

Organozinkverbindungen

DOI: 10.1002/ange.200500688

Synthese thermolabiler Zink-Pentel-Verbindungen unter kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen**

Florian Thomas, Stephan Schulz* und Martin Nieger

Professor Herbert W. Roesky zum 70. Geburtstag gewidmet

Zur Synthese von Verbindungen mit Hauptgruppen- und Übergangsmetall-Pentel-Bindungen wurden verschiedene Methoden etabliert, von denen die Salzeliminierung über das größte Synthesepotenzial verfügt. Amid-, Phosphid- oder Arsenidgruppen, ER_2 ($E = N, P, As$), lassen sich leicht durch Reaktion von Metallhalogeniden MX_n mit entsprechenden Organolithiumverbindungen $LiER_2$ am Metallzentrum ein-

führen. Dagegen bereitet die Knüpfung von Metall-Sb- und Metall-Bi-Bindungen häufig große Probleme, da Lithiumstibide und -bismutide, $LiER_2$ ($E = Sb, Bi$), oft unter Reduktion zu den Elementen reagieren. Vergleichbare Tendenzen wurden bei Dehalosilylierungen von $E(SiMe_3)_3$ ($E = Sb, Bi$) mit Metallhalogeniden beobachtet, bei denen häufig nieder-valente Verbindungen wie Distibane und Dibismutane gebildet werden.^[1] Wir berichteten kürzlich über Reaktionen von $[Me_2AlE(SiMe_3)_2]_x$ ($E = P, As, Sb, Bi$)^[2] mit Me_3M -dmap ($dmap = 4$ -Dimethylaminopyridin; $M = Ga, In, Tl$), die unter Al/M -Austausch zu den gewünschten gemischten Heterocyclen mit Elementen der Gruppen 13 und 15, $[Me_2ME(SiMe_3)_2]_x$, führen.^[3] Dieser neue Reaktionstyp ermöglicht analog zu Salzeliminierungen die Synthese der Zielverbindungen unter kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen, vermeidet jedoch die Verwendung redoxempfindlicher Reagentien. Dies ermöglichte erstmalig die Synthese extrem thermolabiler Verbindungen wie $[Me_2InBi(SiMe_3)_2]_3$ und $[Me_2TlE(SiMe_3)_2]_2$ ($E = P, As$).^[4]

In der Folge wollten wir überprüfen, ob die neue Transmetallierung nur auf die Synthese von Heterocyclen mit Elementen der Gruppen 13 und 15 beschränkt ist oder sich generell zur Knüpfung von Metall-Pentel-Bindungen eignet. Daher untersuchten wir die Reaktion von $[Me_2AlE(SiMe_3)_2]_x$ ($E = P, As, Sb$) mit $[(dmap)_2ZnMe_2]$ (**1**; Abbildung 1), das durch Reaktion von Me_2Zn mit zwei Äquiva-

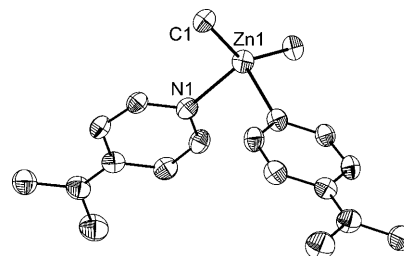


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (eines der beiden unabhängigen Moleküle, Daten für das zweite Molekül in Klammern; ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn1-C1 2.022(2) [2.023(2)], Zn1-N1 2.177(2) [2.169(2)]; C1-Zn1-C1A 137.2(1) [137.7(1)], C1-Zn1-N1 105.6(1) [104.4(1)], C1-Zn1-N1A 102.3(1) [105.0(1)], N1-Zn1-N1A 97.4(1) [90.9(1)].

lenten dmap in Hexan synthetisiert wurde.^[5] Das zentrale Zn-Atom in **1** (kristallographische C_2 -Symmetrie, zwei halbe, unabhängige Moleküle in der Elementarzelle, Raumgruppe $Pccn$) ist verzerrt-tetraedrisch koordiniert. Die Zn-N-Bindungslängen (2.177(2) [2.169(2)] Å) liegen zwischen denen von Me_2Zn -Addukten mit zweizähligen N-Donoren (2.20–2.41 Å;^[6] Koordinationszahl 4) und $[(thf)_2Li\{(NtBu)_3SMe\}ZnMe_2]$ (2.137(2) Å), dem bislang einzigen strukturell charakterisierten Me_2Zn -Addukt mit dreifach koordiniertem Zn-Zentrum.^[7]

