

Zinkorganische Phosphaniminato-Komplexe mit Heterocuban-Struktur[☆]Matthias Krieger^a, Robert O. Gould^b, Klaus Harms^a, Simon Parsons^b, and Kurt Dehnicke^{a*}Fachbereich Chemie der Universität Marburg^a,
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg, GermanyDepartment of Chemistry, The University of Edinburgh^b,
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ, United Kingdom

Received July 22, 1996

Key Words: Organo-zinc compounds / Phosphaneiminato complexes**Organo-Zinc Phosphaneiminato Complexes with Heterocubane Structure**

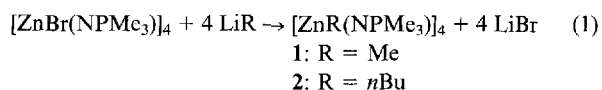
The organo-zinc heterocubanes $[\text{ZnR}(\text{NPMe}_3)]_4$ with $\text{R} = \text{CH}_3$ (**1**) and $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (**2**) were prepared by the reaction of $[\text{ZnBr}(\text{NPMe}_3)]_4$ with MeLi and $n\text{BuLi}$, respectively, in hexane solution. In a similar reaction of $n\text{BuLi}$ with $[\text{ZnI}(\text{NPMe}_3)]_4$ the phosphaneiminato complex $[\text{Zn}_4\text{I}(n\text{Bu})_4(\text{NPMe}_3)_3]$ (**3**) is formed. **1**–**3** were characterized by IR, NMR and MS spectro-

scopy, and by crystal-structure determinations. **1** and **2** possess heterocubane structures in which the zinc atoms are linked via $\mu_3\text{-N}$ bridges of the phosphaneiminato groups, and all bond angles in the Zn_4N_4 core are close to 90° . A distorted heterocubane structure is observed for **3** with one of the NPMe_3 moieties replaced by an iodine atom.

Die von den Metall(II)-halogeniden abgeleiteten Phosphaniminato-Komplexe $[\text{MX}(\text{NPR}_3)]_4$ mit $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ sowie mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ bilden nach Kristallstrukturuntersuchungen Heterocuban-Strukturen aus, die sehr stabil sind und in denen die N-Atome der NPR_3 -Gruppen und die Metallatome die Ecken nur wenig verzerrter Würfel besetzen^[1–3]. Die an die Metallatome gebundenen Halogenliganden sollten sich durch organische Reste ersetzen lassen. Am Beispiel der Synthese des sehr reaktionsfähigen Mangan-Komplexes $[\text{Mn}(n\text{Bu})(\text{NPEt}_3)]_4$ ^[4] haben wir dies unlängst zeigen können. Wir berichten hier über Methyl- und *n*-Butyl-Derivate entsprechend aufgebauter Zinkverbindungen. Zink- und cadmiumorganische Phosphaniminato-Komplexe erhielten Schmidbaur und Jonas durch Umsetzung von Metalldialkyliden MR_2 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) mit Phosphanimininen HNPR_3 ^[5]. Aus Molmassebestimmungen und vergleichenden Pulverdiagrammen schlossen die Autoren auf Heterocuban-Strukturen, was wir bestätigen können. Vom Zink sind darüber hinaus Heterocubane mit $\mu_3\text{-OR}$ - und $\mu_3\text{-SR}$ -Brückenliganden bekannt^[6].

Ergebnisse

Zur Synthese der organisch substituierten Phosphaniminato-Komplexe $[\text{ZnR}(\text{NPMe}_3)]_4$ mit $\text{R} = \text{Me}$ (**1**) und $n\text{Bu}$ (**2**) sind wir von dem Bromderivat $[\text{ZnBr}(\text{NPMe}_3)]_4$ ausgegangen, das sich in Anlehnung an die entsprechende Iodoverbindung^[3] durch Einwirkung von überschüssigem $\text{Me}_3\text{SiNPMe}_3$ ^[7] auf Zinkbromid in Gegenwart von Natriumfluorid bei 200°C herstellen läßt^[8]. Suspensionen des Bromids reagieren mit den äquivalenten Mengen Methyllithium in siedendem Hexan/Diethylether bzw. mit *n*-Butyllithium in siedendem *n*-Hexan gemäß Gl. (1) unter Substitution.



