

yen erkennbar. Während die annähernd trigonal-planare Konfiguration des C12-Atoms, die nahezu einer sp^2 -Hybridisierung entspricht, und die $p_{\pi}p_{\pi}$ -Wechselwirkungen in den Bindungen C12-N als charakteristische Merkmale eines Carbenkomplexes gewertet werden können, ist der Yb-C12-Abstand nicht in den Bereich einer Doppelbindung einzuordnen. Auf Grund der fehlenden Yb-C-Rückbindung sind **3a** und **3b** als Carbenaddukte des Fischer-Typs von Organolanthanoid(II)-Verbindungen zu bezeichnen.

Experimentelles

1 wurde analog Cp_2^*Yb [9] sowie **2a–b** gemäß Literaturangaben [1] erhalten. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AMX-200-Spektrometer bei 200 MHz (1H) oder 50.32 MHz (^{13}C) aufgenommen.

3a: Zu einer Lösung von 0.68 g (1.2 mmol) **1** in 40 mL THF werden bei $-30^{\circ}C$ 0.16 g (1.3 mmol) **2a** in 5 mL THF getropft und 12 h bei $25^{\circ}C$ gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 15 mL Hexan gewaschen und in 40 mL Toluol suspendiert. Aus der klaren, auf 20 mL eingengten Lösung erhält man bei $-25^{\circ}C$ **3a** als schwarze Kristalle. Ausbeute 0.63 g (80%); Schmp. (0.1 mbar) 229 °C. 1H -NMR ($[D_8]THF$): δ = 3.37 (s, 6 H, NCH_3), 2.48 (q, 4 H, $C_2CH_2CH_3$), 2.08 (s, 6 H, CCH_3), 1.84 (s, 12 H, C_5CH_3), 1.82 (s, 12 H, C_5CH_3), 0.86 (t, 6 H, $C_5CH_2CH_3$); ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$): δ = 205.0 (:C), 125.8 (CCH_3), 119.0 ($C_5CH_2CH_3$), 111.8 (C_5CH_3), 111.1 (C_5CH_3), 35.9 (NCH_3), 19.8 ($C_5CH_2CH_3$), 16.7 ($C_5CH_2CH_3$), 10.9 (C_5CH_3), 10.8 (C_5CH_3), 8.6 (CCH_3). Korrekte Elementaranalyse für $C_{29}H_{46}N_2Yb$ (595.74).

3b: Analog **3a** werden 0.31 g (0.6 mmol) **1** mit 0.10 g (0.6 mmol) **2b** umgesetzt und man erhält bei $-25^{\circ}C$ **3b** als schwarze Kristalle. Ausbeute 0.29 g (78%); Schmp. (0.1 mbar) 155 °C. 1H -NMR (C_6D_6): δ = 3.67 (sept, 2 H, NCH_3), 2.57 (q, 4 H, $C_5CH_2CH_3$), 2.18 (s, 12 H, C_5CH_3), 2.12 (s, 12 H, C_5CH_3), 1.55 (s, 6 H, CCH_3), 1.22 (t, 6 H, $C_5CH_2CH_3$), 1.17 (d, 12 H, NCH_3); ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 198.1 (:C), 124.8 (CCH_3), 118.9 ($C_5CH_2CH_3$), 111.9 (C_5CH_3), 111.0 (C_5CH_3), 49.7 (NCH_3), 21.0 (NCH_3), 20.5 ($C_5CH_2CH_3$), 16.8 ($C_5CH_2CH_3$), 12.0 (C_5CH_3), 11.7 (C_5CH_3), 8.9 (CCH_3). Korrekte Elementaranalyse für $C_{33}H_{54}N_2Yb$ (651.85).

