-crown-6)(CH₃CO₃)], and its Hydrolysis Product

Adelė Jonuėaitė und Arnold Adam

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Clausthal, Paul-Ernst-Strasse 4, D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Reprint requests to Professor Dr. A. Adam. E-mail: arnold.adam@tu-clausthal.de

Z. Naturforsch. **2008**, 63b, 1101 – 1106; received April 6, 2008

[Cs(18-crown-6)(CH₃CO₃)] (**1**) has been obtained by the reaction of CsOCH₃ with 18-crown-6 (1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane) in methanol in a CO₂ atmosphere. The compound crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*n* (no. 14) with *a* = 12.141(3), *b* = 8.610(1), *c* = 17.985(4) Å, β = 91.17(2)° and *V* = 1879.6(7) Å³. Cs is tenfold coordinated by six oxygen atoms of the crown ether and four oxygen atoms of two methyl carbonate anions which act as bidentate ligands. The slow hydrolysis of the methylcarbonate results in the hydrogencarbonate complex {Cs₂(18-crown-6)₂ · [H₂(CO₃)₂] · H₂O · CH₃OH} (**2**), the basic structural constitution of the starting material being retained. This new compound crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*c* with *a* = 8.657 (7), *b* = 22.601 (2), *c* = 19.619 (15) Å, β = 92.09 (6)° and *V* = 3836.5 (6) Å³.

Key words: Methylcarbonates, Cesium, Crown Ether Complexes, Synthesis, Crystal Structure

Einleitung

Die ausgeprägte Hydrolyseneigung ionisch aufgebauter Methylcarbonate bedingt, dass erst wenige von ihnen strukturell charakterisiert werden konnten. Behrendt, Gattow und Dräger [1, 2] stellten Alkylcarbonate *M*[O₂COR] mit *M* = Li – Cs und R = CH₃, C₂H₅ durch Umsetzung von CO₂ mit den entsprechenden Alkoholen mikrokristallin dar. Erst über die gezielte Verseifung von Dialkylcarbonaten [3 – 5] eröffnete sich ein experimenteller Weg, Einkristalle dieser Verbindungsklasse zu erhalten, die röntgenstrukturanalytisch charakterisiert und strukturell mit den entsprechenden Alkalimetallhydrogencarbonaten [6 – 8] verglichen werden konnten.

Über Komplexe von Kronenethern mit Alkalimetallionen liegen zahlreiche Untersuchungen vor, wobei die Ringgröße des Kronenethers und der Radius des Metallions entscheidend für den strukturellen Aufbau der Verbindungen sind. So beträgt die Ringweite im Polyether 18-Krone-6 – je nach Konformation – etwa 260 – 320 pm [9]. Der Kationendurchmesser von K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ wird mit 266, 294 bzw. 334 pm angegeben [10]. Dementsprechend werden mit Kalium- und Rubidium-Kationen in der Regel 1 : 1-Komplexe gebildet, wobei das Alkalimetall-Kation nahezu ganz in

der Ringebene liegt. Für das Caesium-Kation reicht die Ringgröße dieses Kronenethers zur Einlagerung in die Ringebene nicht mehr aus, weshalb es in vergleichbaren Komplexen aus der Ringebene herausragt, wie z. B. in [Cs(18-Krone-6)]NCS [11], in [Cs₂(18-Krone-6)][HgI₄] [12] und in [Cs(C₈H₆N)(18-Krone-6)]₂ THF [13 – 22].

Unter Verwendung „großer Kationen“ wie z. B. des [M^I(18-Krone-6)]⁺-Ions, sollte nun geklärt werden, ob sich Methylcarbonat-Anionen in Gegenwart dieser Gegenionen ausreichend stabilisieren lassen, und welche Strukturen gebildet werden. Diese Versuche lieferten die Titelverbindung [Cs(18-Krone-6)(CH₃CO₃)] (**1**).

Aus früheren Untersuchungen war bekannt, dass – abhängig von den Bedingungen – Methylcarbonate zu Methanol und Hydrogencarbonaten oder Carbonaten hydrolysieren. Mit der Verbindung {Cs₂(18-Krone-6)₂ · [H₂(CO₃)₂] · H₂O · CH₃OH} (**2**) konnte nun ein solches Hydrolyseprodukt unter grundsätzlichem Erhalt der sauerstoffverknüpften [Cs(18-Krone-6)]-Polyeder in einkristalliner Form erhalten werden.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Verbindung [Cs(18-Krone-6)(CH₃CO₃)] (**1**) gelang durch die Reaktion von 5 mL 0,15 M

Tab. 1. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **1** und **2**.

