

1,2-Bis(dimethylamino)ethan-Komplexe von heteroleptischen Alkylzink-Verbindungen: Zusammenhang zwischen Zn–N-Abstand und R–Zn–R'-Bindungswinkel¹

Matthias Westerhausen^{*}, Michael Wieneke, Wolfgang Schwarz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Deutschland

Eingegangen den 22. Dezember 1995

Abstract

The synthesis and isolation of heteroleptic diorganylzinc compounds enforces the use of either sterically demanding substituents or the formation of a tmEDA complex. The occupation of the coordination sites at the zinc atom prevents the dismutation to the homoleptic derivatives. These tmEDA adducts show a linear dependency of the R–Zn–R' bond angle and the Zn–N distance, which is discussed in detail for two examples. Zn–N bond lengths of 215 pm and a C–Zn–Cl angle of 122.2° are observed for [1,2-bis(dimethylamino)ethane-N,N']zinc chloride phenyl(trimethylsilyl)methanide (triclinic, $P\bar{1}$, $a = 974.9(3)$, $b = 985.2(3)$, $c = 1262.6(3)$ pm, $\alpha = 67.35(2)^\circ$, $\beta = 78.42(2)^\circ$, $\gamma = 63.02(2)^\circ$, $Z = 2$), whereas the substitution of the chlorine substituent by a methyl group (triclinic, $P\bar{1}$, $a = 974.74(8)$, $b = 998.03(8)$, $c = 1276.21(9)$ pm, $\alpha = 67.492(5)^\circ$, $\beta = 77.880(6)^\circ$, $\gamma = 63.291(5)^\circ$, $Z = 2$) leads to a Zn–N bond length of 224 pm with a widened C–Zn–C angle of 131.1°. The extrapolation of the linear relation predicts a Zn–N distance of 290 pm for a linear R–Zn–R' moiety, a bond length of 190 pm for an angle of 109°. This last mentioned value corresponds to a Zn–N single bond such as, for example, in the heteroleptic tris(trimethylsilyl)methylzinc bis(trimethylsilyl)amide (monoclinic, $P2_1/n$, $a = 904.74(7)$, $b = 1668.72(9)$, $c = 1806.76(8)$ pm, $\beta = 94.670(5)^\circ$, $Z = 4$) with a value of 184.6 pm.

Zusammenfassung

Um heteroleptische Diorganylzink-Verbindungen R–Zn–R' zu isolieren, eignet sich neben der Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste auch die Komplexierung mit TMEDA. Das Blockieren der Koordinationsstellen am Zinkatom verhindert die Dismutierung in die homoleptischen Derivate. Bei solchen TMEDA-Addukten tritt ein linearer Zusammenhang zwischen dem R–Zn–R'-Bindungswinkel und der Zn–N-Bindungslänge auf, die am Beispiel zweier Derivate diskutiert wird. Beim [1,2-Bis(dimethylamino)ethan-N,N']zinkchloridphenyl(trimethylsilyl)methanid (triklin, $P\bar{1}$, $a = 974,9(3)$, $b = 985,2(3)$, $c = 1262,6(3)$ pm, $\alpha = 67,35(2)^\circ$, $\beta = 78,42(2)^\circ$, $\gamma = 63,02(2)^\circ$, $Z = 2$) beobachtet man Zn–N-Bindungslängen um 215 pm und einen C–Zn–Cl-Winkel von 122,2°, während der Austausch des Chlor-Substituenten durch einen Methylrest (triklin, $P\bar{1}$, $a = 974,74(8)$, $b = 998,03(8)$, $c = 1276,21(9)$ pm, $\alpha = 67,492(5)^\circ$, $\beta = 77,880(6)^\circ$, $\gamma = 63,291(5)^\circ$, $Z = 2$) bei einem Zn–N-Abstand von 224 pm zu einer Winkelaufweitung auf 131,1° führt. Die Extrapolation der linearen Beziehung führt bei einem Bindungswinkel von 180° zu Zn–N-Abständen von 290 pm, bei 109° zu 190 pm. Dieser letztgenannte Wert entspricht einer Zn–N-Bindung, wie beispielsweise im heteroleptischen Tris(trimethylsilyl)methylzink-bis(trimethylsilyl)amid (monoklin, $P2_1/n$, $a = 904,74(7)$, $b = 1668,72(9)$, $c = 1806,76(8)$ pm, $\beta = 94,670(5)^\circ$, $Z = 4$) mit einer Zn–N-Bindungslänge von 184,6 pm.

