

$\beta = 95.634(9)^\circ$ ,  $V = 1162 \text{ \AA}^3$  (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 symmetrieeinabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0130$ ) 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.

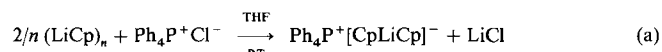
[19] R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3322.

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

Jens Wessel, Enno Lork und Rüdiger Mews\*

Professor Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet

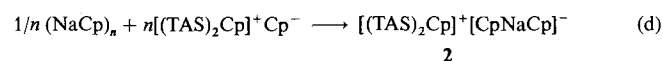
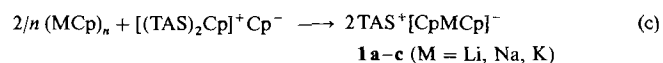
Vor kurzem haben Harder und Prosenc über  $[\text{CpLiCp}]^-$ , das einfachste Metallozen, berichtet, das sie durch Umsetzung von  $(\text{LiCp})_n$  mit  $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$  in THF bei Raumtemperatur erhielten [Gl. (a)]<sup>[1]</sup>. Parallel dazu haben wir nach Gleichung (b) Tris-



(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  $[\text{Cp}_3\text{TLi}]^-$ <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-

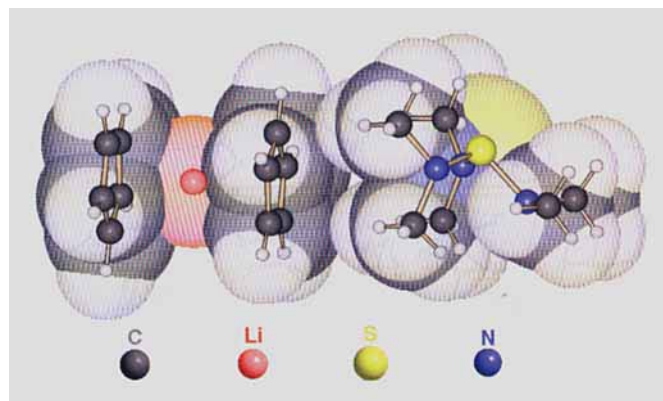


Abb. 1. Schakal-Zeichnung der Struktur von  $\text{TAS}^+[\text{CpLiCp}]^-$  **1a** im Kristall.

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.

(Mittelwert 231.8 pm), 136.2 bzw. 200.8(4) pm). Die Winkel zwischen den Ringnormalen und den Ringmittelpunkten in den zentrosymmetrischen Einheiten  $[\text{Cp}_2\text{Li}(1)]^-$  ( $2.1^\circ$ ) und  $[\text{Cp}_2\text{Li}(2)]^-$  ( $2.9^\circ$ ) entsprechen ebenfalls denen der  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ -Verbindung ( $2.9(3)^\circ$ )<sup>[1]</sup>. Die isotrope Verfeinerung der Cp-Wasserstoffatome ergab für das Molekül 1 acht zum Lithiumzentrum hin geneigte H-Atome, während im Molekül 2 nur zwei zum Zentrum zeigen, die anderen acht jedoch abgewendet sind.

Abbildung 2 zeigt die Struktur der Verbindung **2**<sup>[10]</sup>, Abbildung 3 einen Ausschnitt aus dem Kristallgitter, der das Vorliegen von Sandwich- und inversen Sandwicheneinheiten verdeutlicht. Die Abstände zwischen den Sulfoniumzentren und dem eingeschlossenen Cp-Ring sind mit 311.8 und 317.0 pm geringfügig kürzer als die in  $[(\text{TAS})_2\text{Cp}]^+\text{Cp}^-$ <sup>[2]</sup>. Auch in **2** ist der eingeschlossene Cp-Ring fehlgeordnet, wobei die Verfeinerung als ideales Fünfeck einen C-C-Abstand von 138.1(3) pm ergab.

