

JOM 23014

Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink und sein 2,2'-Bipyridyl-Addukt – spektroskopische Charakterisierung und Struktur

Matthias Westerhausen und Bernd Rademacher

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Mai 1992)

Abstract

The α -CHSi₂ group of bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zinc, prepared by the metathesis reaction of the corresponding lithium alkane and zinc(II) chloride, shows a remarkable low field shift of 13 ppm in the ¹³C-NMR spectrum. The small ¹J(¹³C-¹H) and ¹J(¹³C-²⁹Si) coupling constants with values of 105 and 40 Hz can be attributed to the flattening of the coordination sphere of this carbon atom, bonded to the metal center. The X-ray structure reveals with Zn-C-Si- and Si-C-Si-angles of 110° and 117°, respectively, the planarisation of the α -C-atom. The molecules of this compound, which crystallize from n-pentane in the monoclinic space group *P*2₁/*n* with *a* = 663,9(1), *b* = 1350,8(2), *c* = 1624,5(2) pm, β = 98,22(1)° and *Z* = 2, show a crystallographically enforced linear CZnC-moiety with Zn-C bond lengths of nearly 194 pm. The complexation of 2,2'-bipyridine to this compound leads to a strong high field shift of the α -carbon atom of approximately 8 ppm.

Zusammenfassung

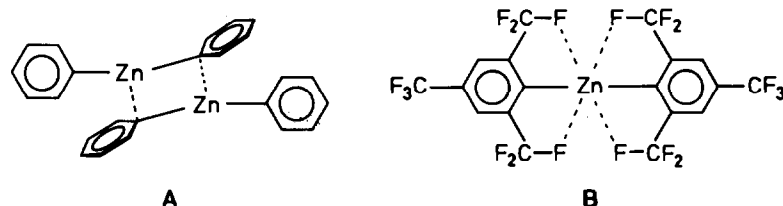
Die α -CHSi₂-Gruppe von Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink, das durch die Metathesereaktion aus dem entsprechenden Lithium-alkanid und Zink(II)-chlorid zugänglich ist, weist im ¹³C-NMR-Spektrum eine bemerkenswerte Tieffeldverschiebung von 13 ppm auf. Die kleinen ¹J(¹³C-¹H)- und ¹J(¹³C-²⁹Si)-Kopplungskonstanten mit Werten von 105 und 40 Hz können mit der Einebnung der Koordinationssphäre des an das Zink gebundenen Kohlenstoffatoms erklärt werden. Die Kristallstruktur bestätigt mit Zn-C-Si- und Si-C-Si-Bindungswinkeln von 110° bzw. 117° die Planarisierung des α -C-Atoms. Die Moleküle dieser Verbindung, die aus n-Pentan in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit *a* = 663,9(1), *b* = 1350,8(2), *c* = 1624,5(2) pm, β = 98,22(1)° und *Z* = 2 kristallisieren, weisen aufgrund der kristallographischen Punktsymmetrie ein streng lineares CZnC-Fragment mit Zn-C-Bindungslängen von fast 194 pm auf. Die Koordination von 2,2'-Bipyridin an diese Verbindung führt zu einer starken Hochfeldverschiebung des an das Zinkatom gebundenen α -Kohlenstoffatoms um etwa 8 ppm.

1. Einleitung

Diorganylzink-Verbindungen finden aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit vielseitige Verwendung in der organischen, metallorganischen und anorganischen Chemie vor allem als milde Alkylierungsmittel [1], bei der stereoselektiven und -spezifischen Addition an Imine und Ketone [2] sowie als Edukt für die Zinkatdarstellung [3]. Entsprechend ihrer präparativen Bedeutung handelt es sich bei diesen Derivaten um eine

gut untersuchte Substanzklasse, bei der allerdings nur wenige, zumeist sterisch abgeschirmte Vertreter kristallstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Das Diphenylzink **A** kristallisiert unter Ausbildung von Dimeren [4], während beim Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]zink **B** [5] intramolekulare Fluor-Zink-Kontakte die niedrige Koordination im Festkörper stabilisieren (Schema 1). Die Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten im entsprechenden Dialkylzink andererseits schirmen die C-Zn-C-Einheit sterisch so wirkungsvoll ab [6], daß die Zink-Kohlenstoff-Bindung in siedendem Tetrachlorkohlenstoff nicht mit Brom reagieren kann [7].

Correspondence to: Dr. M. Westerhausen.

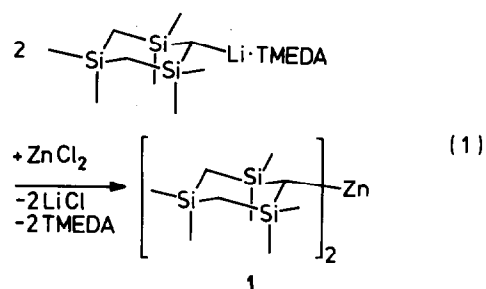


Schema 1. Darstellung des dimeren Diphenylzinks A und des Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]zinks B.