Die Reaktionen von **1** mit $[Me_2AlE(SiMe_3)_2]_x$ ($E = P, As, Sb$) [Gl. (1a)] und von $[(dmap)Al(Me_2)E(SiMe_3)_2]$ mit Me_2Zn [Gl. (1b)] verlaufen jeweils unter Metalltransfer und

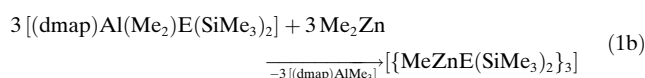
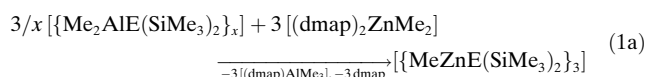
[*] Prof. Dr. S. Schulz
Department Chemie
Universität Paderborn
Warburger Straße 100, J6.214, 33098 Paderborn (Deutschland)
Fax: (+49) 5251-60-3423
E-mail: stephan.schulz@upb.de

Dr. F. Thomas
BASF AG
Ludwigshafen (Deutschland)

Dr. M. Nieger
Institut für Anorganische Chemie
Universität Bonn (Deutschland)

[**] S. Schulz dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie Prof. E. Niecke, Universität Bonn, für die großzügige finanzielle Förderung. F. Thomas dankt dem FCI für ein Promotionsstipendium.

Bildung der gewünschten Heterocyclen $[\{\text{MeZnE}(\text{SiMe}_3)_2\}_x]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ (**2**)).



$[\{\text{MeZnP}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ und $[\{\text{MeZnAs}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ waren bereits bekannt^[8] und wurden anhand ihrer ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren zweifelsfrei identifiziert. Wegen der Thermolabilität von **2** wurden NMR-Spektren (Reaktionslösung) bei -30°C aufgenommen.^[9] Sie zeigen neben charakteristischen Resonanzen von $[(\text{dmap})\text{AlMe}_3]$, deren Auftreten ein eindeutiger Beweis für die stattgefundene Transmetallierung ist, die beiden Resonanzen der ZnMe - und der SiMe_3 -Gruppen. Das Intensitätsverhältnis von 3:18 im ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit der Zusammensetzung von **2** überein. Leider wurden bislang keine für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle von **2** gewonnen. Bei Kristallisationsversuchen aus einer Reaktionslösung von $[(\text{dmap})\text{Al}(\text{Me}_2)\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2]$ mit Me_2Zn erhielten wir jedoch nach sechswöchiger Aufbewahrung bei -30°C anstelle von **2** wenige Kristalle (Ausbeute 4%) einer neuen Verbindung **3** (Abbildungen 2 und 3).^[5]

Der neuartige Cluster **3** enthält ein zentrales $\text{Zn}_5\text{Sb}_4\text{Cl}$ -Gerüst, das von zwei weiteren ZnSb_2 -Einheiten überbrückt ist. Alternativ kann man den Aufbau von **3** aus drei kondensierten Zn_3Sb_3 -Ringen beschreiben, wobei die beiden äußeren