1 und **2** werden als farblose, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle erhalten. In den Massenspektren (70 eV) lassen sich als schwerste Fragmente die um jeweils eine Alkylgruppe ärmeren Ionen $[\text{Zn}_4\text{Me}_3(\text{NPMe}_3)_4]^+$ ($m/z = 667$) und $[\text{Zn}_4(n\text{Bu})_3(\text{NPMe}_3)_4]^+$ ($m/z = 793$) mit großen Intensitäten nachweisen. In den ^{31}P -NMR-Spektren zeigen die Komplexe in C_6D_6 -Lösung nur je ein Singulett bei $\delta = 13.87$ (**1**) und 13.55 (**2**). Sie liegen damit in dem Bereich, der auch für die mit den NPR_3 -Liganden isoelektronischen, nicht koordinierten Phosphanoxidmoleküle OPR_3 angegeben wird^[9]. Im Vergleich zu $[\text{ZnBr}(\text{NPMe}_3)]_4$ ($\delta = 29.35$ ^[8]) entspricht die Hochfeldverschiebung einer Verstärkung der Abschirmung des Phosphorkernes, was mit den stärker polaren Zn–N-Bindungen und den kurzen P–N-Bindungen (s.u.) korreliert.

In den IR-Spektren treten in Übereinstimmung mit der hohen Symmetrie der Heterocubane **1** und **2** (s.u.) jeweils nur eine $\nu(\text{PN})$ -, $\nu(\text{ZnC})$ - und $\nu(\text{ZnN})$ -Valenzschwingung für **1** bei $1106, 627$ und 482 cm^{-1} , für **2** bei $1111, 588$ und 485 cm^{-1} auf, die als dreifach entartete Schwingungen anzusehen sind. Die Lage der PN-Valenzschwingung ist mit Werten $\geq 1110 \text{ cm}^{-1}$ noch kürzerwellig als im Spektrum von $[\text{ZnBr}(\text{NPMe}_3)]_4$ (1081 cm^{-1} ^[8]), was mit den sehr kurzen P–N-Bindungslängen von etwa 155 pm korreliert (s.u.), die damit am unteren Ende des für P=N-Doppelbindungen angesehenen Bereichs von $155\text{--}164 \text{ pm}$ ^[10] liegen. Dagegen finden wir $\nu(\text{ZnN})$ etwas längerwellig als im Bromderivat (498 cm^{-1} ^[8]), was für etwas stärker polare Zn–N-Bindungen in **1** und **2** spricht. Die Zn–C-Valenzschwingungen in den IR-Spektren von **1** und **2** sind im Vergleich zu Methylzink-halogeniden und Methylzink-alkoxiden, die im Bereich von $530\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$ liegen^[11], deutlich kürzerwellig, was gut zu den recht kurzen Zn–C-Bindungslängen in **1** und **2** paßt (s.u.). Ähnliche Frequenzlagen für die Zn–C-Valenzschwingungen wie in **1** und **2** werden auch für $[\text{ZnEt}(\text{NPh}_2)]_2$ ^[12]

mit 620 und 518 cm^{-1} sowie für $[\text{ZnMe}_2(\text{TMEDA})]^{[13]}$ mit 565 cm^{-1} angegeben.

Überraschend verläuft die Alkylierungsreaktion mit *n*-Butyllithium bei Verwendung des Iododerivates $[\text{ZnI}(\text{NPMe}_3)_4]^{[3]}$, bei der wir nach der für Gl. (1) beschriebenen Prozedur den Komplex $[\text{Zn}_4\text{I}(\text{nBu})_4(\text{NPMe}_3)_3]^{[3]}$ (3), wenn auch nur mit geringer Ausbeute, als farblose, oxidations- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle isolieren konnten. Im Massenspektrum von 3 (70 eV) läßt sich als schwerstes Fragment $[\text{Zn}_4(\text{nBu})_2(\text{NPMe}_3)_3]^+$ ($m/z = 646$) ermitteln.