Ein eingegangen am 2. April 1994 [Z 6821]

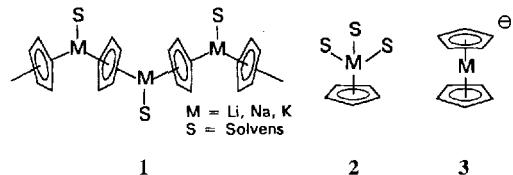
- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; A. J. Arduengo III, H. V. R. Diaz, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530–5534; N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [2] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1778–1779.
- [3] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2047–2049.
- [4] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 973–977.
- [5] A. J. Arduengo III, H. V. R. Diaz, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541–1542.
- [6] A. J. Arduengo III, H. V. R. Diaz, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724–9725.
- [7] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Mautlitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045.
- [8] Zur Koordination von Imidazol-2-ylidenen an Zentren der d-Elemente vgl. K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177–184; N. Kuhn, T. Kratz, R. Boese, D. Bläser, *ibid.* **1994**, *470*, C8–C11, zit. Lit.
- [9] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2999–3003.
- [10] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270–4272.
- [11] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285–1291.
- [12] C. K. Johnson, ORTEP-II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA, 1976.
- [13] Kristalldaten von **3a**: $0.6 \times 1.5 \times 1.5$ mm, orthorhombisch, $C222_1$, $a = 11.366(3)$, $b = 15.953(4)$, $c = 14.990(4)$ Å, $V = 2718.0(12)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.451$ g cm $^{-3}$. Meßparameter: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $T = 150(2)$ K, $\lambda = 71.069$ pm ($MgK\alpha$), Graphit-Monochromator, $\mu = 3.323$ mm $^{-1}$, $\Omega = 20$, $4 \leq 2\theta \leq 65$ °; 2690 gemessene, 2689 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0063$), 2639 beobachtete Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$). Korrekturen: Lorentz, Polarisation, Decay (min.: 1.000, max.: 1.010), DIFABS (min.: 0.819, max.: 1.256), Lösung: Patterson (SHELX-86 [14]), Differenz-Fourier (SHELX-93 [15]), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, alle Wasserstoffpositionen isotrop berechnet ($u_{\text{iso},H} = 0.08$ Å 2), e_0 : max. 0.609, min. -0.857 Å 3 ; verfeinerte Parameter: 146, $R1 = \sum ||F_0 - F_c|| / \sum |F_0| = 0.0175$, $wR2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)]^{1/2} = 0.0424$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58277 angefordert werden.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX-86, Programm for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1986.

- [15] G. M. Sheldrick, SHELX-93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1993.
- [16] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 480–481.
- [17] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5853–5855.
- [18] H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Yokota, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kasai, *Chem. Lett.* **1988**, 1963–1966.

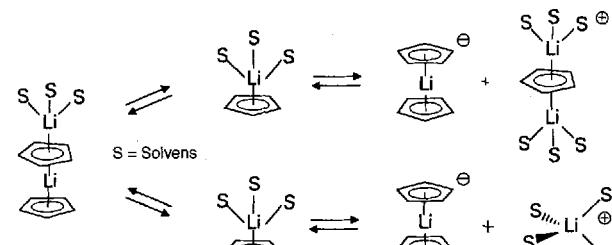
Das Anion von Lithocen: der einfachste Hauptgruppenmetall-Sandwichkomplex **

Sjoerd Harder* und Marc Heinrich Prosenc

Cyclopentadienyl-Alkalimetallverbindungen waren die ersten bekannten metallorganischen Derivate von Cyclopentadien^[1]. Aufgrund ihrer vielseitigen Verwendbarkeit bei der Synthese von Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexen hat man sich intensiv für ihre Struktur interessiert^[2–4]. Gewöhnlich findet man eine polymere Kette **1** von sich abwechselnden η^5 -verbrückenden Cyclopentadienylliganden und Alkalimetall-Kationen, die solvatisiert sein können^[2]. Durch weitere Solvatisierung des Metall-Kations kann die Polymerkette in kleinere oligomere oder monomere Einheiten **2** aufgebrochen werden^[3].