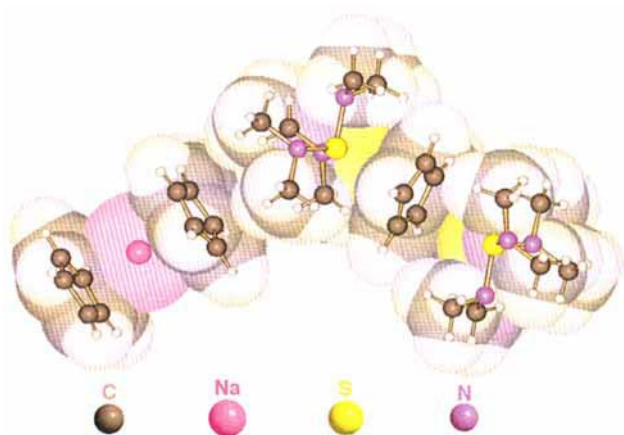


Abb. 2. Schakal-Zeichnung der Struktur von  $[(\text{TAS})\text{Cp}(\text{TAS})]^+[\text{CpNaCp}]^-$  **2** im Kristall.

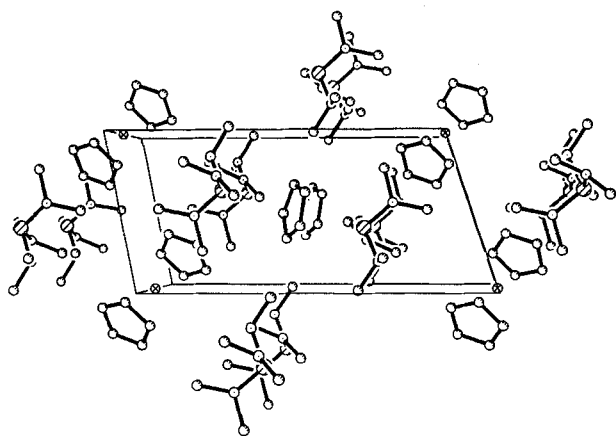


Abb. 3. Kristallstruktur von **2**.

Das Natrocen-Anion in **2** ist nahezu ideal  $D_{5h}$ -symmetrisch. Die Winkel zwischen der Verbindungslinie Na-Ringmitte und der durch das Na-Atom gezogenen Ringnormalen beträgt nur  $1.1^\circ$ . Dementsprechend variieren die Na-C-Abstände mit 259.6(3)–263.9(3) pm relativ wenig. Im Gegensatz zur Li-Cp-Verbindung **1a** ist der mittlere Na-C-Abstand in der  $[\text{Na}_2\text{Cp}]^-$ -Einheit von **2** mit 261.6 pm der kürzeste, der bisher kristallographisch bestimmt worden ist<sup>[11–15]</sup>. In der Literatur wurde über

Abstände von 268 (in  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Na} \cdot 3\text{py}$ )<sup>[14]</sup> bis 292 pm (in  $\text{NaCp} \cdot \text{TMEDA}$ )<sup>[12]</sup> berichtet. Dieses von der LiCp-Verbindung völlig abweichende Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß in  $[\text{Cp}_2\text{Na}]^-$  das erheblich größere Zentralatom die intramolekulare Abstoßung der beiden Cp-Ringe vermindert.

### Experimentelles

**1a:** In einer  $\lambda$ -förmigen Glasfalle mit Teflonventil wurden in der Trockenbox 2.5–3.0 mmol (TAS)Cp und die entsprechende stöchiometrische Menge LiCp zusammengegeben. Anschließend kondensiert man im Vakuum bei  $-196^\circ\text{C}$  30 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  hinzu. Das Reaktionsgefäß wird auf  $-40^\circ\text{C}$  gebracht und bei dieser Temperatur weitere 2 h gerührt. Nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile liegt **1a** quantitativ als rötlicher Festkörper vor; Schmp.  $107^\circ\text{C}$ . Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung von **1a** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 233 K):  $\delta = 5.49$  (s, 10 H, Cp), 2.85 (s, 18 H,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ : 104.6 (Cp), 38.5 ( $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+$ ).

Analog zu **1a** wurden die Umsetzungen mit NaCp und KCp durchgeführt, wobei **1b** (Schmp.  $109^\circ\text{C}$ ) und **1c** (Schmp.  $113^\circ\text{C}$ ) ebenfalls quantitativ entstehen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (**1b**:  $\delta = 5.56$ , **1c**:  $\delta = 5.50$  (Cp)) unterscheiden sich kaum von dem von **1a**.