Entsprechend der gegenüber den symmetrischen Heterocubanen 1 und 2 reduzierten Symmetrie von 3 ist das IR-

Spektrum bandenreicher. Zwar beobachten wir nur eine sehr starke, allerdings konturierte Bande für $\nu(\text{PN})$ bei 1070 cm^{-1} , jedoch zwei $\text{Zn}-\text{N}$ -Valenzschwingungen bei 526 und 480 cm^{-1} sowie zwei $\text{Zn}-\text{C}$ -Valenzschwingungen bei 597 und 581 cm^{-1} , deren Frequenzlagen vergleichbar mit den Spektren von 1 und 2 sind.

Kristallstrukturanalysen

Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen^[14]. Die Molekülstrukturen von 1 und 2 sind in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegeben.

Beide Verbindungen haben Heterocuban-Strukturen, in denen die Zink- und die Stickstoffatome der Phosphanimino-Gruppen an den Ecken nahezu idealer Würfel angeordnet sind. Die $\text{Zn}-\text{N}-\text{Zn}$ -Bindungswinkel in 2 betragen im Mittel 90.8° , die $\text{N}-\text{Zn}-\text{N}$ -Winkel entsprechend 89.2° . Im Methylderivat 1 weichen diese Winkel mit 1.55° und -1.28° etwas stärker von der idealen Würfelstruktur ab. Auch die Bindungslängen unterscheiden sich in 1 und 2 nur innerhalb der Standardabweichungen voneinander, so daß der Wechsel von der Methyl- zur *n*-Butyl-Verbindung nur marginale Änderungen bewirkt. Die $\text{Zn}-\text{C}$ -Abstände sind mit den Mittelwerten von 199.8 pm in 1 und 198.6 pm in 2 deutlich kürzer als die Summe der tetraedrischen Kovalenzradien von 208 pm^[15]. Sie sind aber etwas länger, vergleicht man sie mit dem $\text{Zn}-\text{C}$ -Abstand in $[\text{ZnMe}(\text{OMe})_4]$ [195(3) pm^[6c]], worin die Zinkatome ebenfalls Koordinationszahl (KZ) vier haben. Der Einfluß der Koordinationszahl scheint auf die $\text{Zn}-\text{C}$ -Bindungslänge von Alkylzink-Verbindungen allerdings nur geringen Einfluß zu haben, wie die Abstände in ZnMe_2 mit KZ = 2

Abb. 1. Ansicht der Struktur von 1 mit der Atomnummerierung (ohne H-Atome); gemittelte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: $\text{Zn}-\text{N}$ 208.8(2), $\text{Zn}-\text{C}$ 199.8(3), $\text{P}-\text{N}$ 155.6(3), $\text{P}-\text{C}$ 178.9(4), $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ 297.2(1); $\text{N}-\text{Zn}-\text{N}$ 89.36(9), $\text{Zn}-\text{N}-\text{Zn}$ 90.61(11), $\text{C}-\text{Zn}-\text{N}$ 125.67(13), $\text{Zn}-\text{N}-\text{P}$ 124.83 (12), $\text{N}-\text{P}-\text{C}$ 114.3(2)