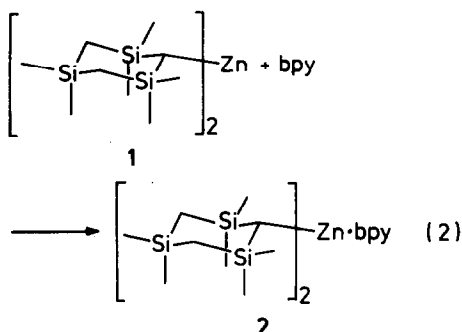
2. Ergebnisse

2.1. Synthese

Durch die Verwendung des 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl-Liganden gelingt nun die Synthese eines destillierbaren Dialkylzinks durch die Metathesereaktion des entsprechenden Lithium-alkanids · TMEDA, (Abkürzungen: 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA), 2,2'-Bipyridin bzw. 2,2'-Bipyridyl (bpy).) [8] mit trockenem Zink(II)-chlorid (Gl. (1)). Während das Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink



durch seine Reaktionsträgheit auffällt, handelt es sich bei dem Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (1) um eine selbstentzündliche, sehr reaktive Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 53 °C. Derivat 1 reagiert mit 2,2'-Bipyridin in n-Pentan entsprechend Gl. (2) zum dunkelroten 2,2'-Bipyridyl-bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink



(2). Beide Verbindungen liegen nach kryoskopisch in Benzol bestimmten Molmassen monomer vor, die Massenspektren unterscheiden sich nur geringfügig. In der Gasphase konnte kein Molekülfragment nachgewiesen werden, in dem das 2,2'-Bipyridin noch an das

Zinkatom koordiniert ist, während Rice und Mitarbeiter [9] bei der massenspektrometrischen Untersuchung von 2,2'-Bipyridyl-dimethylcadmium das $[\text{MeCd} \cdot \text{bpy}]^+$ -Kation gefunden haben.

2.2. NMR-Spektroskopie

Tabelle 1 gibt die NMR-Parameter von Verbindung 1 sowie des 2,2'-Bipyridin-Komplexes 2 an, wobei die Numerierung der Atome der verwendeten Nomenklatur entspricht und aus Schema 2 zu ersehen ist. Die Veränderung der Koordinationszahl zwei am Zinkatom im Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (1) auf vier in dem entsprechenden 2,2'-Bipyridin-Addukt 2 zeigt naturgemäß die größte Auswirkung auf das an das Metallatom gebundene α -CHSi₂-Fragment; im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man eine chemische Verschiebung für diese Methingruppe von -0,63 ppm in Verbindung 1, während die Koordination des elektronenreichen Chelatliganden an das Metallzentrum zu einer Hochfeldverschiebung um 0,26 ppm führt. Die Unterschiede in den δ -Werten der α -¹³C-Atome C1 fallen mit der gleichen Tendenz wesentlich größer aus. Die Hochfeldverschiebung dieses Kohlenstoffatoms im 2,2'-Bipyridyl-bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (2) im Vergleich zum unkomplexierten Dialkylzink 1 beträgt hier etwa 8 ppm.

Einhergehend mit dieser Tieffeldverschiebung von 13,14 ppm im Dialkylzink 1 beobachtet man auffallend kleine ¹J(¹³C-²⁹Si)- und ¹J(¹³C-¹H)-Kopplungskonstanten von 40,1 bzw. 105,2 Hz. Auch die Methylengruppen von C3 und C5 weisen kleine Kopplungskonstanten auf, wobei im 2,2'-Bipyridyl-Addukt 2 sogar zwei sich unterscheidende ¹J(¹³C-²⁹Si)-Werte von 40,7 und 44,5 Hz zu den zwei benachbarten Siliciumatomen gemessen werden.

Der Einfluß der Trimethylsilyl-Substitution auf die ¹J(¹³C-¹H)-Kopplungskonstante der Methylen- und Methingruppen in den Stammverbindungen Bis- und Tris(trimethylsilyl)methan führt zu den auffallend kleinen Werten von 109,2 bzw. 100,0 Hz; Servis *et al.* [11] begründen die Verkleinerung dieser Kopplungskonstanten mit einer Einebnung der Koordinations-sphäre aufgrund sterischer intramolekularer Abstoßung

TABELLE 1. NMR-Parameter des Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]-zinks (1) und seines 2,2'-Bipyridin-Adduktes 2 (C₆D₆, 30°C)^a

	ZnR ₂ 1			ZnR ₂ · bpy 2		
	δ	¹ J(C-Si)	¹ J(C-H)	δ	¹ J(C-Si)	¹ J(C-H)
¹ H						
ZnR ₂ C1-H	-0,63			-0,89		
C3,5-H	-0,30			-0,22		
Si4-Me	0,14/0,16			0,00/0,19		
Si2,6-Me	0,19/0,26			0,18/0,22		
bpy C3-H				8,66		
C4-H				6,99		
C5-H				6,57		
C6-H				7,53		
¹³ C						
ZnR ₂ C1	13,14	40,1	105,2	4,99	42,5	109
C3,5	5,00	43,6	109,8	6,46	40,7/44,5	112,9
Si4-Me	3,16	50,2	118,4	3,31	49,2	117
	3,39	51,1	121,8	3,89	49,8	117
Si2,6-Me	6,11	50,3	117,9	5,52	49,0	117
	6,75	49,6	117,1	6,93	49,3	117
bpy ^b C1				152,88		
C3				121,45		169,3
C4				138,29		164,0
C5				124,79		165,4
C6				149,98		184,2
²⁹ Si{ ¹ H}						
Si4	0,00			-0,24		
Si2,6	-1,69			-0,92		

^a Chemische Verschiebung (ppm); Kopplungskonstanten (Hz); 2,2'-Bipyridyl (bpy); die Numerierung der Atome ist Schema 2 zu entnehmen.