Die Frage nach der Existenz von Alkalimetallocen-Anionen des Typs **3** in Lösung wurde bereits diskutiert^[5], und kürzlich wurden auch neue Hinweise auf solche Sandwichkomplexe erhalten^[6]. Die Ergebnisse einer kryoskopischen Molmassenbestimmung von Cyclopentadienyllithium [CpLi] in flüssigem Ammoniak legen ein Gleichgewicht zwischen dem Monomer und höher aggregierten Spezies nahe^[6a]. Dabei kann es sich entweder um ein Dimer mit Stapelstruktur oder um die Kombination eines anionischen [Cp₂Li]-Sandwichkomplexes mit einem inversen Sandwichkomplex als Kation handeln (Schema 1, oben)^[7].



Schema 1.

* Dr. S. Harder, Dipl.-Chem. M. H. Prosenc
Universität Konstanz
Postfach 5560, D-7843 Konstanz
Telefax: Int. + 7531/883 137

** Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für S. H.) gefördert. Prof. Dr. H.-H. Brintzinger und Prof. Dr. G. Müller sei für hilfreiche Diskussionen und für die Bereitstellung der Labors gedankt.

Eine neuere, umfassende NMR-Untersuchung zeigt, daß bei tiefer Temperatur monomeres $[CpLi]$ in THF im Gleichgewicht mit einem Metallocen-Anion mit Sandwichstruktur und einem THF-solvatisierten Li-Kation steht (Schema 1, unten)^[16b]. Zwar sind einige Kristallstrukturen von Sandwichverbindungen aus Li^+ und π -Elektronensystemen bekannt^[18], doch fehlte bislang der definitive strukturelle Nachweis des einfachsten Hauptgruppenmetall-Sandwichkomplexes, des Lithocen-Anions. Wir beschreiben nun Synthese und Struktur des Dicyclopentadienyl-lithium-Anions (**3**, M = Li).

Durch Mischen von $[CpLi]$ und $Ph_4P\text{Cl}$ im Molverhältnis 2:1 in THF erhält man große, gelbbraune Kristalle von $[Ph_4P]^+ \cdot [Cp_2Li]^-$, die sich für eine Kristallstrukturanalyse eignen^[19]. Abbildung 1 zeigt die monokline Elementarzelle mit $P2/c$ -Symme-

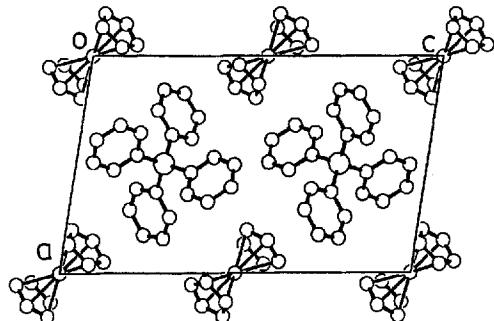


Abb. 1. Struktur von $[Ph_4P]^+ \cdot [Cp_2Li]^-$ im Kristall. Gezeigt ist eine Ansicht der monoklinen Elementarzelle entlang der b -Achse (Raumgruppe $P2/c$).

trie. Die Ph_4P -Kationen sind C_2 -symmetrisch, die Phosphoratome befinden sich auf den kristallographischen zweizähligen Achsen. Die $[Cp_2Li]$ -Anionen liegen auf den kristallographischen Inversionszentren. In dieser Hinsicht ähnelt die Kristallstruktur des $[Cp_2Li]$ -Anions der von Magnesocen, Chromocen, Ferrocen, Cobaltocen und Nickelocen^[10]. All diese Verbindungen kristallisieren in zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppen, in denen die Metalle sich auf den Inversionszentren befinden.

