

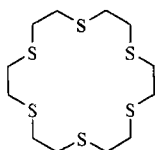
# Selbstorganisation von Polyanionen an einem Komplexkationen-Templat: Synthesen und Strukturen von $\{[Ag([18]anS_6)]I_7\}_n$ und $[Ag([18]anS_6)]I_3$ \*\*

Alexander J. Blake, Robert O. Gould, Simon Parsons,  
Christian Radek und Martin Schröder\*

Die Bildung und Stabilität größerer Polyiodid-Anionen ist abhängig von der Größe des zugehörigen Kations<sup>[1]</sup>. In den letzten Jahren haben wir uns mit der Koordinationschemie von Übergangsmetall-Ionen und homoleptischen makrocyclischen S-Donorliganden beschäftigt<sup>[2]</sup>. Dabei interessierte es uns, ob die makrocyclischen Kationen als Template bei der Synthese ausgedehnter Polyiodidverbände geeignet sind. Während zahlreiche Verbindungen kleiner Polyiodide wie  $I_3^-$ ,  $I_4^{2-}$  und  $I_5^-$  bekannt sind<sup>[3,4]</sup>, wurden nur wenige Beispiele mit großen und sehr großen Polyiodid-Anionen wie  $I_7^-$ ,  $I_8^{2-}$ ,  $I_9^-$ ,  $I_{12}^{2-}$ ,  $I_{14}^{2-}$ ,  $I_{15}^{3-}$  oder  $I_{16}^{4-}$  beschrieben<sup>[5-10]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese

einer neuen polymeren  $[I_7]^-$ -Polyiodid-Verbindung, die um ein zentrales makrocyclisches Kation,  $[Ag([18]anS_6)]^+$ , angeordnet ist.

Bei der Reaktion von  $[Ag([18]anS_6)]BF_4$  mit  $I_2$  entsteht, nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, ein dunkelblaues Pulver. Ein Niederschlag von AgI wird nicht beobachtet, was den effektiven Einschluß der  $Ag^+$ -Ionen durch  $[18]anS_6$  belegt. Die



$[18]anS_6$

Daten der Elementaranalyse sind mit der Stöchiometrie  $[Ag([18]anS_6)]I_3$  in Einklang. Das FAB-Massenspektrum weist einen Peak bei  $m/z = 469$  mit korrekter Isotopenverteilung für  $[^{109}Ag([18]anS_6)]^+$  auf. Da ESR-spektroskopisch keine Signale erhalten werden, kann die dunkelblaue Farbe des Pulvers nicht auf das Vorliegen eines radikalischen  $Ag^{II}$ -Komplexes zurückgeführt werden<sup>[11]</sup>. Wird das anfänglich gebildete blaue Produkt aus MeCN oder EtOH umkristallisiert, so erhält man glänzende rote Kristalle von **1** bzw. braune Kristalle von **2**. Die analytischen und spektroskopischen Daten stimmen mit diesen Zusammensetzungen überein. Um die Strukturen der Produkte zu ermitteln, wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.



In der Kristallstruktur von **1**<sup>[12]</sup> sind die  $[Ag([18]anS_6)]^+$ -Ionen in eine dreidimensionale Polyiodidmatrix eingebettet (Abb. 1). Das Netzwerk aus  $(I_7^-)$ -Polyanionen läßt sich am

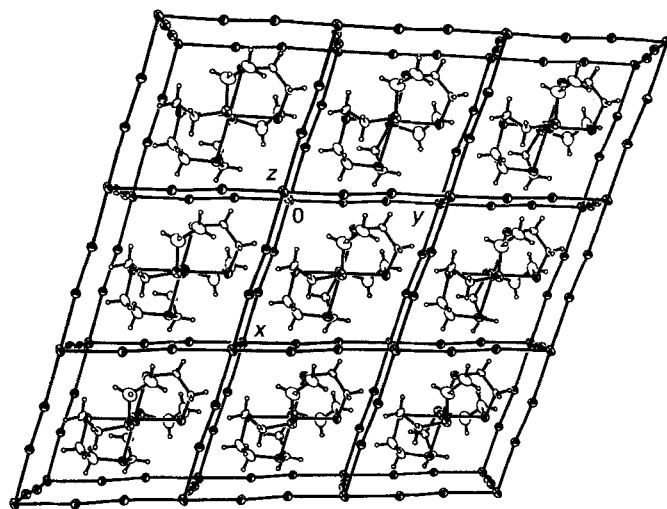


Abb. 1. Kristallstruktur von **1** mit polymerer Anionenteilstruktur.

