

ken erkennbar. Während die annähernd trigonal-planare Konfiguration des C12-Atoms, die nahezu einer sp^2 -Hybridisierung entspricht, und die p, p_π -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 eingedampften Lösung erhält man bei $-25^\circ C$ **3a** als schwarze Kristalle. Ausbeute 0.63 g (80%); Schmp. (0.1 mbar) $229^\circ C$. 1H -NMR ($[D_6]THF$): $\delta = 3.37$ (s, 6H, NCH_3), 2.48 (q, 4H, $C_5CH_2CH_3$), 2.08 (s, 6H, CCH_3), 1.84 (s, 12H, C_5CH_3), 1.82 (s, 12H, C_5CH_3), 0.86 (t, 6H, $C_5CH_2CH_3$); ^{13}C -NMR ($[D_6]THF$): $\delta = 205.0$ (: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) $155^\circ C$. 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.67$ (sept, 2H, $NCHCH_3$), 2.57 (q, 4H, $C_5CH_2CH_3$), 2.18 (s, 12H, C_5CH_3), 2.12 (s, 12H, C_5CH_3), 1.55 (s, 6H, CCH_3), 1.22 (t, 6H, $C_5CH_2CH_3$), 1.17 (d, 12H, $NCHCH_3$); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 198.1$ (:C), 124.8 (CCH_3), 118.9 ($C_5CH_2CH_3$), 111.9 (C_5CH_3), 111.0 (C_5CH_3), 49.7 ($NCHCH_3$), 21.0 ($NCHCH_3$), 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).

Eingegangen am 2. April 1994 [Z 6821]

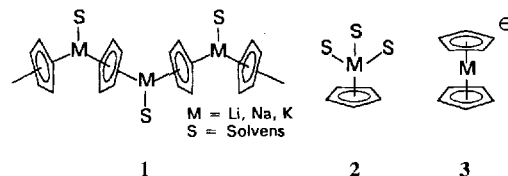
- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; A. J. Arduengo III, H. V. R. Diaz, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530–5534; N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [2] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **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, $V = 2718.0(12)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.451$ g cm⁻³, Meßparameter: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $T = 150(2)$ K, $\lambda = 71.069$ pm (MoK_α), Graphit-Monochromator, $\mu = 3.323$ mm⁻¹, $\Omega - 2\theta$, $4 \leq 2\theta \leq 65^\circ$; 2690 gemessene, 2689 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0063$), 2639 beobachtete Reflexe ($|F_o| > 4\sigma(F_o)$), 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 ($u_{\text{iso}, H} = 0.08$ Å²), e_o : max. 0.609, min. -0.857 Å³; verfeinerte Parameter: 146, $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, 0.0175, $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2} = 0.0424$. 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.

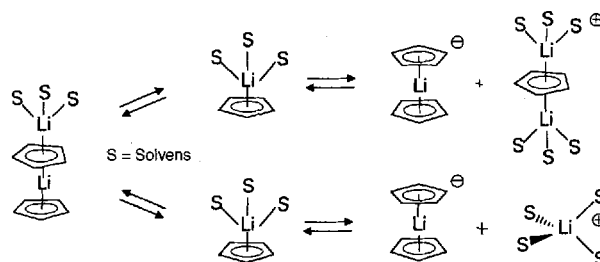
Das Anion von Lithocen: der einfachste Hauptgruppenmetall-Sandwichkomplex**

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 [Cp_2Li]-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, M 738, D-78434 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 $[\text{CpLi}]$ in THF im Gleichgewicht mit einem Metallocen-Anion mit Sandwichstruktur und einem THF-solvatisierten Li-Kation steht (Schema 1, unten)^[6b]. Zwar sind einige Kristallstrukturen von Sandwichverbindungen aus Li^+ und π -Elektronensystemen bekannt^[8], doch fehlte bislang der definitive strukturelle Nachweis des einfachsten Hauptgruppenmetall-Sandwichkomplexes, des Lithocen-Anions. Wir beschreiben nun Synthese und Struktur des Dicyclopentadienyllithium-Anions (3, $\text{M} = \text{Li}$).