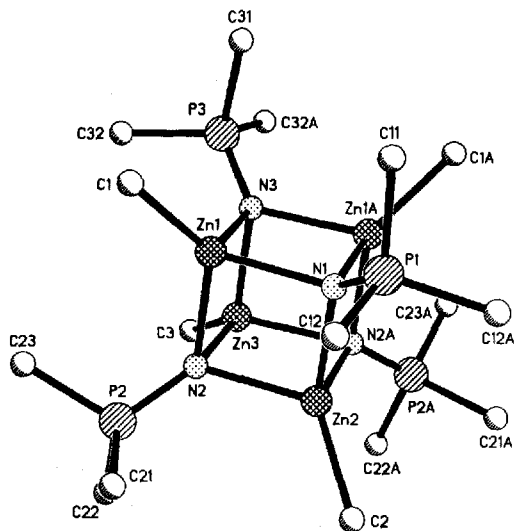


Abb. 2. Ansicht der Struktur von 2 mit der Atomnummerierung (ohne H-Atome); gemittelte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: $\text{Zn}-\text{N}$ 208.8(5), $\text{Zn}-\text{C}$ 198.6(8), $\text{P}-\text{N}$ 155.3(6), $\text{P}-\text{C}$ 181.2(9), $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ 297.0(1); $\text{N}-\text{Zn}-\text{N}$ 89.3(2), $\text{Zn}-\text{N}-\text{Zn}$ 90.8(2), $\text{C}-\text{Zn}-\text{N}$ 125.8(3), $\text{Zn}-\text{N}-\text{P}$ 124.7(3), $\text{N}-\text{P}-\text{C}$ 113.9(4)

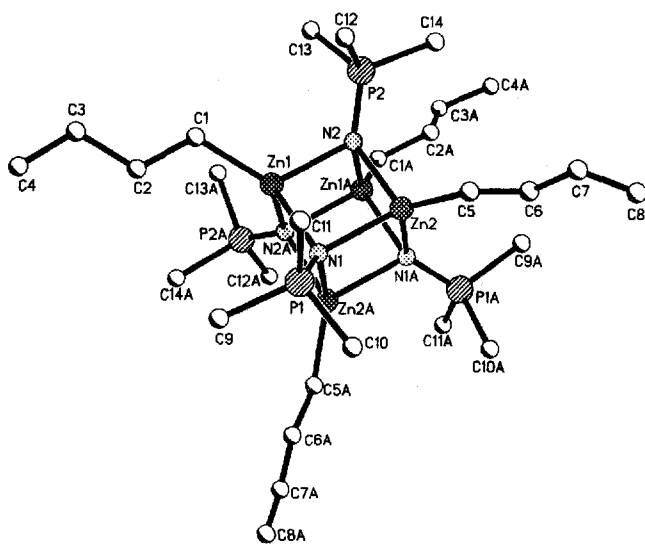
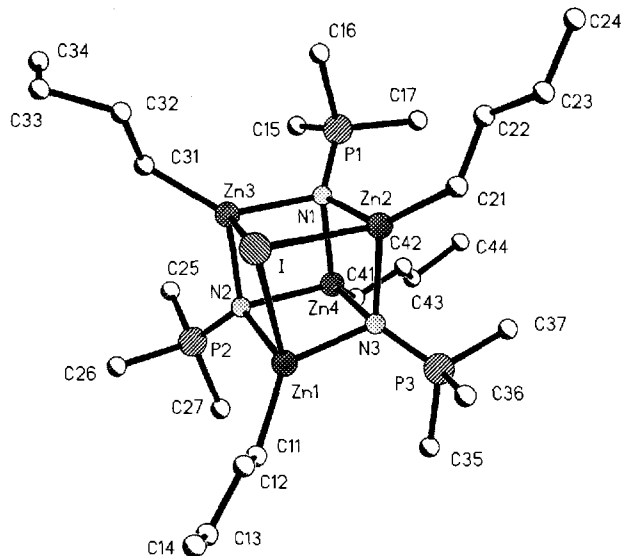


Abb. 3. Ansicht der Struktur von 3 mit der Atomnummerierung; ausgewählte bzw. gemittelte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: $\text{Zn1}-\text{I}$ 298.6(3), $\text{Zn2}-\text{I}$ 297.1(3), $\text{Zn3}-\text{I}$ 293.9(3), $\text{Zn4}-\text{N}$ 212(2), $\text{Zn1}-\text{N}$ 205(2), $\text{Zn2}-\text{N}$ 203(2), $\text{Zn3}-\text{N}$ 202(2), $\text{Zn}-\text{C}$ 200(2), $\text{P}-\text{N}$ 158(2), $\text{P}-\text{C}$ 178(2), $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ 293.3(3), $\text{Zn1,2,3}\cdots\text{Zn3,2,1}$ 326.7(3); $\text{N}-\text{Zn4}-\text{N}$ 86.5(6), $\text{N}-\text{Zn}-\text{N}$ 91.2(6), $\text{Zn1}-\text{N3}-\text{Zn2}$ 106.7(8), $\text{Zn1}-\text{N2}-\text{Zn3}$ 107.3(6), $\text{Zn2}-\text{N1}-\text{Zn3}$ 108.0(7), übrige $\text{Zn}-\text{N}-\text{Zn}$ 90.7(6), $\text{Zn}-\text{I}-\text{Zn}$ 66.91(7)