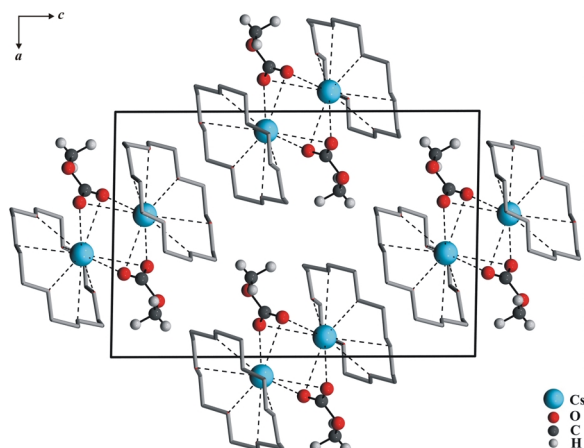
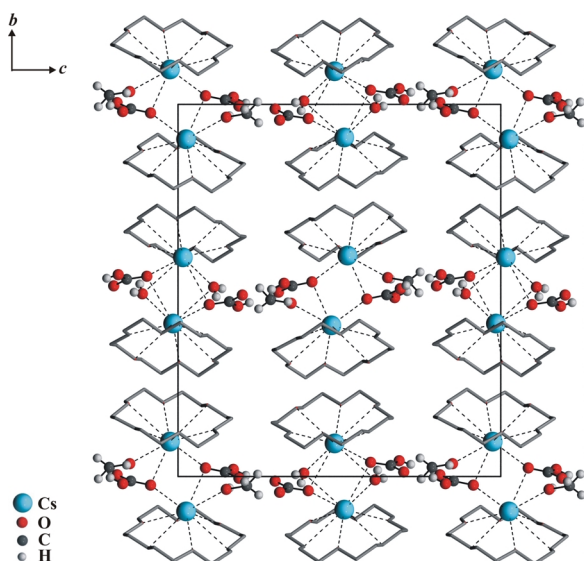
	1	2
Summenformel	C ₁₄ H ₂₇ O ₉ Cs	C ₂₇ H ₅₆ O ₂₀ Cs ₂
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	12,141(3)	8,657(7)
<i>b</i> [Å]	8,610(1)	22,601(2)
<i>c</i> [Å]	17,98(4)	19,619(15)
β [°]	91,17(2)	92,09(6)
<i>V</i> [Å ³]	1879,6(7)	3836,5(6)
<i>D</i> _{ber} [g cm ^{−3}]	1,669	1,673
<i>Z</i>	4	4
μ(MoKα) [cm ^{−1}]	2,0	2,0
<i>F</i> (000) [e]	952	1952
<i>hkl</i> -Bereich	±14; −10/+9; ±21	−9/+10; ±26; −21/+23
Gemessene Reflexe	11829	34946
Symmetrieunabhängige Reflexe	3313	6741
<i>R</i> _{int}	0,093	0,106
Daten / Parameter	3313 / 326	6741 / 667
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2-Werte [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0,030 / 0,050	0,048 / 0,062
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2-Werte (alle Daten)	0,042 / 0,054	0,094 / 0,070
GooF (<i>F</i> ²)	0,909	1,005
Δρ _{fin} (max/min) [e Å ^{−3}]	0,52 / −0,56	0,69 / −0,85

CsOCH₃ (0,75 mmol) mit 0,396 g 18-Krone-6 (1,5 mmol) in Methanol unter CO₂-Atmosphäre. Der Komplex bildet farblose, nadelförmige Kristalle. Die langsame Hydrolyse des komplexen Methylcarbonats führt zum Hydrogencarbonat {Cs₂(18-Krone-6)₂ · [H₂(CO₃)₂] · H₂O · CH₃OH}.