^b Zum Vergleich die Werte für freies 2,2'-Bipyridin: C1 156,4; C3 121,4; C4 137,2; C5 124,0 und C6 149,4 ppm [10].

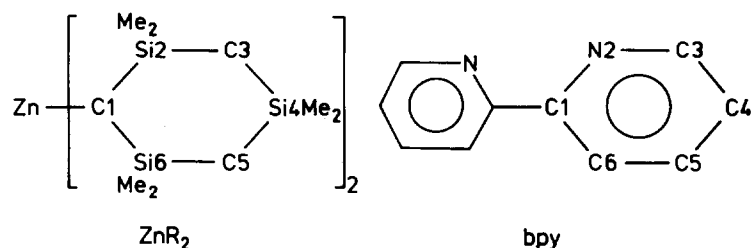
der Trimethylsilylreste und mit einer sich daraus ergebenden Annäherung an eine sp²-Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms. Elektropositive Liganden wie Silicium und andere Metalle verstärken diesen Effekt, so daß auch in den sterisch unbelasteten Verbindungen wie Lithiummethanid [12] und Methylmagnesiumbromid [13] mit 98 bzw. 108 Hz ungewöhnlich kleine ¹J(¹³C-¹H)-Werte beobachtet werden. In Übereinstimmung mit diesem Konzept findet man für Derivat 2 eine um 4 Hz größere Kopplungskonstante als im Dialkylzink 1.

Obwohl im ¹H-NMR-Spektrum die beiden Methylprotonen an C3 und C5 als Singulett auftreten,

findet man beim ¹³C{¹H}-NMR-Experiment zwei chemisch nicht äquivalente, axial und äquatorial an Silicium gebundene Methylgruppen, eine Ringinversion kann NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Der 2,2'-Bipyridyl-Ligand von Derivat 2 weist δ(¹³C)-Werte auf, wie sie ähnlich auch im freien 2,2'-Bipyridin beobachtet werden [10]; nur das Signal des tertiären Kohlenstoffatoms C1 ist um etwa 4 ppm zu höherem Feld verschoben.

Durch die Bindung zum carbanionischen Kohlenstoffatom sind die Siliciumatome Si2 und Si6 im Vergleich zum Atom Si4 zu hohem Feld verschoben, die



Schema 2. Numerierungsschema in den Fragmenten ZnR₂ (links) sowie 2,2'-Bipyridin (bpy; rechts).

beobachteten Verschiebungsdifferenzen sind jedoch überraschend gering (Tabelle 1).

2.3. IR-Spektroskopie

In Tabelle 2 sind die schwingungsspektroskopisch zu beobachtenden Banden von Verbindungen **1** und **2** sowie zum Vergleich diejenigen von 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,3,5-trisila-cyclo-hexan [14] aufgelistet. In dem an einer Nujolverreibung zwischen CsBr-Scheiben aufgenommenen IR-Spektrum vom zentrosymmetrischen Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (**1**) läßt sich unterhalb von 565 cm^{-1} keine

Bande mehr erkennen und folglich die asymmetrische Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{ZnC})$ nicht zuordnen. Im Raman-Spektrum hingegen beobachtet man eine sehr intensive Bande bei 489 cm^{-1} , die von der symmetrischen Zn-C-Streckschwingung herrührt. Die der Schwingung $\nu_{\text{s}}(\text{ZnC})$ zugeschriebene Wellenzahl entspricht vom Wert her derjenigen des Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinks [6]. Im 2,2'-Bipyridyl-bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (**2**) mit einem gewinkelten CZnC-Fragment ordnen wir die Banden bei 465 und 422 cm^{-1} der asymmetrischen bzw. symmetrischen Zn-C-Streckschwingung zu. Die

TABELLE 2. IR- und Raman-Daten von Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (**1**) sowie seinem 2,2'-Bipyridin-Addukt **2**. Zum Vergleich sind die Wellenzahlen des 1,1,3,3,5,5-hexamethyl-1,3,5-trisila-cyclo-hexans $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_3$ [14] angegeben ^a

ZnR ₂ 1		ZnR ₂ · bpy 2	$(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_3$	Versuch einer Zuordnung ^b	
IR	Raman	IR	IR		
		1595 s	}	bpy $\nu(\text{CC})$	
		1572 m			
		1562 w			
		1310 m			
		1238 vs			
1250 s	1241 m	1168 w	1250 vs	bpy ip	
		1150 m	}		
		1112 w			bpy ip
1040 s	1042 m	1050 w	1045 vs	$\delta(\text{CH}, \text{CH}_2), \omega(\text{SiCH}_2\text{Si})$	
1025 s	1027 w	1022 vs	}		
1005 sh		1000 vs			
		970 m			bpy Ringpulsation
955 w		942 s	955 w	$\rho(\text{CH}_3)$	
895 m		890 sh	}		
850 vs	877 s	872 sh			850 vs
825 vs	836 w	830 vs	}		
820 sh	821 w				815 vs
795 s	784 m	770 m	785 w		
	761 w	762 sh	}	bpy op(CH)	
		752 vs			
737 m	741 w	730 s			738 s
730 sh	726 w	717 sh	}	$\rho(\text{CH}_3)$	
	697 s	680 sh	680 m	$\nu(\text{SiC})_{\text{SiMe}}$	
680 m	680 s	665 m	662 w		
		640 m	}	bpy op	
625 w	621 m	620 m			
565 w	573 vs	587 s			
		465 s			$\nu_{\text{as}}(\text{ZnC})$
	489 vs	422 m			
		412 m	}	bpy op	
	359 vs	340 w			
	313 m	322 m			
	258 m				
	203 m				
	179 w			$\delta, \rho(\text{SiC}_3)$	

^a Die vom Nujol überlagerten Banden werden nicht aufgelistet.