**2:** Wird analog zu **1a** aus (TAS)Cp und NaCp im Molverhältnis 2:1 hergestellt. Nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile verbleibt **2** als violetter Feststoff, Schmp.  $85^\circ\text{C}$ , der sich bei Raumtemperatur zersetzt. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten nach der Diffusionsmethode aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ /Ether bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten werden.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 233 K):  $\delta = 5.50$  (s, 10 H, Cp), 2.85 (s, 36 H,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+$ ).

Eingegangen am 27. Juni 1995 [Z 8141]

**Stichworte:** Alkalimetallverbindungen · Metallocen-Anionen · Sandwichkomplexe

- [1] S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1744.
- [2] J. Wessel, U. Behrens, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 443.
- [3] D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2168.
- [4] Über erste Reaktionen des „nackten“  $\text{Cp}^-$ -Ions (von  $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\mu\text{-CH}_2)_2\text{Pd}(\text{dmpe})]^+\text{Cp}^-$ ) als Nucleophil wurde berichtet: M. D. Butts, R. G. Bergman, *Organometallics* **1993**, *12*, 4269; *ibid.* **1994**, *13*, 1899.
- [5] J. Wessel, R. Mews, unveröffentlicht.
- [6] Übersicht: P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217; *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1731.
- [7] Übersicht: E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501.
- [8] D. R. Armstrong, A. J. Edwards, D. Moncrieff, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 927; siehe auch: M. A. Paver, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1545.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **1a** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{LiN}_3\text{S}$ ),  $M = 301.41$ ; Kristallgröße  $1.2 \times 0.6 \times 0.4 \text{ mm}^3$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 775.40(10)$ ,  $b = 870.50(10)$ ,  $c = 1640.0(2) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 81.980(10)$ ,  $\beta = 85.460(10)$ ,  $\gamma = 63.090(10)^\circ$ ,  $V = 0.9178(2) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.091 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.173 \text{ mm}^{-1}$ . Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei  $-100^\circ\text{C}$  vermessen. Mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung wurden im  $\omega/2\theta$ -Scan 5201 Reflexe gesammelt ( $2.5^\circ < \theta < 27.5^\circ$ ). Nach Mittelung verblieben 2560 Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei  $wR_2 = 0.0823$  (Verfeinerung gegen  $F^2$ ) für alle 2560 Reflexe und 241 Variable ( $R1 = 0.0364$  für 1809 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ). Schweratome bekamen individuelle anisotrope Auslenkungsparameter. Die Lagen der Cp-H-Atome wurden der Differenz-Fourier-Karte entnommen und isotrop verfeinert, die Methyl-H-Atome wurden mit einem Reitermodell und einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor behandelt. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb von  $+165 \text{ e nm}^{-3}$  und  $-307 \text{ e nm}^{-3}$  keine Restelektronendichte. Die Struktur wurde mit dem SHELXTL-Programmsystem [16] durchgeführt, die Verfeinerungsrechnungen erfolgten mit dem Programm SHELXL-93 [17] und die Zeichnungen wurden mit SCHAKAL [18] erstellt [19].
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **2** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{N}_6\text{NaS}_2$ ),  $M = 546.84$ ; Kristallgröße  $0.6 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 806.70(10)$ ,  $b = 828.30(10)$ ,  $c = 1447.0(2) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 92.480(10)$ ,  $\beta = 104.400(10)$ ,  $\gamma = 119.120(10)^\circ$ ,  $V = 0.8026(2) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.131 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.204 \text{ mm}^{-1}$ . Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei

–100 °C vermessen. Mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung wurden im  $\omega/2\theta$ -Scan 4513 Reflexe gesammelt ( $2.9^\circ < \theta < 27.5^\circ$ ). Nach Mittelung verblieben 3667 Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Dabei zeigte sich, daß der Cp-Ring der  $[\text{TASCpTAS}]^+$ -Einheit nahezu auf einem Symmetriezentrum der Raumgruppe liegt, also fehlgeordnet ist. Dieser Cp-Ring wurde daher als ideales Fünfeck verfeinert. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei  $wR_2 = 0.1831$  (Verfeinerung gegen  $F^2$ ) für alle 3667 Reflexe und 211 Variable ( $R1 = 0.0642$  für 2945 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ). Schweratome bekamen individuelle anisotrope Auslenkungsparameter. Die Lagen der Cp-H-Atome wurden der Differenz-Fourier-Karte entnommen und isotrop verfeinert, die Methyl-H-Atome wurden mit einem Reitermodell und einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor behandelt. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb von  $+1037 \text{ e nm}^{-3}$  und  $-874 \text{ e nm}^{-3}$  keine Restelektronendichte. Die Strukturlösung wurde mit dem SHELXTL-Programmsystem [16] durchgeführt, die Verfeinerungsrechnungen erfolgten mit dem Programm SHELXL-93 [17] und die Zeichnungen wurden mit SCHAKAL [18] bzw. SHELXTL erstellt [19].

- [11] O. Mundt, G. Becker, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 496, 58.  
 [12] T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 21. TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin.  
 [13] R. D. Rogers, J. C. Atwood, M. D. Rausch, D. W. Macomber, W. P. Hart, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, 79.  
 [14] G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 11. py = Pyridin.  
 [15] M. G. Davidson, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1226.  
 [16] Siemens SHELXTL-Plus: Release for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, **1989**.  
 [17] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.  
 [18] E. Keller, SCHAKAL-92, Universität Freiburg, **1992**.  
 [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

## Ein molekulares Composite aus organischen und anorganischen Komponenten – ein Komplex aus $\beta$ -Cyclodextrin und hydratisiertem Magnesiumchlorid

Ioannis Nicolis, Anthony W. Coleman, Pierrette Charpin und Colette de Rango\*

Für die Biomineralisation sind zwei Struktur motive wichtig: die kristallinen Bereiche aus unlöslichen Erdalkalimetallsalzen und die bioorganische Matrix, die die Ausrichtung der kristallinen anorganischen Komponente bestimmt<sup>[1]</sup>. Bei der Biomineralisation treten zwei Prozesse auf, und zwar die Kristallisation, die in das Innere von Vesikeln gerichtet ist<sup>[2]</sup>, sowie das Wachstum in Form einer säulenförmigen Matrix, wie es beim Collagen der Fall ist<sup>[3]</sup>.

S. J. Mann<sup>[4]</sup> hat zunächst Cyclodextrine (CDs) als Modelle für Wirtsverbindungen für die nach innen gerichtete Biomineralisation in Erwägung gezogen, dann aber richtigerweise wieder verworfen. Da CDs häufig kolumnare (einem Fischgrätmuster ähnelnde) Teilstrukturen bilden, die über Hydratwasser miteinander in Verbindung stehen, ließ vermuten, daß sie als Modelle für die zweite Form der Biomineralisation dienen könnten<sup>[5]</sup>. Da die üblicherweise in Biomineralien auftretenden Salze – Carbonate, Phosphate und Sulfate – recht schlecht löslich sind, setzen wir Chloride bei unseren Untersuchungen ein. Im ersten  $\beta$ -CD-Composite, das ein Salz eines zweiwertigen Kations,  $\text{CaCl}_2$ , enthält, weicht die  $\beta$ -CD-Struktur vom Fischgrätmuster

ab<sup>[6]</sup>; ein eindeutiges Strukturmotiv für die mineralische Komponente liegt jedoch nicht vor.

Wir berichten hier über die Kristallstruktur einer Verbindung der Zusammensetzung  $\beta\text{-CD}$ ,  $2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  und  $3.5 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup>, einem  $\beta\text{-CD}/\text{MgCl}_2$ -Composite, das eindeutig unterscheidbare, einander durchdringende, organische und anorganische Matrizes aufweist. Die Struktur ist so aufgebaut, daß sich schwer entscheiden läßt, ob nun die organische oder die anorganische Teilstruktur die Gesamtstruktur bestimmt.