Die Struktur des $[Cp_2Li]$ -Anions ist in Abbildung 2 gezeigt. Die Cp-Ringe sind vollkommen eben (maximale Abweichung von der besten Ebene = 0.001 Å). Aufgrund der Zentrosymmetrie des Metallocen-Anions sind die beiden Cp-Ringe coplanar. Der $C_{\text{Mitte}}\text{-Li}$ -Abstand ist mit 2.008(4) Å am oberen Ende des Bereichs der $C_{\text{Mitte}}\text{-Li}$ -Abstände von 1.79–2.06 Å in $CpLi$ -Ver-

bindungen des Typs **2**, und ist ebenfalls etwas länger als der vergleichbare Abstand von 1.967 Å im polymeren, unsolvatisierten $[Me_3SiCpLi]$ (Typ **1** ohne Solvatisierung)^[2c]. Im $[Cp_2Li]$ -Anion variieren die C-Li-Abstände nur wenig (2.262(3) bis 2.366(4) Å, Mittelwert 2.318(4) Å) und der Winkel zwischen der $C_{\text{Mitte}}\text{-Li}$ -Achse und der Ebene der Cp-Ringe beträgt 87.1(3)°. Man kann daher von einer η^5 -Koordination mit kaum gekippten Cp-Liganden ausgehen. Rechnungen zeigen, daß eine η^5 -Koordination für die $CpLi$ -Einheit am stabilsten ist^[11]; sie liegt normalerweise in Strukturen von $CpLi$ -Verbindungen vor^[2c, 3]. In $[CpLi]$ sollen die Li-C-Bindungen stark ionischen Charakter haben^[12]; ähnliches sollte auch für das $[Cp_2Li]$ -Anion gelten.

Die Cp-Ringe im $[Cp_2Li]$ -Anion stehen nahezu vollkommen auf Lücke. Eine große Anisotropie in den Schwingungsfaktoren der Ringatome weist jedoch auf eine erhebliche Fehlordnung in den Positionen der Cp-Kohlenstoffatome hin (siehe Abb. 2b)^[13]. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die geringen Energieunterschiede zwischen der gestaffelten und der ekliptischen Konformation zurückzuführen. Neuere MNDO-Rechnungen am $[Cp_2Li]$ -Anion deuten darauf hin, daß die Cp-Ringe um die Längsachse nahezu frei drehbar sind^[16b].

Im Zusammenhang mit der theoretischen Diskussion bei Cyclopentadienylkomplexen um ein Abknicken der C-H-Bindungen aus der Ebene der Cp-Liganden, d.h. um eine Bewegung der Wasserstoffatome auf das Metall zu oder von ihm weg^[6b, 11, 14, 15], wäre es interessant, die Positionen der Cp-Wasserstoffatome zu bestimmen. Diese konnten in der Kristallstruktur des $[Cp_2Li]$ -Anions jedoch nicht genau lokalisiert werden. Durch die großen thermischen Schwingungsparameter der Atome im Cp-Ring (Abb. 2 b) wurden alle Versuche, die Wasserstoffatome zu lokalisieren und zu verfeinern, enorm erschwert.

Das $[Cp_2Li]$ -Anion ist isoelektronisch zu $[Cp_2Be]$ ^[16] und dem $[Cp_2^*B]^+$ -Kation ($Cp^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)^[17] mit Elementen aus der zweiten Periode. Diese sind jedoch nicht isostrukturell mit dem $[Cp_2Li]$ -Anion, sondern gehören zum Typ **4** der „verrutschten“ (slipped) Sandwichverbindungen mit einem η^1 und einem η^5 koordinierten Cp-Liganden. Die Bevorzugung dieser Geometrie kann einer „Aromatizität in drei Dimensionen“ zugeschrieben^[14, 18] oder einfach durch die Größenverhältnisse erklärt werden. Der sehr kurze ($\eta^5\text{-Cp}$)_{EBENE}-Be-Abstand von 1.505(6) Å steht einem symmetrischen D_{5d} -Sandwichkomplex entgegen, in dem der $\text{Cp} \cdots \text{Cp}$ -Abstand von 3.01 Å kürzer wäre als der Schichtabstand in Graphit^[19]; der $\text{Cp} \cdots \text{Cp}$ -Abstand in einem D_{5d} -symmetrischen $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{B}]$ -Komplex wäre sogar noch kürzer. Die D_{5d} -symmetrischen Sandwichstrukturen, die man für die isovalenzelektronischen Verbindungen mit Elementen aus der dritten Periode, $[Cp_2\text{Mg}]$ und das $[Cp_2^*\text{Al}]$ -Kation, findet^[20], haben dagegen relativ lange $\text{Cp} \cdots \text{Cp}$ -Abstände von 3.96(1) bzw. 3.67(1) Å. Ähnlich wie bei diesen Verbindungen verursacht der lange $\text{Cp} \cdots \text{Cp}$ -Abstand von 4.012(8) Å im $[Cp_2Li]$ -Anion keinen nennenswerten Ringslip.