^b Zuordnung der Banden des 2,2'-Bipyridyl-Liganden in Anlehnung an Castellucci *et al.* [15]; "out-of-plane" (op) und "in-plane" (ip) Schwingungen.

TABELLE 3. Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) aller Atome des Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zinks (1)

	x	y	z	U_{eq}^a		x	y	z	U_{eq}^a
Zn	0	0	0	34(1)	C(41)	5221(4)	3402(3)	-861(2)	59(1)
C(1)	-95(3)	1370(2)	-357(1)	31(1)	C(42)	2006(6)	4947(2)	-1321(2)	61(1)
Si(2)	754(1)	1455(1)	-1400(1)	35(1)	C(5)	1480(4)	3475(2)	73(1)	39(1)
C(21)	3272(4)	820(3)	-1377(2)	51(1)	Si(6)	1206(1)	2190(1)	474(1)	32(1)
C(22)	-1132(4)	817(2)	-2196(2)	49(1)	C(61)	3775(4)	1691(2)	893(2)	49(1)
C(3)	972(4)	2779(2)	-1717(1)	41(1)	C(62)	-299(4)	2251(2)	1363(2)	45(1)
Si(4)	2425(1)	3640(1)	-950(1)	38(1)					
H(11)	-1254(39)	1514(20)	-413(15)	44(7)	H(421)	592(55)	5008(22)	-1402(20)	63(9)
H(211)	3768(48)	910(23)	-1871(20)	67(9)	H(422)	2248(60)	5007(25)	-1870(25)	88(12)
H(212)	4169(45)	1009(21)	-951(19)	57(8)	H(423)	2711(66)	5474(35)	-914(29)	126(16)
H(213)	2995(55)	195(27)	-1390(22)	77(11)	H(51)	414(48)	3684(25)	3(19)	63(10)
H(221)	-830(46)	890(22)	-2711(21)	66(9)	H(52)	2313(51)	3798(23)	516(21)	72(10)
H(222)	-1224(53)	165(25)	-2082(22)	72(10)	H(611)	-512(39)	1622(21)	1578(16)	48(7)
H(223)	-2468(54)	1102(24)	-2157(20)	76(10)	H(612)	-1613(49)	2542(21)	1182(17)	60(9)
H(31)	1499(47)	2834(23)	-2218(20)	73(9)	H(613)	369(45)	2606(22)	1821(19)	61(8)
H(32)	-416(47)	2973(22)	-1824(18)	63(8)	H(621)	4623(41)	1602(20)	482(18)	55(8)
H(411)	5531(52)	3406(26)	-1360(23)	79(11)	H(622)	4391(51)	2033(27)	1311(21)	79(10)
H(412)	5552(48)	2795(25)	-628(19)	65(9)	H(623)	3702(48)	1097(25)	1157(20)	72(10)
H(413)	6021(65)	3871(30)	-504(26)	111(14)					

^a Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors definiert.

Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen im 2,2'-Bipyridin-Komplex 2 entspricht einer Schwächung der Zn-C-Bindung und steht damit im Einklang mit der auch aufgrund der höheren Koordinationszahl am Zinkatom zu erwartenden Bindungsverlängerung.

Eine ähnliche Verschiebung der Zn-C-Streckschwingungen zu kleineren Wellenzahlen konnte auch bei der Komplexbildung von 2,2'-Bipyridin an Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink registriert werden [16].

2.4. Molekülstruktur von 1

Abbildung 1 zeigt das Strukturmodell des Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (1) in

stereoskopischer Darstellung sowie sein Nummerierungsschema. Der sechsgliedrige C_3Si_3 -Ring wird, beginnend bei dem an das Zinkatom Zn gebundenen Kohlenstoffatom, mit einer Zahl n durchnummeriert. Hiermit stimmt die Bezifferung mit der bei der Diskussion der NMR-Daten verwendeten und in Schema 2 dargestellten überein. Die an die Siliciumatome gebundenen Methyl-Kohlenstoffatome werden durch eine zweite Ziffer m gekennzeichnet, wobei C(n1) die axial und C(n2) die äquatorial gebundenen Kohlenstoffatome darstellen. Die Wasserstoffatome tragen eine weitere Laufzahl als dasjenige Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind. Die durch die

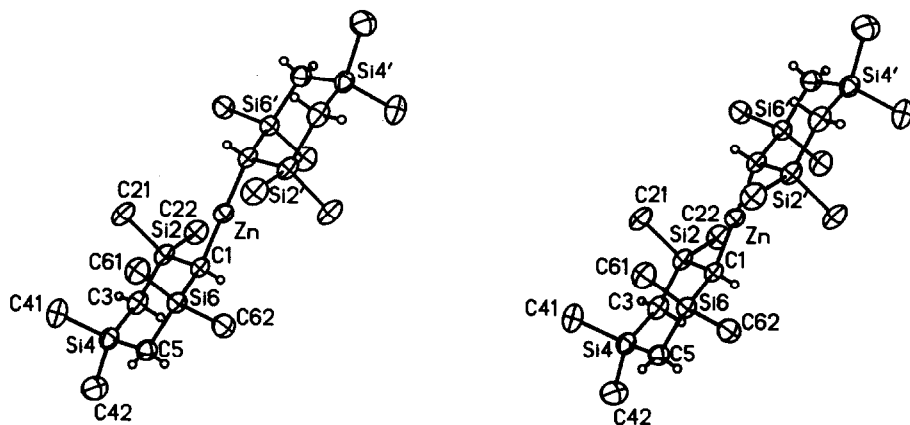


Abb. 1. Molekülmodell des Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zinks (1) in stereoskopischer Darstellung. Der Übersichtlichkeit wegen wurden nur die Wasserstoffatome der Methin- und Methylengruppen dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die Größe der Wasserstoffatome wurde willkürlich gewählt.