Die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen sind oktaedrisch von Wassermolekülen umgeben und bilden  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplekkationen, wie sie üblicherweise in den Strukturen hydratisierter Magnesiumsalze vorkommen<sup>[8]</sup>. Diese  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen sind regelmäßig angeordnet und treten mit der organischen Matrix,  $\beta\text{-CD}$ , auf zwei Arten in Wechselwirkung. Von den beiden unabhängigen Kationen bildet das Mg1-Atom (siehe Abb. 4) intermolekulare Brücken, wobei die O-Atome der Aqualiganden bis zu sechs  $\beta\text{-CD}$ -Einheiten binden. Dagegen wechselwirkt Mg2 über Wasserstoffbrückenbindungen seiner Aqualiganden fast ausschließlich mit den mineralischen Elementen in der zweiten Koordinationssphäre; man kann es als teilweise eingeschlossen ansehen. Die Chlorid-Ionen sind auf zwei Arten koordiniert: Eines der beiden, Cl4 (siehe Abb. 4), ist das erste freie Anion, das in einer Festkörperstruktur in  $\beta\text{-CD}$  eingeschlossen ist.

Die ineinandergreifenden Teilstrukturen aus  $\beta\text{-CD}$ s und mineralischen Elementen bilden eine einzigartige organisch-anorganische Anordnung (Abb. 1 links). Sie besteht aus zwei unter-

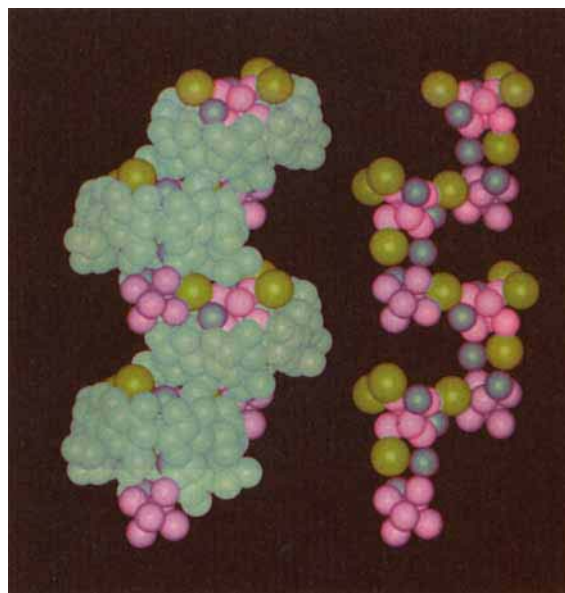


Abb. 1. Kalottenmodell eines Ausschnitts aus der Struktur des Composites parallel zur  $ab$ -Ebene ( $a$  horizontal). Links: Gezeigt sind die unendlichen, sich durchdringenden Netzwerke aus  $\beta\text{-CD}$ -Monomeren und anorganischer Matrix. Rechts sieht man die unendliche Kette der anorganischen Komponente, aus Gründen der Übersichtlichkeit von ihrer  $\beta\text{-CD}$ -Umgebung getrennt (Aqualiganden an Mg1 dunkelviolett, an Mg2 violett, Cl grün, Kristallwasser dunkelblau).

schiedlichen Netzwerken, die miteinander verwoben sind: einer neuartigen, kettenähnlichen Anordnung von  $\beta\text{-CD}$ -Monomeren, die untereinander über Wasserstoffbrücken verbunden sind, und einer unendlichen anorganischen Matrix, die die Hohlräume zwischen den  $\beta\text{-CD}$ s auffüllt (Abb. 1 rechts).

Die  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen sind sehr regelmäßig angeordnet; ein Teilbereich der Elementarzelle läßt sich als pseudo-flächenzentriertes orthorhombisches Gitter (Abb. 2) beschreiben, bei

\*] Dr. C. de Rango, Dr. I. Nicolis, Dr. A. W. Coleman, Dr. P. Charpin  
 UPR180 CNRS, Centre Pharmaceutique  
 Université Paris Sud  
 F-92296 Châtenay Malabry (Frankreich)  
 Telefax: Int. +/4683-1303