[193.0(2) pm^[16] und [ZnMe(NPh₂)₂] [195(2) pm^[17]] mit KZ = 3 zeigen. Die in **1** und **2** vorliegenden Zn–C-Abstände sind eher denen in ZnMe₂-Addukten mit N-Donormolekülen vergleichbar, die im Bereich von 197.5–200.0 pm liegen^[13,18,19]. Demgegenüber sind die Zn–N-Bindungen in **1** und **2** mit 208.8(5) pm etwas länger als in Amido-Komplexen des Zinks wie [ZnMe(NPh₂)₂] [207.2(9) pm^[17]] und [HZnN(Me)C₂H₄NMe₂]₂ [206(1) pm^[20]], sie sind aber mit den Zn–O-Bindungslängen in dem Heterocuban [ZnMe(OMe)]₄^[6c] mit 207.8(17) pm vergleichbar. Sehr viel kürzer sind die Zn–N-Abstände mit 182.4(14) pm in Zn[N(SiMe₃)₂]₂^[21], die als kovalent angesehen werden. Die relativ langen Zn–N-Bindungen in **1** und **2** entsprechen andererseits gut den sehr kurzen P–N-Bindungen von etwa 155 pm, die Doppelbindungen entsprechen^[10]. Da die N-Atome in den Heterocubanstrukturen annähernd sp³-hybridisiert sind, lassen sich die kurzen P–N-Bindungen als polare Bindungsverstärkungen von σ-Bindungen verstehen.

Die Molekülstruktur von **3** ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Der verfügbare Datensatz ließ nur eine isotrope Behandlung der C-Atome zu. Durch den Ersatz einer Phosphaninamino-Gruppe durch ein Iodatome kommt es zu einer

starken Verzerrung der idealen Heterocubanstruktur, die sich vor allem anhand der Aufweitung dreier Zn–N–Zn-Bindungswinkel auf 107–108° und der kleinen Zn–I–Zn-Winkel von 66.8–67.1° zeigt. Auch die Zn–N-Bindungen reagieren auf die Deformation des Würfelgerüsts mit unterschiedlich langen Abständen, wobei die Zn4–N-Abstände (Zn4 ist nicht mit dem Iodatome verbunden) auf 212 pm gedehnt, alle übrigen auf 202–205 pm verkürzt werden. Die Zn–C-Abstände bleiben praktisch unverändert. Als Folge der μ₃-Brückenfunktion des Iodatoms sind die Zn–I-Bindungen im Mittel mit 297 pm sehr lang. Sie passen aber gut in die Reihe Zn–I_{terminal} mit 256 pm und Zn(μ-I)Zn mit 268 pm, wie sie in der Struktur von [ZnI₂(Me₃SiNPEt₃)₂]^[8] vorliegen. Ähnliche Zn–I-Abstände werden auch von anderen Autoren für Zn–I_{terminal} und Zn(μ-I)Zn angegeben^[22–26].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung. Frau Gertraud Geiseler danken wir für technische Hilfe bei der Erfassung der Röntgendaten.