TABELLE 4. Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung aller Nicht-Wasserstoffatome der Verbindung 1^a

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn	34(1)	37(1)	30(1)	3(1)	4(1)	-3(1)
C(1)	27(1)	39(1)	28(1)	5(1)	4(1)	-2(1)
Si(2)	30(1)	48(1)	26(1)	8(1)	3(1)	-3(1)
C(21)	38(1)	69(2)	46(1)	15(1)	8(1)	-12(1)
C(22)	47(1)	64(2)	34(1)	3(1)	-3(1)	-9(1)
C(3)	39(1)	56(1)	29(1)	9(1)	7(1)	8(1)
Si(4)	36(1)	45(1)	36(1)	5(1)	11(1)	6(1)
C(41)	38(1)	79(2)	63(2)	0(1)	13(1)	3(2)
C(42)	80(2)	54(2)	54(2)	8(1)	27(2)	17(1)
C(5)	43(1)	41(1)	34(1)	1(1)	10(1)	0(1)
Si(6)	33(1)	38(1)	26(1)	2(1)	5(1)	0(1)
C(61)	42(1)	62(2)	38(1)	6(1)	-6(1)	3(1)
C(62)	57(1)	47(1)	34(1)	-5(1)	17(1)	-3(1)

^a Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$.

Punktsymmetrie erzeugten Atome der zweiten Molekülhälfte sind mit einem Apostroph markiert. Tabelle 3 gibt die Ortskoordinaten sowie die isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} , Tabelle 4 die anisotropen Auslenkungsparameter aller Nicht-Wasserstoffatome an.

Das Bis[2,2,4,4,6,6,-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink-Molekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und weist unter Berücksichtigung aller Nicht-Wasserstoffatome annähernd C_{2h} -Symmetrie auf. Durch die kristallographisch vorgegebene Punktsymmetrie des Moleküls weist das C1-Zn-C1'-Fragment eine streng lineare Konfiguration mit Zn-C-Bindungslängen von nur 193,7 pm (Tabelle 5) auf. Dieser kurze Abstand liegt im unteren Bereich der in der Gasphase an Dimethyl-, Diethyl- und Di-n-propylzink ermittelten Werte von 193 bis 195 pm [17]. Im dimeren Diphenylzink A (Schema 1) findet man endo-

TABELLE 5. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) im Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (1)

Bindungslängen					
Zn-C1	193,7(2)	C1-Si2	186,3(2)	Si2-C3	187,2(3)
C3-Si4	186,9(2)	Si4-C5	187,2(3)	C5-Si6	187,2(2)
Si6-C1	186,2(2)	Si2-C21	187,5(3)	Si2-C22	187,7(3)
Si4-C41	186,9(3)	Si4-C42	187,3(3)	Si6-C61	187,0(3)
Si6-C62	187,2(3)	C1-H11	79(3)		
Bindungswinkel					
Zn-C1-Si2	109,3(1)	C5-Si6-C1	111,0(1)	Si2-C3-Si4	117,6(1)
Si2-C1-Si6	117,0(1)	C41-Si4-C42	106,7(2)	Si4-C5-Si6	118,8(1)
Si2-C1-H11	107(2)	Zn-C1-Si6	111,1(1)	C21-Si2-C22	108,0(1)
C1-Si2-C3	110,8(1)	Zn-C1-H11	105(2)	C61-Si6-C62	107,2(1)
C3-Si4-C5	108,1(1)	Si6-C1-H11	106(2)		

Die exocyclischen Bindungswinkel $C(n')-Si(n)-C(nm)$ liegen im Bereich des Tetraederwinkels und werden deshalb nicht im einzelnen aufgeführt.

und exocyclische Zn-C-Bindungslängen von 202 und 195 pm [4], im Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]zink B von 195 pm [5]; in beiden Diarylzink-Verbindungen beobachten die Autoren eine Erhöhung der Koordinationszahl, im erstgenannten Fall durch Dimerisierung, im zweiten durch die schon erwähnten intramolekularen Fluor-Zink-Kontakte, die zur Abwinkelung der C-Zn-C-Einheit führen. Im sterisch außerordentlich belasteten Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink bestimmen hingegen die intramolekularen van-der-Waals-Abstoßungen der Trimethylsilylgruppen der zwei ineinander verzahnten Organylreste die lange Zn-C-Bindung von 198 pm [6].