besten als verzerrt kubisches Gitter beschreiben.  $I^-$ -Ionen besetzen die Eckpunkte eines primitiv-rhomboedrischen Gitters, und jede Kante wird von einem  $I_2$ -Molekül gebildet ( $I-I$  2.7519(14) Å), das so zwei  $I^-$ -Ionen verbrückt ( $I^- \cdots I$  3.3564(15) Å). Die  $I-I$ -Bindung im  $I_2$ -Molekül von **1** ist länger als die in gasförmigem (2.667(2) Å)<sup>[17]</sup> und in festem (2.715(6) Å)<sup>[18]</sup>  $I_2$ . Diese Verlängerung ist auf die Verschiebung von Elektronendichte vom  $I^-$ -Ion in das antibindende  $\sigma^*$ -LUMO des  $I_2$ -Moleküls zurückzuführen. Vervollständigt wird die Struktur durch ein  $[Ag([18]anS_6)]^+$ -Ion im Inneren jedes Rhomboeders (Abb. 2).

$I_7^-$ -Polyiodide sind schon länger bekannt; keine dieser Verbindungen weist jedoch die kubische Teilstruktur von **1** auf. Die Strukturen von  $(Et_4N)I_7$ <sup>[5]</sup> und  $[(py)_2I]I_7$  ( $py$  = Pyridin)<sup>[6]</sup> enthalten ein dreidimensionales Netzwerk aus symmetrischen  $I_3^-$ -Ionen und  $I_2$ -Molekülen, d. h. die Polyiodide sind also eher als

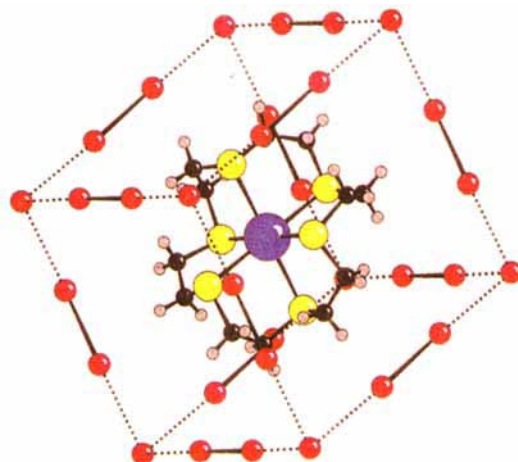


Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur von **1**.  $I-I$  2.7519(14),  $I \cdots I$  3.3564(15) Å.

[\*] Prof. Dr. M. Schröder, Dr. A. J. Blake  
Department of Chemistry, The University of Nottingham  
University Park, GB-Nottingham NG7 2RD (Großbritannien)  
Telefax: Int. +115/9513563

Dr. R. O. Gould, Dr. S. Parsons, Dr. C. Radek  
Department of Chemistry, The University of Edinburgh  
West Mains Road, GB-Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert.  $[18]anS_6$  = 1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan.

$[(I_3^-) \cdot (I_2)_2]$ -Addukte zu beschreiben. Die  $I_7^-$ -Ionen der Verbindungen  $(Hpy)_2I_3I_7^{[7]}$  und  $[(N\text{-Methylbenzothiazol-2}(3H)\text{-thion})_2]I_7^{[8]}$  sind in erster Näherung isolierte Spezies. Durch eine langreichweitige  $I \cdots I$ -Wechselwirkung ( $I \cdots I$  3.545(13) bzw. 3.502(1) Å) bilden sich jedoch unendliche eindimensionale Ketten. Das  $I_7^-$ -Anion in diesen beiden Strukturen kann als  $[(I^-) \cdot (I_2)_3]$ -Addukt aufgefaßt werden. Im Gegensatz dazu enthält  $(PPh_4)I_7$  isolierte  $I_7^-$ -Einheiten<sup>[9]</sup>.