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zu den Strukturösungen (Meßgerät: Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4. – Strahlung: Mo-K_α, Graphit-Monochromator. – Strukturaufklärung: Direkte Methoden. – Verfeinerung: Vollmatrix-Verfeinerung an F². – Bemerkungen: H-Atomlagen in berechneten Positionen)

	[Zn(CH ₃)(NPM ₂) ₄] (1)	[Zn(n-C ₄ H ₉)(NPM ₂) ₄] (2)	[Zn4I(n-C ₄ H ₉) ₄ (NPM ₂) ₃] (3)
Summenformel	C ₁₆ H ₄₈ N ₄ P ₄ Zn ₄	C ₂₈ H ₇₂ N ₄ P ₄ Zn ₄	C ₂₅ H ₆₃ IN ₃ P ₃ Zn ₄
Gitterkonstanten	a = 1185.6(1) b = 1635.8(1) c = 1655.2(2) pm	a = 1112.9(1) b = 1913.3(2) c = 1041.0(1) pm	a = 1240.0(12) b = 1781(2) c = 1872.3(13) pm β = 106.02(4)°
Anzahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 2	Z = 4
Zellvolumen [Å ³]	3210.1(4)	2216.6(4)	3974(6)
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.411	1.274	1.483
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, Pnma	orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2	monoklin, P2 ₁ /c
Meßtemperatur [°C]	-80	-60	-123
Anzahl der Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	25	25	54
Meßbereich, Abtastungsmodus	Θ = 2.5–26.3°, ω-Scan	Θ = 2.5–22.6°, ω-Scan	Θ = 2.5–22.6°, ω-Scan
Anzahl gemessene Reflexe	3372	4784	5809
Anzahl symmetrieunabhängige Reflexe	3372 [R _{int} = 0.000]	4222 [R _{int} = 0.030]	4526 [R _{int} = 0.323]
Anzahl beobachtete Reflexe mit I > 2σ(I)	2667	2753	2194
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur, semiempirische Absorptionskorrektur, μ(Mo-K _α) = 31.62 cm ⁻¹	Lorentz- und Polarisationskorrektur, semiempirische Absorptionskorrektur, μ(Mo-K _α) = 23.03 cm ⁻¹	Lorentz- und Polarisationskorrektur, semiempirische Absorptionskorrektur, μ(Mo-K _α) = 33.57 cm ⁻¹
Anzahl der Parameter	153	190	209
Verwendete Rechenprogramme	SHELXTL-Plus ^[27] , SHELXL-93 ^[28]	SHELXS-96 ^[28] , SHELXL-92 ^[28]	SHELXS-96 ^[28] , SHELXL-93 ^[28] , SHELXTL-Plus ^[27]
Atomformfaktoren, Δf', Δf''	International Tables, Vol. C	International Tables, Vol. C	International Tables, Vol. C
R = Σ F _o - F _c /Σ F _o	0.031	0.054	0.078
wR ₂ (alle Daten)	0.0729	0.1285	0.2006

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff und wurden unter trockenem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und vor Gebrauch stets frisch destilliert. $[\text{ZnBr}(\text{NPMMe}_3)_4]$ erhielten wir in Anlehnung an die beschriebene Synthese von $[\text{ZnI}(\text{NPMMe}_3)_4]$ ^[3] durch Reaktion von ZnBr_2 mit überschüssigem $\text{Me}_3\text{SiNPMMe}_3$ bei 200 °C in Gegenwart von Natriumfluorid^[8]. Für die IR-Spektren stand das Bruker-Gerät IFS-88 zur Verfügung; CsI- und Polyethylen-Scheiben, Nujol-Verreibungen. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mittels des Bruker-Gerätes AC 300 registriert; chemische Verschiebungen δ relativ zu TMS. Die ³¹P-NMR-Spektren erhielten wir mittels des Bruker-Gerätes AM 400; alle Spektren sind ¹H- und ¹³C-entkoppelt; chemische Verschiebungen δ relativ zu externer 85proz. Phosphorsäure.