Ein geeigneter Einkristall von **1** wurde in eine Glaskapillare überführt und für die Aufnahme eines Intensitätsdatensatzes mit einem Einkristalldiffraktometer (Stoe IPDS II) bei −50 °C verwendet. Die Strukturlösung erfolgte über Direkte Methoden (SHELXS-97) [25], die Verfeinerung und das Auffinden fehlender Atompositionen mit Differenz-Fourier-Synthesen. Die Auslenkungsparameter von Cs, C und O wurden anisotrop verfeinert, alle H-Atome mit isotropen Auslenkungsparametern in die Verfeinerung einbezogen. Die Strukturverfeinerung (SHELXL-97) [25] konvergierte in der Raumgruppe *P*₂₁/*n*. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Bestimmung der Kristalldaten und die Messung der Intensitäten von {Cs₂(18-Krone-6)₂ · [H₂(CO₃)₂] · H₂O · CH₃OH} (**2**) erfolgte wie bei [Cs(18-Krone-6)(CH₃CO₃)] (**1**) beschrieben. In Tab. 1 sind die Kristalldaten und die Parameter der jeweiligen Strukturanalyse aufgeführt. Zur Darstellung der Strukturen wurden die Programme DIAMOND [26] und POV-RAY genutzt [27].

Ergebnisse und Diskussion

In den monoklinen Kristallen **1** (Tab. 1) werden jeweils zwei [Cs(18-Krone-6)]-Einheiten über zwei Methylcarbonat-Liganden zweifach verbrückt. Eine

Abb. 1. Blick entlang [010] auf die Elementarzelle von [Cs(18-Krone-6)(CH₃CO₃)] (**1**).Abb. 2. Blick entlang [100] auf die Elementarzelle von {Cs₂(18-Krone-6)₂ · [H₂(CO₃)₂] · H₂O · CH₃OH} (**2**). H-Brücken sind nicht eingezeichnet.

Projektion der Struktur entlang [010] mit eingezeichneter Elementarzelle ist in Abb. 1 zu sehen.

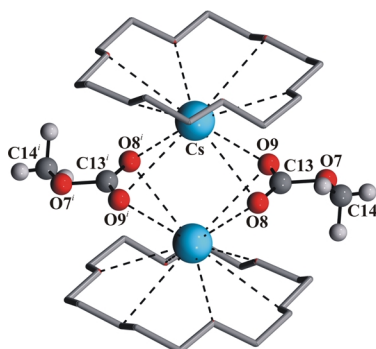
Das Hydrolyseprodukt **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*c* (Nr. 14) (Tab. 1 und Abb. 2). In der dort vorliegenden Struktur sind die beiden Cs-Baueinheiten im Motiv einer kubisch-dichtesten Packung angeordnet.

In der kationischen Teilstruktur der beiden Verbindungen (**1** und **2**) werden Abstände und Winkel gefunden, die den Literaturdaten verwandter Salze entsprechen [11, 13]. Die Sauerstoffatome des 18-Krone-6 Li-

Tab. 2. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in [Cs(18-Krone-6)(CH₃CO₃)] (**1**) mit Standardabweichungen in Klammern.

<i>Caesium-Koordination:</i>			
Cs–O1	3,296(2)	∠ O9–Cs–O8	39,3(7)
Cs–O2	3,161(2)	∠ O9 ⁱ –Cs–O8 ⁱ	39,6(6)
Cs–O3	3,319(2)	∠ O9–Cs–O9 ⁱ	95,1(7)
Cs–O4	3,172(2)	∠ O9–Cs–O8 ⁱ	77,3(6)
Cs–O5	3,423(3)	∠ O8–Cs–O8 ⁱ	88,7(6)
Cs–O6	3,100(2)	∠ O8–Cs–O9 ⁱ	80,6(7)
Cs–O8 ⁱ	3,237(2)	∠ Cs–O8–Cs ⁱ	91,3(6)
Cs–O8	3,123(3)	∠ Cs–O9–Cs ⁱ	84,9(7)
Cs–O9 ⁱ	3,311(3)	Cs ⊥ (O1–O6)	1,613(1)
Cs–O9	3,428(3)	Cs...Cs ⁱ	4,548(8)
<i>Methylcarbonat-Gruppe:</i>			
C13–O7	1,390(4)	∠ O8–C13–O9	129,0(3)
C13–O8	1,236(4)	∠ O8–C13–O7	117,1(3)
C13–O9	1,223(4)	∠ O7–C13–O9	114,0(3)
C14–O7	1,421(4)	∠ C13–O7–C14	116,1(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: ⁱ 1 – x, 1 – y, –z.