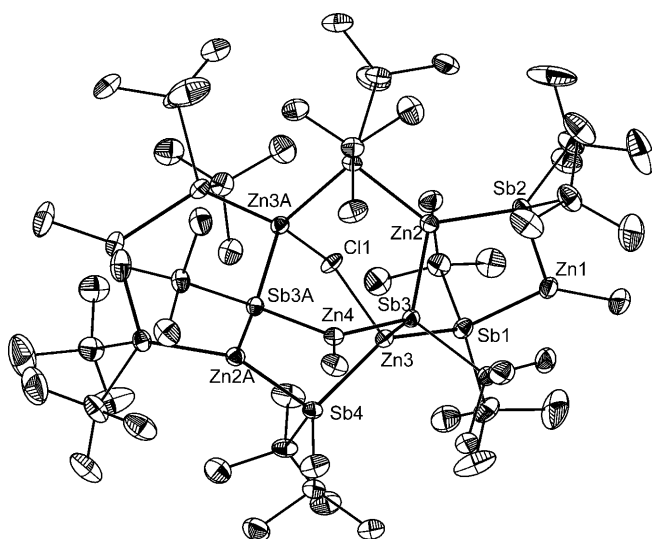


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: Sb1–Zn1 2.644(1), Sb1–Zn3 2.644(1), Sb2–Zn2 2.646(1), Sb2–Zn1 2.656(1), Sb3–Zn2 2.604(1), Sb3–Zn3 2.616(1), Sb3–Zn4 2.629(1), Sb4–Zn3 2.686(1), Sb4–Zn2A 2.604(1), Sb1–Si1 2.542(1), Sb1–Si2 2.553(1), Sb3–Si5 2.544(1), Zn1–C22 1.974(4), Zn4–C23 1.974(5), Zn3–Cl1 2.474(1); Zn1–Sb1–Zn3 118.3(1), Zn1–Sb2–Zn2 110.0(1), Zn2–Sb3–Zn3 90.6(1), Zn2–Sb3–Zn4 117.5(1), Zn3–Sb3–Zn4 109.7(1), Zn2A–Sb4–Zn3 96.8(1), Sb1–Zn1–Sb2 107.2(1), Sb2–Zn2–Sb3 113.6(1), Sb1–Zn3–Sb3 111.0(1), Sb3–Zn3–Sb4 117.9(1), Sb1–Zn3–Sb4 121.5(1), Sb4A–Zn2–Sb2 133.0(1), Sb4A–Zn2–Sb3 113.3(1), Sb3–Zn4–Sb3A 102.5(1), Zn3–Cl1–Zn3A 117.2(1).

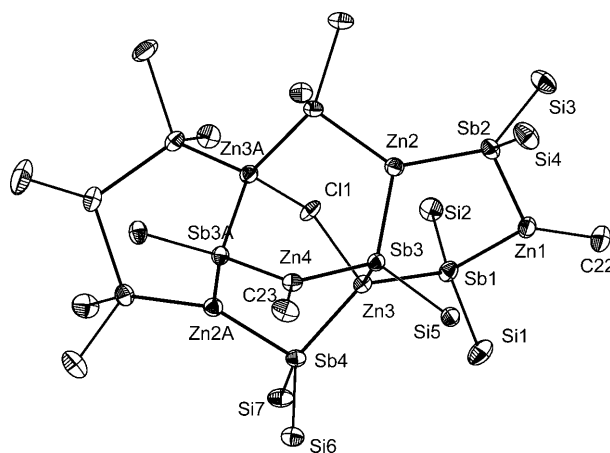


Abbildung 3. Reduzierte Darstellung des zentralen Clustergerüsts von **3**.

ren über eine $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$ -Brücke (Zn3-Sb4-Zn2A) und eine Cl-Brücke (Zn3-Cl1-Zn3A) verknüpft sind. Insgesamt ist **3** damit vollständig aus Sechsringen aufgebaut. Das Molekül weist eine zweizählige Drehachse entlang der Atome Cl1–Zn4–C23 auf. Die Antimonatome sind erwartungsgemäß verzerrt tetraedrisch koordiniert, während die Zn-Zentren unterschiedliche Koordinationssphären einnehmen. Zn-Atome, die im Cluster ausschließlich Kontakte zu Sb-Atomen aufweisen, sind dreifach koordiniert, wogegen die beiden an die Cl-Brücke gebundenen Atome Zn3 und Zn3A vierfach koordiniert sind. Innerhalb der Zn_3Sb_3 -Ringe variieren die Zn–Sb-Bindungslängen nur geringfügig zwischen 2.604(1) und 2.656(1) Å. Die Zn–Sb-Bindungslängen zur verbrückenden $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe unterscheiden sich dagegen mit 2.604(1) (Zn2A-Sb4) und 2.686(1) Å (Zn3-Sb4) deutlich. Zusammen mit den unterschiedlichen Winkelsummen an Sb4 ($\text{Zn2A-Sb4-Si6/7} + \text{Si6-Sb4-Si7}$ 312.6°; $\text{Zn3-Sb4-Si6/7} + \text{Si6-Sb4-Si7}$ 346.6°) weist dies auf einen stärker dativen Bindungscharakter zwischen Sb4 und Zn3 hin. Die endocyclischen Zn–Sb–Zn-Bindungswinkel überspannen einen sehr großen Bereich (90.6(1)–118.3(1)°), wogegen die Sb–Zn–Sb-Winkel lediglich um 6.4° (107.2(1)–113.6(1)°) differieren. Der Zn–Cl-Abstand von 2.474(1) Å liegt im oberen Bereich für Zn–Cl-Abstände. Die Bindungen zu den organischen Resten (Zn-C 1.974(5) Å, Sb-Si 2.542(2)–2.577(2) Å) liegen im Erwartungsbereich.