$[\text{ZnMe}(\text{NPMMe}_3)_4]$ (**1**): Zu einer Suspension von 1.09 g (1.16 mmol) $[\text{ZnBr}(\text{NPMMe}_3)_4]$ in 30 ml *n*-Hexan tropft man bei 20 °C langsam unter Rühren 2.92 ml (4.67 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether und erhitzt anschließend 1 h unter Rückfluß. Man läßt abkühlen, filtriert von ausgeschiedenem LiBr, wäscht dieses mit 2 × 5 ml *n*-Hexan aus und engt das Filtrat i. Vak. zur Trockne ein; 0.74 g (**1**) (93%). Zur Herstellung von Einkristallen kühlt man eine gesättigte Lösung auf 4 °C ab und stellt den Ansatz 2 d ruhig. – IR: $\tilde{\nu} = 1297 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1283 (s), 1106 (vs), 931 (s), 850 (s), 723 (s), 627 (s), 472 (vs). – ¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -0.57$ (s, ZnCH_3), 1.07 [d, $J = 12.2$ Hz, $\text{NP}(\text{CH}_3)_3$]. – ¹³C-NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -11.23$ (s, ZnCH_3), 19.57 [d, $J = 63.2$ Hz, $\text{NP}(\text{CH}_3)_3$]. – ³¹P-NMR (162 MHz, C_6D_6 , 24 °C): $\delta = 13.87$ (s). – $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_4\text{Zn}_4$ (682.04): ber. C 28.18, H 7.09, N 8.21; gef. C 27.76, H 6.74, N 7.93.

$[\text{Zn}(\text{nBu})(\text{NPMMe}_3)_4]$ (**2**): Man arbeitet wie für **1** beschrieben und verwendet folgende Mengen: 1.26 g (1.34 mmol) $[\text{ZnBr}(\text{NPMMe}_3)_4]$, 40 ml *n*-Hexan, 3.41 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan. Filtration durch silanisierendes Kieselgel. Ausbeute 1.07 g (94%). Einkristalle wie bei **1** beschrieben. – IR: $\tilde{\nu} = 1296 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1283 (m), 1111 (vs), 932 (s), 852 (m), 723 (m), 588 (w), 485 (s). – ¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0.24$ (m), 1.15 [d, $J = 12.2$ Hz, $\text{NP}(\text{CH}_3)_3$], 1.16 (m), 1.67 (tq, $J = 7.1$ Hz), 1.80 (m). – ¹³C-NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 12.51$ (s), 14.30 (s), 20.11 [d, $J = 63.4$ Hz, $\text{NP}(\text{CH}_3)_3$], 31.57 (s), 34.74 (s). – ³¹P-NMR (162 MHz, C_6D_6 , 24 °C): $\delta = 13.55$ (s, breitbandentkoppelt). – $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{P}_4\text{Zn}_4$ (850.32): ber. C 39.55, H 8.53, N 6.59; gef. C 38.73, H 7.96, N 6.49.

$[\text{Zn}_4(\text{nBu})_4\text{I}(\text{NPMMe}_3)_3]$ (**3**): In Anlehnung an die Vorschrift zur Herstellung von $[\text{ZnI}(\text{NPMMe}_3)_4]$ ^[3] werden 3.15 g (9.87 mmol) ZnI_2 mit 0.83 g (19.8 mmol) NaF und 3.1 ml (17.3 mmol) $\text{Me}_3\text{SiNPMMe}_3$ vermischt und 2 h bei 180 °C erhitzt, wobei dem entstehenden FSiMe_3 mit Hilfe eines Gasauslaßventils Gelegenheit zum Entweichen gegeben wird. Anschließend kondensiert man überschüssiges $\text{Me}_3\text{SiNPMMe}_3$ i. Vak. ab. Man extrahiert mit 10 ml CH_2Cl_2 , engt auf 5 ml ein und stellt den Ansatz 3 d bei 4 °C ruhig. 2.7 g Kristallmasse wird filtriert, mit 2 ml Acetonitril gewaschen, i. Vak. getrocknet, in 15 ml *n*-Hexan suspendiert und unter Rühren mit 5.4 ml (9.72 mmol) einer 1.8 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß, filtriert und stellt die Lösung bei 4 °C ruhig. Man isoliert 0.7 g (8%) farblose, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle, die sich an der Luft rasch gelb färben. – IR: $\tilde{\nu} = 1303 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1288 (s), 1070 (vs, br.), 936 (s), 858 (m), 802 (m), 734 (m), 597 (w), 581 (w), 526 (m), 480 (m), 199 (m). – $\text{C}_{25}\text{H}_{63}\text{I}_3\text{N}_3\text{P}_3\text{Zn}_4$ (887.07): ber. C 33.85, H 7.16, N 4.74; gef. C 30.94, H 6.98, N 3.76; die relativ großen Fehler-

grenzen der analytischen Befunde sind durch Kontamination mit Begleitprodukten bedingt.