Die Si-C-Bindungslängen liegen bei durchschnittlich 187,2 pm, während diejenigen des α -Kohlenstoffatoms C1 mit einem Wert von 186,3 pm nur geringfügig kürzer sind. Wesentlich auffälligere Bindungsverkürzungen der α -Kohlenstoff-Silicium-Abstände beobachtet man mit 183 pm im 2,2'-Bipyridyl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink [16]. Auch im Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)methanid] · 2Dioxan [18] sowie im Lithium-bis(trimethylsilyl)methanid · pmdeta [19] findet man kurze Bindungen um 181 bzw. 179 pm für die entsprechende α -CHSi₂-Einheit. Außergewöhnlich kurze Si-C-Bindungen treten in dem von Robison *et al.* [20] dargestellten Lithium-2,2,4,4-tetramethyl-2,4-disila-cyclo-butanid · TMEDA auf, wobei hier jedoch eine große ¹J(¹³C-¹H)-Kopplungskonstante von 128,8 Hz für die Methingruppe mit einem kleinen SiCSi-Winkel von 90,4° ermittelt wurde. Der im Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (1) zu 117° bestimmte Si2-C1-Si6-Bindungswinkel gleicht dem durch Elektronenbeugung am gasförmigen Tris(trimethylsilyl)methan berechneten Wert [21,22] wobei allerdings am Einkristall mit einem Wert von 114° deutlich kleinere SiCSi-Winkel ermittelt wurden [23]. Die zur Erklärung der auffallend kleinen Kopplungskonstanten diskutierte Planarisierung der Koordinationssphäre des ZnCSi₂-Fragments läßt sich also strukturanalytisch bestätigen, während hingegen eine SiCSi-Winkerverengung zu einer großen ¹J(¹³C-¹H)-Kopplungskonstanten führt.

In dem 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl Substituenten von Verbindung 1 fallen die großen endocyclischen SiCSi-Bindungswinkel von durchschnittlich 118° auf, während die CSiC-Werte im Bereich des Tetraederwinkels liegen. Diese Winkelaufweitung am Kohlenstoffatom ist offensichtlich ein Charakteristikum sechsgliedriger cyclischer Carbotrisilane [24], so daß die Metallierung mit Zink die Ringgeometrie kaum zu beeinflussen scheint, aber einen enormen Einfluß auf die chemische Verschiebung des entsprechenden α -Kohlenstoffatoms ausübt. In Verbindung 1 beobachtet man mit Werten von 109° und 111°

annähernd gleiche proximale und distale Zn–C–Si-Winkel, die nur geringfügig größer als der Tetraederwinkel sind. Dadurch fällt die Planarisierung der Koordinationssphäre von C1 geringer als beim $\text{HC}(\text{SiMe}_3)_3$ aus, was die im Vergleich zu dieser Verbindung um 5 Hz größere $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante erklärt.

Intermolekulare Kontakte vergleichsweise denen, die beim Diphenylzink zur Dimerenbildung mit einem CZnC -Winkel von 142° führen, oder intramolekulare Wechselwirkungen wie im Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]zink mit einem CZnC -Winkel von 170° sind bei Derivat 1 nicht beobachtbar. Der $\text{Zn} \cdots \text{H11}$ -Kontakt von 227 pm ist zwar kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (Zn 140, H 120 pm [25]), eine Interpretation im Sinne von agostischen Wechselwirkungen des Zinkatoms mit der C–H-Bindung schließen wir jedoch einerseits aufgrund des kurzen C–H-Abstands von 79 pm, andererseits wegen der sich gleichenden M–C1–H11-Bindungswinkel ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Si2}, \text{Si6}$) aus, wir sehen ihn als eine Konsequenz der Einebnung der Koordinationssphäre des Kohlenstoffatoms C1 an. Die kürzesten Zink–Methyl-Kontakte sind mit Werten von 351 ($\text{Zn} \cdots \text{C21}$) und 355 pm ($\text{Zn} \cdots \text{C61}$) deutlich größer als die Summe der van-der-Waals-Radien (Zn 140, Me 200 pm [25]), so daß hier das erste kristallstrukturanalytisch untersuchte, reaktive und pyrophore Dialkylzink mit einem Metallatom der Koordinationszahl 2 vorliegt.

Abbildung 2 zeigt die Anordnung der Moleküle von Verbindung 1 in der Elementarzelle in stereoskopischer Darstellung. Die Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink-Moleküle ordnen sich in

Stapeln entlang [100] an, diese Stapel sind durch die größere Ausdehnung der Moleküle in *b*-Richtung verzerrt hexagonal [26] gepackt.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von nachgereinigtem und Sauerstoff-freiem Argon (BTS-Katalysator [27]) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Natrium/Benzophenon (Ether) bzw. Lithiumalanat (Kohlenwasserstoffe) getrocknet und unter Argon destilliert, die deuterierten Solventien entgast und mit Argon gesättigt. Für die Aufnahme der ^1H -, ^{13}C - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren standen die Bruker Spektrometer AM200 und AC250 zur Verfügung; positives Vorzeichen steht für Tieffeldverschiebung. Die Aufzeichnung der IR- und Raman-Spektren erfolgte an Perkin-Elmer Spectrophotometern 684 und 883 bzw. am Ramanspektrometer Coderg RS100. Bei den Verbrennungsanalysen wurde V_2O_5 zugesetzt. Bei der Auflistung der Massenspektren werden nur die Signale mit den häufigsten Isotopen ^{28}Si und ^{64}Zn aufgeführt, das Isotopenmuster entspricht aber jeweils der genannten Formel.