Fassen wir zusammen: Das $[Cp_2Li]$ -Anion hat eine gestaffelte Sandwichstruktur mit D_{5d} -Symmetrie und einem mittleren C-Li-Abstand von 2.318(4) Å. Diese Struktur ähnelt auffallend der von $[Cp_2\text{Mg}]$, in dem ebenfalls eine gestaffelte Konformation mit D_{5d} -Symmetrie vorliegt; die mittlere C-Mg-Bindungslänge beträgt 2.304(8) Å.

Experimentelles

$[Ph_4P]^+ \cdot [Cp_2Li]^-$: Die Synthese wurde in Schlenk-Gefäßen in wasserfreien Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Eine Lösung von $[CpLi]$ (0.30 g, 4.16 mmol) in 15 mL THF wurde zu einer Suspension von wasserfreiem $Ph_4\text{P}\text{Cl}$

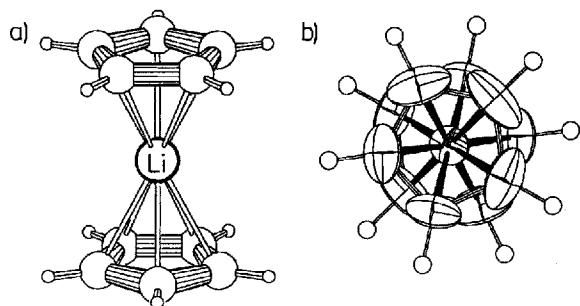


Abb. 2. a) Struktur des $[Cp_2Li]$ -Anions im Kristall. C-Li-Bindungslängen [Å]: C1-Li 2.362(3), C2-Li 2.366(4), C3-Li 2.303(3), C4-Li 2.262(3), C5-Li 2.298(4). Mittelwert 2.318(4). Die C-C-Bindungslängen liegen zwischen 1.340(5) und 1.387(5), Mittelwert 1.362(5) Å. b) Aufsicht (ORTEP-Darstellung). Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Fehlordnung in der Ebene der Cyclopentadienylringe ist erkennbar.

(0.78 g, 2.08 mmol) in 15 mL THF gegeben, wobei sich sofort eine leicht trübe, orangefarbene Lösung bildete. Diese wurde zentrifugiert, und die klare Lösung abgehebert. Innerhalb von 12 h bei Raumtemperatur bildeten sich große gelbbraune Kristalle von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{Cp}_2\text{Li}]^-$, die abgetrennt und mit THF gewaschen wurden (Ausbeute 0.76 g, 76%). Die Kristalle sind nahezu unlöslich in THF. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 25 °C, TMS): δ = 5.37 (s, 10 H, CpH), 7.50–7.80 (m, 20 H, Ph_4P); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 104.1 (Cp), 118.7 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 353 Hz, Ph(*ipso*)), 131.1 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 50 Hz, Ph(*ortho*)), 135.7 (Ph(*para*)), 135.8 (Ph(*meta*)).