Abb. 3. Das [Cs(18-Krone-6)(CH₃CO₃)]₂ Koordinationspolyeder.

ganden weisen Abstände zwischen 3,060 und 3,435 Å zum Caesium-Ion auf (Tab. 2). Für die C–C-Bindungen werden Abstände von 1,471(5) bis 1,518(6) Å beobachtet, für die C–O-Bindungen von 1,401(4) bis 1,458(4) Å [15–16, 20].

CCDC 670340 und CCDC 670341 enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten zu **1** und **2** Anforderung: ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Cs wird in **1** durch sechs Sauerstoffatome des Kronenethers und vier Sauerstoffatome der Methylcarbonatgruppen zehnfach koordiniert. Caesium ragt 1,613(1) Å aus der Ringebene des Kronenethers heraus und kann somit einseitig durch zwei Methylcarbonat-Ionen koordiniert werden (Abb. 3). Die Auslenkung aus der Ebene entspricht in etwa derjenigen in [Cs₂(18-Krone-6)₃][H(cbto)₂]₂ · 2Hcbto · 2H₂O (Hcbto = α-Cyanobenzothiazol-α-carbaldehyd oxim) [18].

Tab. 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in {Cs₂(18-Krone-6)₂ · [H₂(CO₃)₂] · H₂O · CH₃OH} (**2**) mit Standardabweichungen in Klammern.

<i>Caesium-Koordination:</i>			
Cs1–O1	3,334(5)	∠ O13–Cs1–O16	73,1(1)
Cs1–O2	3,123(4)	∠ O13–Cs1–O13 ⁱ	99,7(1)
Cs1–O3	3,343(4)	∠ O16–Cs1–O16 ⁱ	105,3(1)
Cs1–O4	3,060(4)	∠ Cs1–O13–Cs1 ⁱ	80,3(1)
Cs1–O5	3,377(5)	∠ Cs1–O16–Cs1 ⁱ	74,7(1)
Cs1–O6	3,197(4)	Cs1...Cs1 ⁱ	4,154(4)
Cs1–O13	3,402(5)	Cs1 ⊥ (O1–O6)	1,584(1)
Cs1–O16	3,522(7)		
Cs1–O13 ⁱ	3,025(5)		
Cs1–O16 ⁱ	3,322(7)		
Cs2–O7	3,103(4)	∠ O17–Cs2–O17 ⁱⁱⁱ	95,1(1)
Cs2–O8	3,330(4)	∠ Cs2–O17–Cs2 ⁱⁱⁱ	84,9(1)
Cs2–O9	3,140(4)	Cs2...Cs2 ⁱⁱⁱ	4,395(4)
Cs2–O10	3,435(5)	Cs2 ⊥ (O7–O12)	1,622(1)
Cs2–O11 ⁱⁱ	3,123(4)		
Cs2–O12	3,329(5)		
Cs2–O17	3,183(5)		
Cs2–O17 ⁱⁱⁱ	3,325(5)		
Cs2–O20 ⁱⁱⁱ	3,325(7)		
<i>Hydrogencarbonat-Gruppen:</i>			
O13–C25	1,247(8)	∠ O13–C25–O15	115,8(7)
O14–C25	1,267(8)	∠ O13–C25–O14	125,7(7)
O15–C25	1,344(8)	∠ O14–C25–O15	118,5(6)
O15–H1	0,73(7)		
O17–C26	1,241(8)	∠ O17–C26–O19	126,3(7)
O18–C26	1,365(9)	∠ O17–C26–O18	117,6(6)
O19–C26	1,264(8)	∠ O19–C26–O18	116,0(6)
O18–H2	0,85(7)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: ⁱ 1 – x, 1 – y, 2 – z; ⁱⁱ x + 1, y, z; ⁱⁱⁱ 2 – x, –y, 2 – z.

Die beiden Cs-Atome sowie die verbrückenden Sauerstoffatome der zwei Monomethylcarbonat-Gruppen bilden ein verzerrtes Oktaeder. Der Abstand Cs...Csⁱ beträgt 4,548(8) Å. Dieser entspricht denjenigen in den Komplexen [Cs₂(18-Krone-6)₃][H(cbto)₂]₂ · 2Hcbto · 2H₂O [18] von 4,275(4) Å und [Cs(18-Krone-6)][TcNCl₄] von 4,658 Å [15].