In der Kristallstruktur von **2**<sup>[12]</sup> findet man neben diskreten makrocyclischen Kationen  $[Ag([18]anS_6)]^+$  symmetrische  $I_3^-$ -Anionen ( $I-I$  2.9137(3) Å). In der in Abbildung 3 gezeigten Packung erkennt man säulenförmig angeordnete, parallele Stapel aus Makrocyclen und  $[I_3]^-$ -Ionen. Dabei fällt auf, daß die lange Ag-S(1)-Bindung im Kation von **2** parallel zur Achse des  $I_3^-$ -Ions ausgerichtet ist.

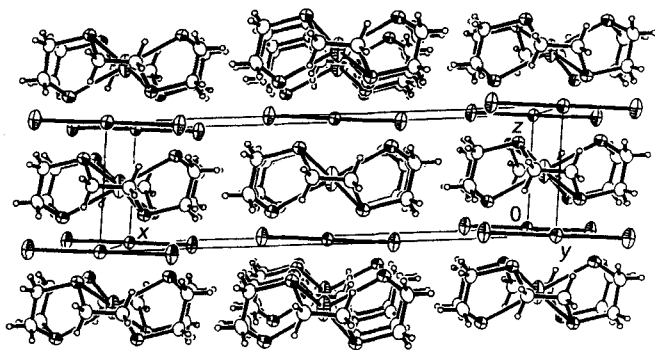


Abb. 3. Kristallstruktur von **2**.

Wie in der Verbindung  $[Ag([18]anS_6)]PF_6^{[11]}$  sind die Koordinationsoktaeder der makrocyclischen Kationen von **1** und **2** trigonal gestaucht; die S-Ag-S-Chelatwinkel betragen ca. 80°, die Nichtchelatwinkel ca. 100°. Im  $I_7^-$ -Salz **1** sind alle Ag-S-Abstände gleich groß (2.754(2) Å), im  $PF_6^-$ -Salz sind die entsprechenden Abstände tetragonal gestaucht (Ag-S<sub>ax</sub> 2.697(5), Ag-S<sub>eq</sub> 2.753(4) Å)<sup>[11]</sup> und im  $I_3^-$ -Salz **2** tetragonal verlängert (Ag-S<sub>ax</sub> 2.8007(10), Ag-S<sub>eq</sub> 2.7255(7) Å). Der Templateffekt des makrocyclischen Kations auf die Polymerstruktur des  $I_7^-$ -Anions in **1** wird deutlich, wenn man die Längen der Elementarzellendiagonalen mit dem Abstand der S<sub>3</sub>-Dreiecke, die die Flächen des Koordinationspolyeders um das Silberatom bilden, vergleicht. Die Diagonale in Richtung der dreizähligen Achse mißt 11.850(5) Å, die anderen sind 17.635(7) Å lang. Die „Dicke“ eines Kations kann aus dem Abstand der S<sub>3</sub>-Dreiecke (2.48 Å) plus zweimal dem van-der-Waals-Radius der Schwefelatome (1.85 Å) zu 6.18 Å abgeschätzt werden. Der mittlere Durchmesser bestimmt sich in etwa aus dem doppelten mittleren Abstand der Kohlenstoffatome von der dreizähligen Achse (3.55 Å) plus zweimal dem van-der-Waals-Radius der Kohlenstoffatome (1.50 Å) zu 10.1 Å. Das Kation  $[Ag([18]anS_6)]^+$  paßt sich also gut in das kubische Gerüst der  $I_7^-$ -Polyanionen, das die zweite Koordinationssphäre bildet, ein.