Eingegangen am 29. April 1994 [Z 6878]

- [1] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 68.
- [2] a) T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 21; b) P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 583; c) W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *Organometallics* **1992**, *11*, 3903; d) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501.
- [3] a) M. F. Lappert, A. Singh, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 271; b) P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1959; c) A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 2337; d) H. Chen, P. Jutzi, W. Leffers, M. M. Olmstead, P. Power, *Organometallics* **1991**, *10*, 1282; e) F. Zaegel, J. C. Gallucci, P. Meunier, B. Gautheron, M. R. Sivik, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6466.
- [4] Übersichtsartikel über Hauptgruppenmetallocene: a) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217; b) *J. Organomet. Chemistry* **1990**, *400*, 1.
- [5] $[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$ wurde aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen postuliert: W. Strohmeier, H. Lansfeld, F. Gernert, *Z. Elektrochem.* **1962**, *66*, 823.
- [6] a) R. des Besten, S. Harder, L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 153; b) L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigel, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776; c) M. Eiermann, K. Hafner, *ibid.* **1992**, *114*, 135.
- [7] Ein entsprechender inverser kationischer Sandwichkomplex wurde kristallstrukturanalytisch nachgewiesen: S. S. Stults, R. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4507.
- [8] a) D. Bladauski, W. Broser, H. J. Hecht, D. Rewicki, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1380; b) H.-D. Hausen, J. Tödtmann, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, C1.
- [9] Kristallstrukturdaten für $[\text{Ph}_4\text{P}]^+ [\text{Cp}_2\text{Li}]^-$: monoklin, a = 10.770(3), b = 6.965(2), c = 17.654(5) Å, β = 99.25(2)°, V = 1307.1(6) Å³, Raumgruppe $P2/c$, ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}$) ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Li}$), M = 476.5, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.211 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.12 mm⁻¹; 5202 Reflexe wurden mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer gemessen ($\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator, T = -40 °C), 2578 unabhängige Reflexe nach Mittelung ($R_{\text{int.}}$ = 0.021), 1960 beobachtete Reflexe mit $F > 4.0 \sigma(F)$. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL). Verfeinerung über Minimierung von $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ auf $R(F)$ = 0.048, $wR(F)$ = 0.046 (165 Parameter) mit $w = 1/(c^2(F) + 0.0001(F)^2)$. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; alle Wasserstoffatome auf berechneten, idealisierten Positionen und mit einem gemeinsamen isotropen Schwingungsfaktor verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58 375 angefordert werden.
- [10] $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$: W. Bünker, W. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 1; $[\text{Cp}_2\text{Cr}]$: E. Weiss, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *284*, 69; $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$: J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 373; $[\text{Cp}_2\text{Co}]$: W. Bünker, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 65; $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$: P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2255.
- [11] S. Alexandratos, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7959.
- [12] Berechnete NPA-Ladungen (NPA = Natural Population Analysis) für $[\text{CpLi}]$: $\text{Cp} = -0.91/\text{Li} + 0.91$; C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1993**, *12*, 853.
- [13] Laut Röntgenbeugung bei -40 °C vermutlich statische Fehlordnung. Da die Temperaturabhängigkeit der Schwingungsellipsoide nicht untersucht wurde, kann es sich entweder um eine statische oder um eine dynamische Fehlordnung handeln.
- [14] a) E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4781; b) E. D. Jemmis, S. Alexandratos, P. von R. Schleyer, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer III, *ibid.* **1978**, *100*, 5695.
- [15] K. C. Waterman, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3138.
- [16] K. W. Nugent, J. K. Beattie, T. W. Hambley, M. R. Snow, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1601.
- [17] P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C5.
- [18] Bei einer Gesamtzahl von zwölf Gerüstelektronen in $[\text{Cp}_2\text{Be}]$ oder $[\text{Cp}_2\text{B}]^+$ mit D_{5d} -Symmetrie müßten die entarteten $(\text{Cp}_2)_e$ -Orbitale besetzt werden, für die keine bindende Wechselwirkung mit s- oder p-Orbitalen des Metalls möglich ist. In der alternativen gekippten Sandwichstruktur **4** mit Ringslip, die

sechs Gerüstelektronen hat, sind die Regeln für eine dreidimensionale Aromatizität erfüllt. J. B. Collins, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 152. Siehe auch Lit. [14].