Die Methylcarbonat-Ionen sind zweizählig verbrückende Chelat-Liganden für beide Cs-Atome (Abb. 3). Die Bindungsverhältnisse an C13 differieren hier von denen im Carbonat-Ion. Die Bindungslängen C13–O8 und C13–O9 sind mit 1,236(4) und 1,223(4) Å nahezu gleich, während die C13–O7-Bindung gegenüber einer C–O-Bindung im Carbonat-Ion mit 1,390(4) Å einen Wert erreicht, der nur wenig unterhalb einer C–O-Einfachbindung liegt [3–8]. C13 ist annähernd trigonal-planar von Sauerstoffatomen umgeben (∠ O–C–O: 114–129°). Die H-Atome der Methylgruppen (C–H: 0,8–1,11 Å) sind so zu den Carbonat-Baugruppen der Anionen angeordnet, dass

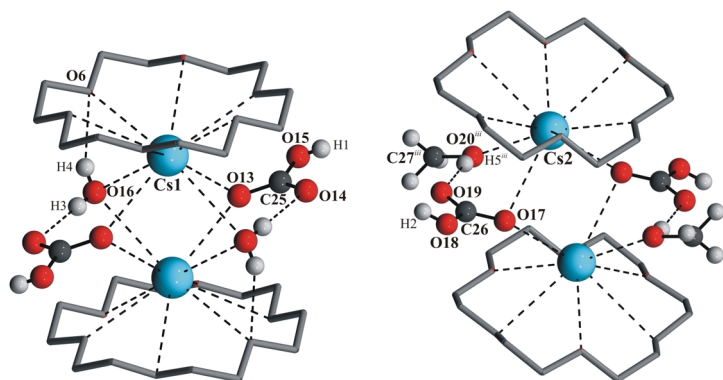


Abb. 4. Die Koordinationspolyeder in $\{\text{Cs}_2(18\text{-Krone-6})_2 \cdot [\text{H}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}$.

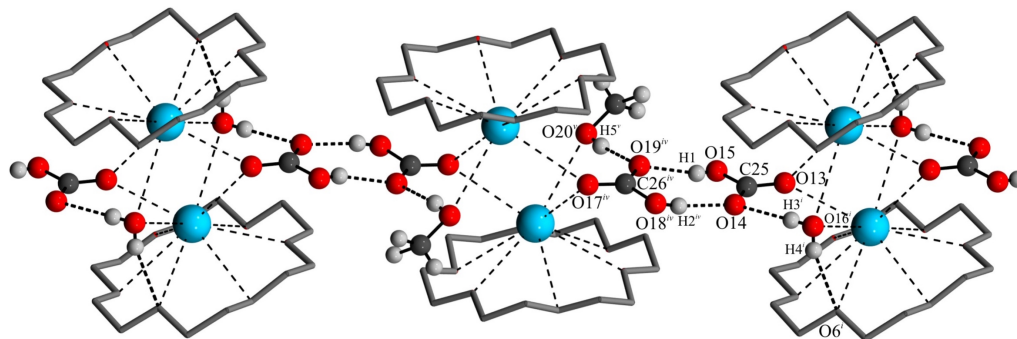


Abb. 5. H-Brücken-System in der Kristallstruktur von $\{\text{Cs}_2(18\text{-Krone-6})_2 \cdot [\text{H}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}$ (**2**).

die jeweils kürzeste H-Bindung in *anti*-Stellung zur O7–C13-Bindung steht.

In der Kristallstruktur des Hydrolyseprodukts $\{\text{Cs}_2(18\text{-Krone-6})_2 \cdot [\text{H}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}$ (**2**) liegen zwei kristallographisch unterscheidbare Cs^+ -Ionen vor. Die Caesium-Sauerstoff-Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 aufgelistet.

Das Caesiumatom ragt in **2**, vergleichbar mit **1**, mit 1,584(1) Å Abstand aus der Kronenether-Ebene heraus. Cs(1) wird einseitig von den Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert und über zwei Hydrogencarbonat-Liganden sowie über zwei Wassermoleküle mit einem symmetrieäquivalenten Cs(1)ⁱ verbrückt (Abb. 4). So ergibt sich eine Koordinationszahl von 6 + 4 für das Caesium-Atom. Formal handelt es sich bei der Cs₂O₄-Atomanordnung um ein stark verzerrtes Oktaeder, mit dem Symmetriezentrum $\bar{1}$ in der Oktaederlücke. Der Abstand Cs1...Cs(1)ⁱ beträgt 4,154(4) Å.