Die Teilstrukturen der Anionen in **1** und **2** kann man mit der in  $(Me_4N)I_5^{[4]}$  vergleichen. Die  $I_3^-$ -,  $I_5^-$ - und  $I_7^-$ -Polyanionen können als ein-, zwei- oder dreidimensionale Strukturen der Addukte von  $I^-$  und einem, zwei bzw. drei  $I_2$ -Molekülen aufgefaßt werden, die jeweils  $(I_2)_1$ - $(I_2)_3$ -Winkel von 90° aufweisen. Derzeit beschäftigen wir uns mit dem Reaktionsweg, der zum anfänglich gebildeten blauen Produkt führt, das vorläufig als  $[Ag([18]anS_6)]I_5$  charakterisiert wurde, und mit dessen Umwandlung in andere polyanionische Verbindungen. Der Mecha-

nismus der Bildung der polyanionischen Netze um das makrocyclische Komplexbildung ist bislang noch nicht aufgeklärt. Eine spontane heterolytische Spaltung der I-I-Bindung wurde bei der Synthese des dunkelblauen  $I_2$ -Amylose-Komplexes in der Gasphase beobachtet, der  $I_5^-$ -Ionen enthält<sup>[19]</sup>.

### Experimentelles

Zu einer Lösung von  $[18]anS_6$  (90 mg, 0.25 mmol) in 3 mL  $CHCl_3$  gibt man eine Lösung von  $AgBF_4$  (48.6 mg, 0.25 mmol) in 5 mL  $MeNO_2$ . Die farblose Lösung wird 15 Minuten lang kräftig gerührt. Bei der anschließenden Zugabe einer Lösung von  $I_2$  (190 mg, 0.75 mmol) in 5 mL  $CHCl_3$  wird die Lösung orange und schließlich violett. Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefern einen dunkelblauen Feststoff. Das Produkt ist in DMF, DMSO, EtOH und  $MeNO_2$  (gelbbraune Lösungen) und in  $CH_2Cl_2$  (violette Lösungen) löslich. Umkristallisieren des blauen Produkts aus EtOH ergibt braune Kristalle von **2** [C 17.34 (ber. 16.97), H 2.77 (2.85)%]; Umkristallisieren aus MeCN führt zu rotem **1** [C 11.11 (ber. 10.62), H 1.76 (1.78)%]. Aus der MeCN-Lösung kann zusätzlich ein amorphes grünes Produkt isoliert werden, dessen genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist; es dürfte sich aber um ein weiteres Polyiodid-Addukt von  $[Ag([18]anS_6)]^+$  handeln. **2** ist einfacher durch Zugabe von  $I_3^-$ -Ionen zu  $[Ag([18]anS_6)]PF_6$  zugänglich.

Eingegangen am 16. Juni 1995 [Z 8106]