3.1. Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (1)

Zu einer Lösung von 4,84 g 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,3,5-trisila-cyclo-hexan (22,4 mmol) und 2,28 g TMEDA (22,4 mmol) in 20 mL *n*-Pentan tropften wir bei 0°C 14 mL (22,4 mmol) einer 1,6 M Lithiumbutanid-Lösung in Hexan. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurden bei 0°C 1,5 g Zink(II)-

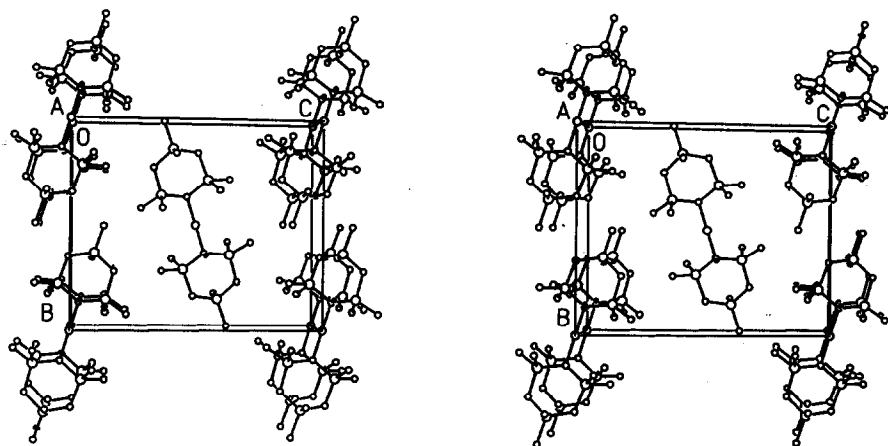


Abb. 2. Anordnung der Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink-Moleküle in der Elementarzelle in stereoskopischer Darstellung mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse, Der Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet, den schwereren Atomen wurden willkürliche Radien zugeordnet.

TABELLE 6. Kristalldaten von Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (1) sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Formel	ZnSi ₆ C ₁₈ H ₄₆	$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (mm ⁻¹)	1,119
Molmasse (g mol ⁻¹)	496,47	Scanmodus und -breite	Wyckoff; 2°
Kristallabmessungen (mm)	0,4 × 0,2 × 0,2	Scangeschwindigkeit (° min ⁻¹)	variabel, 2 bis 29
Raumgruppe [28]	P2 ₁ /n (Nr. 14)	Meßbereich (°)	3,0 < 2 θ < 60,0
Meßtemperatur (°C)	-100	Gemessener Bereich des reziproken Raumes	0 ≤ h ≤ 9, 0 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22
a (pm)	663,9(1)	Gemessene Reflexe	4691 (R _{int} = 0,023) ^a
b (pm)	1350,8(2)	Symmetrieunabhängige Reflexe	4197
c (pm)	1624,5(2)	Meßwerte N _o mit F _o > 2σ(F _o)	3433
β (°)	98,22(1)	Zahl der verfeinerten Parameter N _p	207
Z	2	Quotient N _o /N _p	16,6/1
F(000)	536	Gütefaktoren R; R _w ^b	0,0435; 0,0417
V (10 ⁶ pm ³)	1441,9(4)	GOF-Parameter s ^c	1,24
d _{ber} (g cm ⁻³)	1,143	Max. und min. Restelektronendichte, (e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³)	0,44; -0,26

^a Übereinstimmungsfaktor zwischen äquivalenten und mehrfach gemessenen Reflexen: $R_{\text{int}} = \sum [I_{hkl} - \langle I_{hkl} \rangle] / \sum \langle I_{hkl} \rangle$.

^b $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $R_w = \sum [w(|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2} / \sum [w|F_o|^2]^{1/2}$ mit $w^{-1} = [\sigma^2(|F_o|) + 0,0005|F_o|]^2$.

^c $s = [\sum (w||F_o| - |F_c||)^2 / (N_o - N_p)]^{1/2}$.

chlorid (11,2 mmol) hinzugegeben. Nach zehnstündigem Rühren bei Raumtemperatur, Abfiltrieren des ausgefallenen Lithiumchlorids und Entfernen aller im Vakuum flüchtigen Anteile destillierten wir bei 140–142°C und 10⁻³ Torr analysenreines Bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (1).

Ausbeute 3,3 g (6,65 mmol); 59%. Schmp. 53°C (unter Argon). Die NMR- und IR/Raman-Daten finden sich in Tabellen 1 und 2. MS (70 eV, Quellentemperatur 420 K, Probenentemperatur 300 K): 494 (5,49%; M⁺), 479 (14,49%; M⁺ - Me), 201 (100%; Si₃Me₅C₃H₆⁺). Hochoaufgelöstes MS [amu]: 494,1509 (ber. für ZnSi₆C₁₈H₄₆ 494,1507). Kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse: 511 g mol⁻¹ (ber. für ZnSi₆C₁₈H₄₆ 496,5 g mol⁻¹). Elementaranalyse (ber. für ZnSi₆C₁₈H₄₆ 496,47 g mol⁻¹): C 42,73 (43,55); H 9,35 (9,34)%.

3.2. 2,2'-Bipyridyl-bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]zink (2)

0,63 g von Verbindung 1 (1,27 mmol) und 0,2 g 2,2'-Bipyridin (1,3 mmol) werden bei Raumtemperatur in 20 mL n-Pentan gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung auf wenige mL kristallisiert das 2,2'-Bipyridyl-Addukt 2 quantitativ aus. Schmp. 75°C (unter Argon). Die NMR- und IR-Daten sind in Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. MS (70 eV, Quellentemperatur 430 K, Probenentemperatur 305 K): 494 (3,87%; M⁺ - bpy), 479 (11,98%; M⁺ - bpy - Me), 385 (47,40%; Si₆Me₉C₆H₁₀⁺), 201 (16,26%; Si₃Me₅C₃H₆⁺), 185 (28,01%; Si₃Me₄C₃H₅⁺), 156 (100%; bpy⁺). Kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse: 659 g mol⁻¹ (ber. für ZnSi₆N₂C₂₈H₅₄ 652,7 g mol⁻¹). Elementaranalyse (ber. für ZnSi₆N₂C₂₈H₅₄ 652,65 g mol⁻¹): C 51,46 (51,53); N 4,21 (4,29); H 8,48 (8,34)%.