Das in der Kristallstruktur von $\{\text{Cs}_2(18\text{-Krone-6})_2 \cdot [\text{H}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}$ vorhandene Wassermolekül (O16) ist von zwei Cs1 und Cs(1)ⁱ-Kationen umgeben (Abb. 4) und bildet H-Brücken zum

Hydrogencarbonat-Ion (O14) und zum Kronenether (O6). Die O...O-Abstände liegen zwischen 2,818(2) und 3,153(3) Å, die Winkel zwischen 147,5(1) und 174,8(7)°.

Das Cs2-Atom wird von neun Sauerstoffatomen koordiniert, wobei sechs Sauerstoffatome von einem Kronenethermolekül, zwei von Hydrogencarbonat-Ionen und eines vom Lösungsmittelmolekül stammen (Abb. 4). In der Struktur von **2** ragt das Cs2 aus der von den Kronenethersauerstoffatomen gebildeten Ebene um 1,622(1) Å heraus. Darüber hinaus wird es über zwei Hydrogencarbonat-Ionen mit einem symmetrieäquivalenten Cs(2)ⁱⁱⁱ verbrückt (Abb. 4). Der zentrale Cs₂O₂-Vierring zeigt eine deutliche Abweichung von der Planarität [11, 21]. Der Abstand Cs2...Cs2ⁱⁱⁱ beträgt 4,395(4), die Cs–O-Abstände für O17 und O17ⁱⁱⁱ liegen bei 3,183(5) und 3,325(5) Å, die Winkel O–Cs–O bei 95,1(1)° und die Winkel Cs–O–Cs bei 84,9(1)°.

Das Solvensmolekül [23, 24] Methanol weist einen Abstand Cs2–O20ⁱⁱⁱ von 3,325(7) Å auf. Sein Sauerstoffatom (O20ⁱⁱⁱ) ist H-Donator für eine H-Brücke zum Sauerstoffatom (O19) des

Tab. 4. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der H-Brücken in {Cs₂(18-Krone-6)₂ · [H₂(CO₃)₂] · H₂O · CH₃OH} (2) mit Standardabweichungen in Klammern.

O14–O16 ⁱ	2,818(2)	∠ O14–H3 ⁱ –O16 ⁱ	174,8(7)
O14–O18 ^{iv}	2,657(2)	∠ O14–H2 ^{iv} –O18 ^{iv}	164,5(7)
O16 ⁱ –O6 ⁱ	3,153(3)	∠ O16 ⁱ –H4 ⁱ –O6 ⁱ	147,5(1)
O15–O19 ^{iv}	2,639(2)	∠ O15–H1–O19 ^{iv}	163,3(8)
O19 ^{iv} –O20 ^v	2,661(2)	∠ O19 ^{iv} –H5 ^v –O20 ^v	168,1(8)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: ⁱ 1 – x, 1 – y, 2 – z; ^{iv} 1 – x, 0,5 + y, 1,5 – z; ^v –1 + x, 0,5 – y, –0,5 + z.

Hydrogencarbonat-Ions. Die Auslenkung des Sauerstoffatoms (O20ⁱⁱⁱ) aus der Koordinationssphäre des symmetrieäquivalenten Cs(2)ⁱⁱⁱ kann auf die Ausbildung einer H-Brücke und den sterischen Effekt der Methylgruppe zurückgeführt werden. Der O19...O20ⁱⁱⁱ-Abstand liegt bei 2,661(2) Å, der Winkel O19–H5ⁱⁱⁱ–O20ⁱⁱⁱ bei 168,1(8)° (Abb. 4).

Die komplexen [Cs(18-Krone-6)]-Einheiten werden durch zyklische [H₂(CO₃)₂]^{2–}-Einheiten verknüpft (Abb. 5). Die Hydrogencarbonat-Ionen sind demnach einzähnige, verbrückende Chelat-Liganden für beide Cs-Atome. Die O...O-Donor-Akzeptor-Abstände in der Di(hydrogencarbonat)-Gruppe liegen bei 2,639(2) und 2,657(2) Å, die entsprechenden Winkel bei 164,5(7)° und 163,3(8)° (Tab. 4).