**Stichworte:** Kronenthioether · Makrocyclen · Polyiodide · Selbstorganisation · Silberverbindungen

- [1] R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 585; N. V. Sidgwick, *Chemical Elements and Their Compounds*, Vol. II, Oxford University Press, **1950**, S. 1190–1200; siehe auch: T. Klapötke, J. Passmore, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 234.
- [2] A. J. Blake, M. Schröder, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, *35*, 1.
- [3] Beispiele: R. Thomas, F. H. Moore, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2869, zit. Lit.; F. H. Herbstein, M. Kapon, W. Schwotzer, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 35; M. F. Belicci, G. G. Fava, C. Pelizzi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 924; E. Dubler, L. Linowsky, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *58*, 2604; A. Rabenau, H. Schulz, W. Stoeger, *Naturwissenschaften* **1976**, *63*, 245; R. Thomas, F. H. Moore, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 2156; F. H. Herbstein, M. Kapon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1972**, *28*, 74; F. H. Herbstein, M. Kapon, G. M. Reisner, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 348; *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **1981**, *376*, 301; K. Neupert-Laves, M. Dobler, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 432; M. A. Beno, U. Geiser, K. L. Kostka, H. H. Wang, K. S. Webb, M. A. Firestone, K. D. Carlson, L. Nuñez, M.-H. Whangbo, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1912.
- [4] J. Broekema, E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 596; R. J. Hach, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4321.
- [5] E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 733.
- [6] O. Hassel, H. Hope, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 407.
- [7] T. L. Hendrixson, M. A. ter Horst, R. A. Jacobson, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 2141.
- [8] F. Demartin, P. Deplano, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3694.
- [9] R. Poli, J. C. Gordon, R. K. Khanna, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3165.
- [10] Beispiele: E. E. Havinga, K. H. Boswijk, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 487; R. Thomas, F. H. Moore, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 2153; W. J. James, R. J. Hach, D. French, R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 814; F. H. Herbstein, W. Schwotzer, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 219; J. Passmore, P. Taylor, T. Whidden, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 968; F. H. Herbstein, M. Kapon, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **1979**, *291*, 199; F. Bigoli, M. A. Pellinghelli, G. Crisponi, P. Deplano, E. F. Trogu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1349; K.-F. Tebbe, A. Kavosian, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 438.
- [11] A. J. Blake, R. O. Gould, G. Reid, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 974; A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Holder, T. I. Hyde, M. Schröder, *Polyhedron* **1989**, *8*, 513.
- [12] Daten zur Strukturanalyse von  $C_{12}H_{24}AgS_6^{+}I_3^-$ :  $M_r = 1356.84$ , trigonal, Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ,  $a = 9.458(4)$  Å,  $\alpha = 103.79(3)^\circ$ ,  $V = 758$  Å<sup>3</sup> ( $2\theta$ -Werte von 18 Reflexen gemessen bei  $\pm\omega$  ( $2\theta = 30-32^\circ$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å),  $T = 150.0(1)$  K),  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.972$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(MoK_\alpha) = 8.207$  mm<sup>-1</sup>. Dunkelroter Quader ( $0.23 \times 0.15 \times 0.12$  mm). 1332 absorptionskorrigierte Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ,  $T_{\text{min}} = 0.299$ ,  $T_{\text{max}} = 0.368$ ), davon wurden 383 symmetrieunabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.060$ ) bei allen Berechnungen berücksichtigt. Die einzelnen Kationen sind chiral ( $D_3(32)$ -punktsymmetrisch), wegen ihrer zufälligen Verteilung liegt insgesamt  $D_3(3m)$ -Symmetrie vor. Konvergenz mit  $R$  [380 Reflexe mit  $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ] = 0.0192,  $wR$  [ $F^2$ , alle Reflexe] = 0.0390,  $\sigma(F^2) = 1.112$  für 37 Parameter, bei der abschließenden  $\Delta F$ -Analyse keine Werte über  $1.07$  e Å<sup>-3</sup>. – Daten zur Strukturlösung von  $C_{12}H_{24}AgS_6^{+}I_3^-$ :  $M_r = 849.29$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/m$ ,  $a = 18.5767(11)$ ,  $b = 11.9188(7)$ ,  $c = 5.2714(5)$  Å,

$\beta = 95.634(9)^\circ$ ,  $V = 1162 \text{ \AA}^3$  (aus 2 $\theta$ -Werten von 32 Reflexen mit  $\pm\omega$  ( $2\theta = 29\text{--}32^\circ$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $T = 280.0(1) \text{ K}$ ),  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 2.428 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.389 \text{ mm}^{-1}$ . Brauner, säulenförmiger Quader ( $0.38 \times 0.16 \times 0.16 \text{ mm}$ ). 2740 absorptionskorrigierte Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ,  $T_{\text{min}} = 0.131$ ,  $T_{\text{max}} = 0.164$ ), davon wurden 1074 symmetrieunabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0130$ ) für die Rechnungen verwendet. Konvergenz mit  $R$  [988 Reflexe mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)] = 0.0181$ ,  $wR[F^2, \text{alle Reflexe}] = 0.0422$  und  $\sigma[F^2] = 1.081$  für 58 Parameter, die abschließende  $\Delta F$ -Analyse zeigte keine Werte über  $0.58 \text{ e \AA}^{-3}$ . Beide Kristalle wurden auf einem Stoe-Stadi-4-Vierkreisdiffraktometer im Stickstoffstrom einer Oxford-Cryosystems-Niedrigtemperatur-Vorrichtung vermessen [13]. Die Datensammlung erfolgte mit  $\text{MoK}\alpha$ -Röntgenstrahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $\omega$ -2 $\theta$ -Scans und der „Learnt-Profile“-Methode [14]. Iod- und Silberatome in jeder Struktur wurden mit Hilfe der Patterson-Methode [15] lokalisiert, die Entwicklung erfolgte durch iterative Verfeinerungszyklen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Differenz-Fourier-Synthese. Die Strukturen wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei voller Matrix (an  $F^2$ ) mit anisotropen thermischen Parametern für alle vollständig besetzten Nichtwasserstoffatome verfeinert. Wasserstoffatome wurden an festen, berechneten Positionen mit  $U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}$  der zugehörigen Kohlenstoffatome einbezogen [16]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[13] J. Cosier, A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *19*, 105.