Für die Bildung von **3** ist eine Verunreinigung der verwendeten Me_2Zn -Lösung mit geringen Mengen an Chlorid-Ionen verantwortlich, wie eine nachfolgende Analyse ergab. Diese können analog zu den Reaktionen von ZnCl_2 oder ZnI_2 mit $\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$)^[10] unter Freisetzung von Me_3SiX (Dehalosilylierung) reagieren und zur Bildung zusätzlicher inter- und intramolekularer Verknüpfungen führen. Inwieweit sich dieses Reaktionsprinzip gezielt zur Synthese von Clusterverbindungen wie **3** heranziehen lässt, indem man definierte Gemische aus Me_2Zn und ZnCl_2 mit $[(\text{dmap})\text{Al}(\text{Me}_2)\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2]$ zur Reaktion bringt, ist Gegenstand derzeitiger Studien.^[11]

Die erstmalige Übertragung der beschriebenen Transmetallierungsreaktion auf die Synthese von Zn–Pentel-Hetero-

cyclen lässt für die Zukunft hoffen, diese spezielle Reaktion auch auf andere Übergangsmetalle anzuwenden. Da der Metallaustausch bereits bei sehr tiefen Temperaturen verläuft, sollten sich weitere, bislang unbekannte Metall-Pentel-Verbindungen unter Einbeziehung der schweren Homologen, Sb und Bi, synthetisieren lassen. In Verbindung mit nachfolgenden Dehalosilylierungen ergibt sich zudem möglicherweise ein eleganter Zugang zu Metall-Pentel-Clusterverbindungen.

Experimentelles

1: 2.44 g (20 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (dmap) wird in 30 mL Hexan gelöst, mit 5 mL (10 mmol, 2 M in Toluol) ZnMe_2 versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende farblose Lösung wird eingengt und bei -30°C aufbewahrt. Nach 24 h wird **1** in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 2.92 g, 8.6 mmol, 86 %.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 30°C): $\delta = -0.01$ (s, 6H; ZnMe_2), 2.10 (s, 6H; NMe_2), 5.87 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 4H; C3-H), 8.21 ppm (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 4H; C2-H); ^{13}C -NMR (75 MHz, 30°C , C_6D_6): $\delta = -11.9$ (ZnMe_2), 36.8 (NMe_2), 105.2 (C3), 147.5 (C2), 153.3 ppm (C4); MS (EI, 15 eV, 100°C): m/z (%): 217 (6) [$\text{M}^+ - \text{dmap}$], 122 (100) [dmap^+], 95 (35) [ZnMe_2^+], 80 (56) [ZnMe^+].

2: Eine Suspension von 0.49 g (0.5 mmol) [$[\text{Me}_2\text{AlSb}(\text{SiMe}_3)_2]_3$] in 15 mL Toluol wird bei -30°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.56 g (1.5 mmol) **1** in 15 mL Pentan versetzt. Die erhaltene hellbraune Lösung wird noch etwa 30 min bei -10°C gerührt und anschließend 12 h bei -30°C aufbewahrt. Nachdem vom ausgefallenen [dmap] AlMe_3 dekantiert wurde, wird die Lösung zur Trockne eingengt, der verbleibende wachartige Feststoff mit 10 mL Pentan versetzt, von unlöslichen Rückständen abfiltriert und anschließend 24 h bei -60°C aufbewahrt. **2** fällt als farbloser, thermolabiler und lichtempfindlicher Feststoff an. Ausbeute: 0.21 g, 0.21 mmol, 41 %. Schmp.: ab 45°C Braunfärbung (Zers.).