Durch Mischen von $[\text{CpLi}]$ und Ph_4PCl im Molverhältnis 2:1 in THF erhält man große, gelbbraune Kristalle von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$, die sich für eine Kristallstrukturanalyse eignen^[9]. Abbildung 1 zeigt die monokline Elementarzelle mit $P2/c$ -Symme-

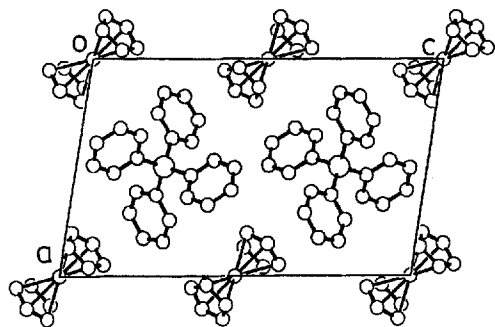


Abb. 1. Struktur von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$ im Kristall. Gezeigt ist eine Ansicht der monoklinen Elementarzelle entlang der b -Achse (Raumgruppe $P2/c$).

trie. Die Ph_4P -Kationen sind C_2 -symmetrisch, die Phosphoratome befinden sich auf den kristallographischen zweizähligen Achsen. Die $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -Anionen liegen auf den kristallographischen Inversionszentren. In dieser Hinsicht ähnelt die Kristallstruktur des $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -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 $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -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 $\text{Cp}_{\text{Mitte}}\text{-Li}$ -Abstand ist mit 2.008(4) Å am oberen Ende des Bereichs der $\text{Cp}_{\text{Mitte}}\text{-Li}$ -Abstände von 1.79–2.06 Å in CpLi-Ver-

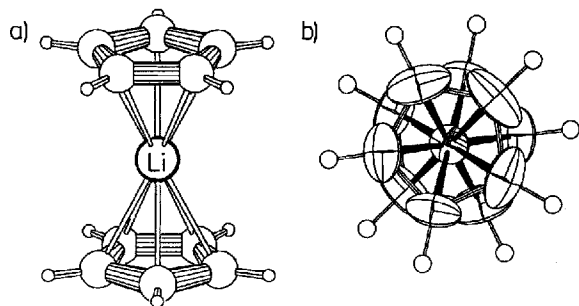


Abb. 2. a) Struktur des $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -Anions im Kristall. C-Li-Bindungslängen [Å]: C1-Li 2.362(3), C2-Li 2.366(4), C3-Li 2.303(3), C4-Li 2.262(3), C5-Li 2.298(4). Mittelwert 2.318(4). Die C-C-Bindungslängen liegen zwischen 1.340(5) und 1.387(5), Mittelwert 1.362(5) Å. b) Aufsicht (ORTEP-Darstellung. Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Fehlordnung in der Ebene der Cyclopentadienylringe ist erkennbar.

bindungen des Typs 2, und ist ebenfalls etwas länger als der vergleichbare Abstand von 1.967 Å im polymeren, unsolvatisierten $[\text{Me}_2\text{SiCpLi}]$ (Typ 1 ohne Solvatisierung)^[12c]. Im $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -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 $\text{Cp}_{\text{Mitte}}\text{-Li}$ -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^[12c, 3]. In $[\text{CpLi}]$ sollen die Li-C-Bindungen stark ionischen Charakter haben^[12]; ähnliches sollte auch für das $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -Anion gelten.

Die Cp-Ringe im $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -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 $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -Anion deuten darauf hin, daß die Cp-Ringe um die Längsachse nahezu frei drehbar sind^[6b].

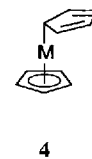
Im Zusammenhang mit der theoretischen Diskussion bei Cyclopentadienylkomplexen um ein Abknicken der C-H-Bindungen aus der Ebene der Cp-Liganden, d.h. um eine Bewegung der Wasserstoffatome auf das Metall zu oder von ihm weg^[6b, 11, 14, 15], wäre es interessant, die Positionen der Cp-Wasserstoffatome zu bestimmen. Diese konnten in der Kristallstruktur des $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -Anions jedoch nicht genau lokalisiert werden. Durch die großen thermischen Schwingungsparameter der Atome im Cp-Ring (Abb. 2b) wurden alle Versuche, die Wasserstoffatome zu lokalisieren und zu verfeinern, enorm erschwert.