[14] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 22.

[15] SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.

[16] SHELXL-93: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.

[17] I. L. Karle, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1739.

[18] F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Mighelsen, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 90.

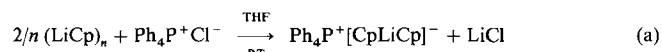
[19] R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3322.

## Alkalimetalocen-Anionen – Synthesen und Strukturen\*\*

Jens Wessel, Enno Lork und Rüdiger Mews\*

Professor Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet

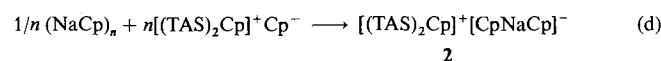
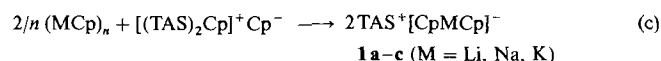
Vor kurzem haben Harder und Prosenc über  $[\text{CpLiCp}]^-$ , das einfachste Metallozen, berichtet, das sie durch Umsetzung von  $(\text{LiCp})_n$  mit  $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  in THF bei Raumtemperatur erhielten [Gl. (a)]<sup>[1]</sup>. Parallel dazu haben wir nach Gleichung (b) Tris-



(dimethylamino)sulfoniumcyclopentadienid,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+\text{Cp}^-$  (TASCP), hergestellt, dessen Struktur im Festkörper als  $[(\text{TAS})\text{Cp}(\text{TAS})]^+\text{Cp}^-$  beschrieben werden kann<sup>[2]</sup>. Neben dem „nackten“  $\text{Cp}^-$ -Ion liegt das Kation als „inverser“ Sandwichkomplex vor. Ziel unserer Untersuchungen war die Erzeugung von Cyclopentadienid-Anionen in Gegenwart nur schwach wechselwirkender Kationen, die nicht durch störende Hilfsbasen koordiniert sind. Wir erhofften uns von derartigen Verbindungen neuartige Reaktionen, die „normale“ Metallcyclopentadienidreagentien nicht eingehen. Wir berichten hier über die ersten ungewöhnlichen Reaktionen von (TAS)Cp aus dem hochaktuellen Gebiet der Alkalimetalocene<sup>[3, 4]</sup>. Die wichtigen Ergebnisse der Arbeiten von Harder und Prosenc sowie von

uns<sup>[1, 2]</sup> sind, daß einerseits Alkalimetalocen-Anionen in Gegenwart schwach koordinierender Kationen stabil sind, andererseits „nackte“  $\text{Cp}^-$ -Ionen äußerst reaktiv sind und sich in organischen Lösungsmitteln bereits bei Temperaturen zwischen  $-30$  und  $-10^\circ\text{C}$  zersetzen. So ist beispielsweise bei der Umsetzung von  $(\text{LiCp})_n$  mit  $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  auch  $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cp}^-$  erhältlich, wenn diese unterhalb von  $-30^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  durchgeführt wird<sup>[5]</sup>.