- * Herrn Prof. Dr. Armin Berndt zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [1] H.-J. Mai, R. Meyer zu Köcker, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1349–1350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1235–1236.
- [2] H.-J. Mai, H.-C. Kang, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1963–1968.
- [3] S. Abram, U. Abram, R. Meyer zu Köcker, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 867–872.
- [4] H.-J. Mai, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1996**, *51*, 433–436.
- [5] H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1271–1285.
- [6] [6a] M. L. Ziegler, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 931–932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 905–906. – [6b] M. Ishimori, T. Hagiwara, T. Tsuruta, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1165–1166. – [6c] H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr., Cryst. Chem.* **1980**, *B36*, 2046–2050. – [6d] J. M. Burlitch, S. E. Hayes, G. E. Whitwell II, *Organometallics* **1982**, *1*, 1074–1083. – [6e] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3379–3385. – [6f] W. A. Herrmann, S. Bogdanovic, J. Behm, M. Denk, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, C33–C38. – [6g] A.-K. Duhme, H. Strasdeit, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, *49*, 119–127.
- [7] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1000–1015.
- [8] M. Krieger, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1996**.
- [9] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 3 (³¹P-NMR-Spektroskopie), G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York, **1993**.
- [10] L. G. Hoard, R. A. Jacobson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1203–1207; A. F. Cameron, N. S. Hair, D. G. Norris, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr., Cryst. Chem.* **1974**, *B30*, 221–225; G. W. Adamson, J. C. Bart, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1452–1456; P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim, **1987**.
- [11] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York, **1986**.
- [12] L. M. Engelhard, G. E. Jacobsen, W. C. Patelinghug, B. W. Skelton, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2859–2868.
- [13] P. O'Brien, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, J. R. Walsh, A. C. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 1–8.
- [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405595 (**1**), -405594 (**2**) und -405596 (**3**) angefordert werden.
- [15] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, **1960**.
- [16] R. E. Rundle, D. H. Olson, G. D. Stucky, G. R. Engebretson, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, A71; A. Almenningen, T. U. Helgaker, A. Haaland, S. Samdal, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1982**, *A36*, 159–166.
- [17] N. A. Bell, H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, *C39*, 1182–1185.
- [18] J. Dekker, J. Boersma, L. Fernholt, A. Haaland, A. L. Spek, *Organometallics* **1987**, *6*, 1202–1206.
- [19] M. B. Hursthouse, M. Motevalli, P. O'Brien, J. R. Walsh, A. C. Jones, *Organometallics* **1991**, *10*, 3196–3200.
- [20] N. A. Bell, P. T. Moseley, H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr., Cryst. Chem.* **1980**, *B36*, 2950–2954.
- [21] A. Haaland, K. Hedberg, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1972–1975.
- [22] P. Richard, A. Boulanger, J.-F. Guedon, W. J. Kasowski, C. Bordenaleau, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr., Cryst. Chem.* **1977**, *B33*, 1310–1316.
- [23] A. A. Freer, G. McDermott, J. Melville, D. J. Robins, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *C49*, 2115–2117.
- [24] E. Libertini, K. Yoon, G. Parkin, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2539–2542.
- [25] M. L. Werk, G. Chapuis, F. J. Zúñiga, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1990**, *B46*, 187–192.

- ^[26] N. Bricklebank, S. Godfrey, C. A. McAuliffe, A. G. Mackie, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 944–945.
- ^[27] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1990**.
- ^[28] G. M. Sheldrick, *SHELXL-92, -93, SHELXS-96*, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen **1992, 1993, 1996**.

[96149]