Die gemittelten C–O-Bindungslängen entsprechen mit 1,286 (C25) und 1,290 Å (C26) den erwarteten Werten in einer Carbonatgruppe. Die Bindungswinkel im Anion weichen jedoch deutlich vom idea-

len 120°-Winkel ab (∠ O–C25–O: 115,8(7)–125,7(7)° bzw. ∠ O–C26–O: 116,0(6)–126,3(7)°). Erwartungsgemäß liegt der kleinste Winkel gegenüber der jeweils kürzesten C–O-Bindung. Insgesamt ist jedes Carbonat-Anion im Rahmen der Messgenauigkeit planar.

Die Bindungslängen und -winkel in den Hydrogencarbonat- bzw. Methylcarbonat-Anionen stimmen gut mit denen in CsHCO₃, KHCO₃ und KCH₃CO₃ [3–8] überein.

Schlussbemerkung

Die Fähigkeit von Kronenethern, mit Alkalimetall-Kationen Koordinationsverbindungen zu bilden, ermöglichte es, die reaktive Methylcarbonat-Gruppe mittels [Cs(18-Krone-6)]⁺-Ionen zu stabilisieren und Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Obwohl die Verbindung [Cs(18-Krone-6)(CH₃CO₃)] bei Raumtemperatur in der Mutterlauge stabil ist, reagiert die anionische Teilstruktur formal durch sehr langsame Hydrolyse zu Hydrogencarbonat und Solvensmolekülen. Unseren bisherigen Beobachtungen nach erfolgt die Hydrolyse jedoch über Lösungsgleichgewichte und nicht durch Reaktion im kristallinen [Cs(18-Krone-6)(CH₃CO₃)] (1). Trotz der durch die Reaktion mit Wasser bedingten drastischen Änderungen in der Zusammensetzung weisen die grundlegenden [Cs(18-Krone-6)]-Polyeder in den beiden vorgestellten Verbindungen weitgehende strukturelle Ähnlichkeiten auf.

- [1] W. Behrendt, Dissertation, Universität Hamburg, **1972**.
- [2] W. Behrendt, G. Gattow, M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 397, 237–246.
- [3] A. Adam, Habilitationsschrift, Universität zu Köln, **1994**.
- [4] A. Adam, V. Cirpus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1702–1706.
- [5] V. Cirpus, Dissertation, Universität zu Köln **1997**.
- [6] J. O. Thomas, R. Tellgren, I. Ofovsson, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 1155–1166.
- [7] J. O. Thomas, R. Tellgren, I. Ofovsson, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2540–2549.
- [8] J. A. Kaduk, *Z. Kristallogr.* **1993**, 205, 319–322.
- [9] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053–1059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1021–1027.
- [10] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 16–26; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, 11, 16–25.
- [11] J. D. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler, R. P. Phizackerley, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2733–2738.
- [12] J. Pickardt, P. Wischinsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1125–1128.
- [13] M. Dobler, R. P. Phizackerley, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2739–2741.
- [14] M. Dobler, R. P. Phizackerley, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2748–2750.
- [15] J. Baldas, S. F. Colmanet, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 954–956.
- [16] V. Müller, A. Ahle, G. Frenzen, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1247–1256.
- [17] M. Schnock, P. Böttcher, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 721–724.
- [18] K. V. Domasevitch, V. V. Ponomareva, E. B. Rusanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1177–1180.
- [19] V. V. Ponomareva, V. V. Skopenko, K. V. Domasevitch, J. Sieler, T. Gelbrich, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 901–905.
- [20] J. Ellermann, W. Bauer, M. Schütz, F. W. Heinemann, M. Moll, *Monatsh. Chem.* **1998**, 129, 547–566.

- [21] I. Heldt, T. Borrmann, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1980–1985.
- [22] I. Heldt, Dissertation, Universität Hamburg, **2004**.
- [23] A. Blaschette, F. Safari, K.-H. Nagel, P.G. Jones, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 1355–1359.
- [24] K.-F. Tebbe, I. Dombrowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 167–174.
- [25] G.M. Sheldrick, SHELXS/L-97, Programs for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [26] K. Brandenburg, DIAMOND (version 3.0), Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact – K. Brandenburg & H. Putz GbR, Bonn (Germany) **2004**.
- [27] POV-RAY (version 3), Trademark of Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd., Williamstown, Victoria (Australia); Copyright Hallam Oaks Pty. Ltd., **1997**.