Wegen seiner thermischen Empfindlichkeit in Lösung ist (TAS)Cp als Synthesereagens nur nützlich, wenn die gewünschten Reaktionen bereits bei tiefen Temperaturen ablaufen. Der Abbau der „Supersandwich“-Strukturen der Alkalimetalcyclopentadienide<sup>[6, 7]</sup> erfolgt durch (TAS)Cp in Acetonitril rasch bei  $-35^\circ\text{C}$ . Aus diesem Lösungsmittel lassen sich die Salze **1a–c** (bei dieser Temperatur) mit Diethylether quantitativ ausfällen [Gl. (c)].



Durch Änderung der Stöchiometrie ist auch das Salz **2**, in dem Sandwich- und inverser Sandwichkomplex nebeneinander liegen, quantitativ zugänglich [Gl. (d)]. Noch wurde nicht untersucht, ob aus den polymeren Alkalimetalcyclopentadieniden Fragmente der Art  $[\text{M}_n\text{Cp}_{n+1}]^-$ , wie sie z.B. kürzlich im Thalliumsystem als  $[\text{Cp}_3\text{TI}]^-$ <sup>[8]</sup> beschrieben wurden, gezielt erzeugt werden können, wenn man (TAS)Cp im Unterschub einsetzt.

Geeignete Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen erhielten wir von **1a** (M = Li) und **2** durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ /Ether bei  $-30^\circ\text{C}$ . Komplex **1a** kristallisiert in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit zwei unabhängigen  $\text{Cp}_2\text{Li}$ -Einheiten<sup>[9]</sup> (Abb. 1); die Datensammlung erfolgte bei  $-100^\circ\text{C}$ . Die Struk-

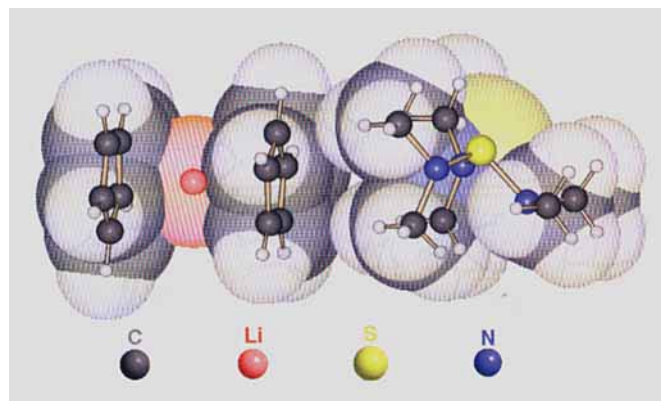


Abb. 1. Schakal-Zeichnung der Struktur von  $\text{TAS}^+[\text{CpLiCp}]^-$  **1a** im Kristall.

turen der  $[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$ -Ionen in **1a** sind nahezu identisch mit der in  $\text{Ph}_4\text{P}^+[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$ <sup>[1]</sup>; ein Einfluß des Gegenions ist nicht zu erkennen. Da bei **1a** die Datensammlung bei tieferer Temperatur erfolgte, sind die etwas unterschiedlichen Bindungslängen als thermische Effekte zu erklären. In der Lithoceneinheit mit Li(1) betragen die Li-C-Abstände zwischen 226.0(2) und 233.4(2) pm (Mittelwert 229.7 pm), der mittlere C-C-Abstand 138.9(3) pm und der Abstand Li-Cp (Ringmittelpunkt) 196.9 pm. In der Lithoceneinheit mit Li(2) sind die entsprechenden Werte 226.2(3)–235.9(2) pm (Mittelwert 231.4 pm), 139.0(8) bzw. 198.9 pm (für  $\text{Ph}_4\text{P}^+[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$  wurden angegeben<sup>[1]</sup>: 226.2(3)–236.6(4) pm

[\*] Prof. Dr. R. Mews, Dipl.-Chem. J. Wessel, Dr. E. Lork  
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität  
Postfach 330440, D-28334 Bremen  
Telefax: Int. + 421/218-4267

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt; Herrn Prof. Dr. U. Behrens, Hamburg, danken wir für hilfreiche Diskussionen.