- [19] Der Schichtabstand von 3.35 Å im Graphit wird normalerweise als Gleichgewichtsabstand zwischen zwei aromatischen Kohlenstoffatomen angesehen und entspricht in etwa dem doppelten van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff.
- [20] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1655.

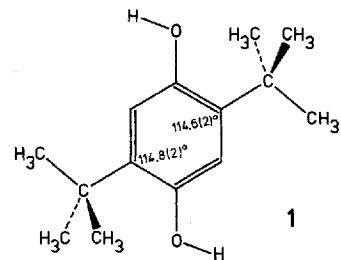
Kristallstruktur von 2,5-Di-*tert*-butylhydrochinon: polare Stapelung nichtpolarer, H-verbrückter Schichten mit trigonaler Symmetrie**

Otto Ermer* und Christof Röbke

Die Titelverbindung **1** ist einfach und billig, hat aber eine ungewöhnliche, mitteilenwerte Kristallstruktur^[1]. Im Kristall bildet **1** trigonale, gewellte Schichten, die durch H-Brücken zusammengehalten werden.

Die Topologie der Schichten entspricht der von elementarem (grauem) Arsen mit *trans*-kondensierten Sechsringssesseln (α -As). Sie läßt sich aus der letzteren entwickeln, indem man die As-Atome durch H-verbrückte, dreigliedrige Sauerstoffringe ersetzt und die As-As-Bindungen durch die kovalenten 2,5-Di-*tert*-butyl-*p*-phenylen-, Verbinde[“] (Abb. 1 und 2). Unseres Wissens ist kein anderes Beispiel einer H-verbrückten Schichtarchitektur mit diesem Überarsenmuster bekannt. Die H-Brücken der O_3 -Ringe ($\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände 2.832(3) und 2.878(3) Å) sind infolge der kleinen Ringgröße nach außen gebogen (Abb. 1); die elektrostatische Abstoßung zwischen den verbrückenden H-Atomen mag hierbei ebenfalls eine Rolle spielen. Dreigliedrige Ringe H-verbrückter Sauerstoffatome sind selten, und bei unseren Recherchen sind wir auf nur wenige andere Beispiele gestoßen^[2]. Wie bei **1** handelt es sich bei diesen Fällen um voluminöse (tertiäre) Alkohole, und dies ist nicht überraschend, da die kleinen intraanularen Winkel der H-verbrückten O_3 -Ringe weiten extraanularen Raum eröffnen. Beachtung verdient, daß die günstigste Struktur des Wassertrimmers (H_2O)₃ ebenfalls einen H-verbrückten O_3 -Ring enthält^[3], dessen Geometrie weitgehend der in den Kristallen von **1** ähnelt.

Zentrosymmetrische Moleküle kristallisieren in der Regel in zentrosymmetrischen Raumgruppen und behalten darüber hinweg in vielen Fällen sogar das molekulare Symmetriezentrum im Kristall bei^[4]. Das Hydrochinon **1** ist eines der seltenen Beispiele eines zentrosymmetrischen, nichtpolaren Moleküls mit nichtzentrosymmetrischer, polarer Kristallstruktur^[5, 7]. Die Raumgruppe von **1**, *P31c*, ist trigonal mit sechs Molekülen pro Elementarzelle^[1]. Die Moleküle von **1** haben demnach keine kristallographische Symmetrie, obwohl ihre Konformation im Kristall in sehr guter Näherung zentrosymmetrisch ist (Formel-



[*] Prof. Dr. O. Ermer, C. Röbke

Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5151

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.