Das $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -Anion ist isoelektronisch zu $[\text{Cp}_2\text{Be}]$ ^[16] und dem $[\text{Cp}_2\text{B}]^+$ -Kation ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)^[17] mit Elementen aus der zweiten Periode. Diese sind jedoch nicht isostrukturell mit dem $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -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, $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$ und das $[\text{Cp}_2^+\text{Al}]$ -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 $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -Anion keinen nennenswerten Ringslip.

Fassen wir zusammen: Das $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -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 $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$, in dem ebenfalls eine gestaffelte Konformation mit D_{5d} -Symmetrie vorliegt; die mittlere C-Mg-Bindungslänge beträgt 2.304(8) Å.

Experimentelles

$[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$: Die Synthese wurde in Schlenk-Gefäßen in wasserfreien Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Eine Lösung von $[\text{CpLi}]$ (0.30 g, 4.16 mmol) in 15 mL THF wurde zu einer Suspension von wasserfreiem Ph_4PCl



(0,78 g, 2,08 mmol) in 15 mL THF gegeben, wobei sich sofort eine leicht trübe, orangerote 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, $[\text{D}_2]\text{THF}$, 25 °C, TMS): $\delta = 5.37$ (s, 10H, CpH), 7.50–7.80 (m, 20H, Ph_4P); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 104.1$ (Cp), 118.7 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 353$ Hz, Ph(*ipso*)), 131.1 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 50$ 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. Strohmeyer, H. Lansfeld, F. Gernert, *Z. Elektrochem.* **1962**, *66*, 823.
 [6] a) R. den Besten, S. Harder, L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 153; b) L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigl, 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, $\beta = 99.25(2)^\circ$, $V = 1307.1(6)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$, ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}$) ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Li}$), $M = 476.5$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.211$ 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, $T = -40^\circ\text{C}$), 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 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ auf $R(F) = 0.048$, $wR(F) = 0.046$ (165 Parameter) mit $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0001(F)^2)$. 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. Bünder, 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. Bünder, 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 $[\text{CpLi}]$: 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. Humbley, 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_{5h} -Symmetrie müßten die entarteten $(\text{Cp}_2)\text{-e}_{1g}$ -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].

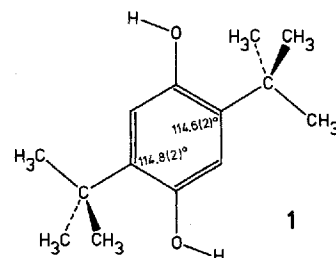
- [19] Der Schichtabstand von 3.35 Å im Graphit wird normalerweise als Gleichgewichtsabstand zwischen zwei aromatischen Kohlenstoffatomen angesehen und entspricht in etwa dem doppelten van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff.
 [20] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.*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

Die Titelverbindung **1** ist einfach und billig, hat aber eine ungewöhnliche, mitteilenswerte 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 Sechsringsesseln (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-, Verbinden (Abb. 1 und 2). Unseres Wissens ist kein anderes Beispiel einer H-verbrückten Schichtarchitektur mit diesem Überarsenmuster bekannt. Die H-Brücken der O₃-Ringe (O...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 O₃-Ringe weiten extraanularen Raum eröffnen. Beachtung verdient, daß die günstigste Struktur des Wassertrimers (H₂O)₃ ebenfalls einen H-verbrückten O₃-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 hinaus in vielen Fällen sogar das molekulare Symmetriezentrum im Kristall bei^[4]. Das Hydrochinon **1** ist eines der seltenen Beispiele eines zentrosymmetrischen, nichtpolaren Moleküls mit nicht-zentrosymmetrischer, 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. Röbbke
 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.