^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -30°C): $\delta = 0.19$ (s, 3H; ZnMe), 0.52 ppm (s, 18H; SiMe_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -30°C): $\delta = -17.4$ (s; ZnMe), 12.4 ppm (s; SiMe_3); MS (EI, 12 eV, 75°C): m/z (%): 267 (5) [$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2^+$], 94 (100) [ZnMe_2^+], 79 (80) [ZnMe^+].

Eingegangen am 23. Februar 2005,
veränderte Fassung am 27. April 2005
Online veröffentlicht am 1. August 2005

Stichwörter: Heterocyclen · Metathese · Pentele ·
Transmetallierungen · Zink

modell verfeinert. Empirische Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt. **1:** $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Zn}$, $M_r = 339.78$, farblose Kristalle ($0.50 \times 0.30 \times 0.20$ mm), orthorhombisch, Raumgruppe $Pccn$ (Nr. 56); $a = 13.9127(2)$, $b = 14.5494(2)$, $c = 17.5015(3)$ Å, $V = 3542.68(9)$ Å³, $Z = 8$, $\mu = 1.386$ mm⁻¹, $\rho_{\text{ber.}} = 1.274$ g cm⁻³; 27766 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), 3119 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.054$), 195 Parameter; max./min. Restelektronendichte 0.340 e Å⁻³ / -0.514 e Å⁻³; max./min. Transmission $0.68936/0.63695$; $R_1 = 0.032$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.098$. **3:** $\text{C}_{45}\text{H}_{135}\text{ClSb}_8\text{Si}_{14}\text{Zn}_7$ Toluol, $M_r = 2628.96$, farblose Kristalle ($0.35 \times 0.20 \times 0.15$ mm), monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15); $a = 16.4669(1)$, $b = 20.6864(2)$, $c = 30.8325(3)$ Å, $\beta = 94.050(1)^\circ$, $V = 10476.58(16)$ Å³, $Z = 4$, $\mu = 3.806$ mm⁻¹, $\rho_{\text{ber.}} = 1.667$ g cm⁻³; 64863 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), 9252 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.061$), 371 Parameter, 52 Restraints; max./min. Restelektronendichte 0.791 e Å⁻³ / -0.888 e Å⁻³; max./min. Transmission $0.44589/0.36300$; $R_1 = 0.025$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.059$. CCDC-262593 (**1**) und CCDC-262594 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [6] a) M. Kaupp, H. Stoll, H. Preuss, W. Kaim, T. Stahl, G. van Koten, E. Wissing, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5606; b) P. O'Brien, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, J. R. Walsh, A. C. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 1; c) E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 2349.
- [7] a) B. Walford, A. P. Leedham, C. A. Russell, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5668; b) M. B. Hursthouse, M. Motevalli, P. O'Brien, J. R. Walsh, A. C. Jones, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 139; c) H. Mimoun, J. Y. de Saint Laumer, L. Giannini, R. Scopelliti, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6158.
- [8] a) B. Rademacher, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 287; b) B. Rademacher, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1439.
- [9] Bei 0°C zerfällt **2** schnell unter Bildung von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Sb}_2(\text{SiMe}_3)_4$ und einem unlöslichen braunen Feststoff, der noch nicht identifiziert werden konnte.
- [10] O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1229.
- [11] [$[\text{Me}_2\text{AlSb}(\text{SiMe}_3)_2]_3$] reagiert mit drei Äquivalenten dmap und ZnCl_2 bei 0°C unter Braunfärbung und Bildung eines braunschwarzen, unlöslichen Feststoffes, der EDX-Studien zufolge Si, Cl (jeweils ca. 5–8 %), Sb und Zn enthält. Die Bildung von Me_3SiCl in der Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

- [1] a) P. Sharma, N. Rosas, S. Hernández, A. Cabrera, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1325; b) D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 929.
- [2] Diese sind leicht durch Dehydrosilylierung zugänglich; siehe z.B. „Group 13 Chemistry. I: Fundamental New Developments“: S. Schulz, *Struct. Bonding (Berlin)* **2002**, *103*, 117.
- [3] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2003**, *22*, 3471.
- [4] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5641.
- [5] Röntgenstrukturanalysen: Nonius-KappaCCD-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 123(2)$ K). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467) und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**). Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop und die H-Atome mit einem Reiter-