3.3. Kristallstruktur von Verbindung 1

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle, die sich durch Kühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten n-Pentan-Lösung auf -10°C bildeten, wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA) zentriert (Graphitmonochromator, Mo Kα-Strahlung). Die mit den Positionen von 32 Reflexen im Bereich von 25,1 < 2θ < 31,9° bei -100°C bestimmten und verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die dem Datensatz entnehmbaren Auslöschungen (h0l: h + l = 2n + 1, 0k0: k = 2n + 1) und die Metrik der Elementarzelle führten zur zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/n. Die zwei im Intervall von 98 Reflexen gemessenen Orientierungs- und Intensitätskontrollreflexe wiesen keinen signifikanten Intensitätsabfall auf. Es wurde weder eine Absorptions- noch eine Extinktionskorrektur durchgeführt.

Alle Berechnungen fanden mit dem SHELXTL PLUS Programmsystem [29] statt. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden, ihre Verfeinerung mit Full-Matrix Least-Squares Techniken. Es wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome für Zn, Si und C nach Cromer und Mann [30] und für die Wasserstoffatome nach Stewart *et al.* [31] verwendet. Die bei den Berechnungen minimalisierte Funktion war $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. Alle schweren Atome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome konnten einer Differenz-Fouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert werden.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Becker für seine Unterstützung, Herrn Dr. W. Rozdzinski für die An-

fertigung der Massenspektren und Herrn Dr. W. Schwarz für die Erstellung des Diffraktometer-Datensatzes, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Bonn-Bad Godesberg, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die großzügige finanzielle Förderung.

Literatur

- 1 S. Moorhouse und G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 52 (1973) C5.
- 2 (a) R. Noyori und M. Kitamura, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 34; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 49 und dort zitierte Literatur; (b) W. Tückmantel, K. Oshima und H. Nozaki, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1581.
- 3 J. Yamamoto und C. A. Wilkie, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1129.
- 4 P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets und A. L. Spek, *Organometallics*, 9 (1990) 2243.
- 5 S. Brooker, N. Bertel, D. Stalke, M. Noltenmeyer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick und F. T. Edlmann, *Organometallics*, 11 (1992) 192.
- 6 M. Westerhausen, B. Rademacher und W. Poll, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 175.
- 7 C. Eaborn, N. Retta und J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 101.
- 8 (a) G. Fritz und U. Finke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 424 (1976) 238; (b) G. Fritz und U. Finke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 430 (1977) 137; (c) D. Seyferth und H. Lang, *Organometallics*, 10 (1991) 551.
- 9 M. J. Almond, M. P. Beer, M. G. B. Drew und D. A. Rice, *Organometallics*, 10 (1991) 2072.
- 10 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme, Stuttgart, 1984, S. 352.
- 11 K. L. Servis, W. P. Weber und A. K. Willard, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 3960.
- 12 T. L. Brown, R. L. Gerteis, D. A. Bafus und J. A. Ladd, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2135.
- 13 G. Fraenkel, D. A. Adams und J. Williams, *Tetrahedron Lett.*, (1963) 767.
- 14 W. A. Kriner, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1601.
- 15 E. Castellucci, L. Angeloni, N. Neto und G. Sbrana, *Chem. Phys.*, 43 (1979) 365.
- 16 M. Westerhausen, B. Rademacher und W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 427 (1992) 275.
- 17 A. Almenningen, T. U. Helgaker, A. Haaland und S. Samdal, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 36 (1982) 159.
- 18 F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless und B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 724.
- 19 M. F. Lappert, L. M. Engelhardt, C. L. Raston und A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1323.
- 20 J. L. Robison, W. M. Davis und D. Seyferth, *Organometallics*, 10 (1991) 3385.
- 21 B. Beagley, R. G. Pritchard, C. Eaborn und S. S. Washburne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 710.
- 22 B. Beagley und R. G. Pritchard, *J. Mol. Struct.*, 84 (1982) 129.
- 23 M. Y. Antipin, A. N. Chernega, Y. T. Struchkov und V. D. Romanenko, *Metalloorg. Khim.*, 4 (1991) 358; *Organomet. Chem. USSR*, 4 (1991) 169.
- 24 (a) G. Fritz und E. Matern, *Carbosilanes: Syntheses and Reactions*, Springer, Berlin, 1986, S. 218; (b) E. Lukevics, O. Pudova und R. Sturkovich, *Molecular Structure of Organosilicon Compounds*, Ellis Horwood, Chichester, UK, 1989, S. 40.
- 25 J. A. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, W. de Gruyter, Berlin, 1988, S. 278.
- 26 M. O'Keeffe und S. Anderson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 33 (1977) 914.
- 27 M. Schütze, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 697.
- 28 T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, *Space Group Symmetry*, 2. Aufl., D. Reidel, Dordrecht, 1984.
- 29 SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1989.
- 30 D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 321.
- 31 R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.