Keywords: Zinc; Alkylzinc-chloride; Alkylzinc-amide; TMEDA complexes; X-ray structures; Spectroscopic data

^{*} Corresponding author.

¹ Professor Dr. E. Fluck zum 65. Geburtstag gewidmet.

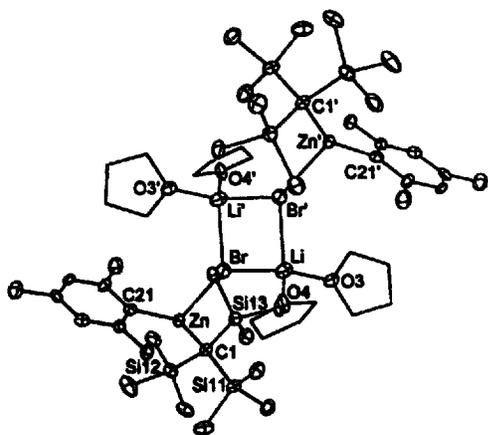


Abb. 1. Molekülstruktur von Bis(tetrahydrofuran-O)lithium-[bromo-mesityl-tris(trimethylsilyl)methylzinkat]. Der Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet.

1. Einleitung

Die geringe Hydrolyseempfindlichkeit des 1,2-Bis(dimethylamino)ethan-Komplexes von Zink(II)chlorid wird von vielen Arbeitsgruppen ausgenutzt, um das Edukt $(\text{tmeda})\text{ZnCl}_2$ leichter handhaben und abwiegen zu können. Der Einfluß der zweizähligen Stickstoffbase auf den Reaktionsverlauf bei Umsetzungen mit Lithium-alkaniden wurde bisher nur wenig untersucht; bei der Formulierung zahlreicher Reaktionsmechanismen wurde sogar die Gegenwart von TMEDA ignoriert.

Bei der stöchiometrischen Umsetzung von ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Lithium-tris(trimethylsilyl)methanid in Abwesenheit von 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA) in einem Lösungsmittelgemisch von THF und Diethylether isoliert man LiX -haltiges Tris(trimethylsilyl)methyl-zinkhalogenid [1]. Die Umsetzung mit weiterem Organyllithium führt zunächst zur Bildung des Lithium-halogeno-organyl-alkylzinkats, einem Lithiumhalogenid-haltigen Diorganylzink. Strukturell konnte dieses Produkt am Beispiel des im Festkörper dimeren Bis(tetrahydrofuran-O)lithium-[bromo-mesityl-tris(trimethylsilyl)methylzinkats] belegt werden ([2], Abb. 1). Dieser Reaktion folgt bei erhöhter Temperatur, oft auch schon bei Zimmertemperatur spontan die Eliminierung des Lithiumhalogenids, und man isoliert nun homo- oder heteroleptisches Diorganylzink.

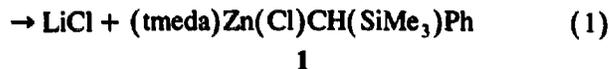
In Anwesenheit von TMEDA reagiert Zink(II)chlorid auch bei einem Überschuß nur mit einem Äquivalent sterisch mäßig anspruchsvoller Lithiumalkanide zu dem TMEDA-Addukt von Organylzinkchlorid. Ein derartig in der Reaktivität reduzierter Zinkkomplex konnte am Beispiel von 2,2,4,4-Tetramethyl-2,4-disila-cyclobutylzinkchlorid · TMEDA strukturell charakterisiert werden [3]. Uns interessierten nun der Zusammenhang zwischen dem R-Zn-R -Winkel ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Halogenid}$) und der Zn-N -Bindungslänge sowie der

Einfluß der TMEDA-Koordination auf die intramolekulare Beweglichkeit des Moleküls.

2. Ergebnisse

2.1. Synthese

Um die intramolekulare Flexibilität des TMEDA-Komplexes zu erkennen, wurde als Modellverbindung ein Derivat mit dem chiralen Phenyl(trimethylsilyl)methyl-Substituenten gewählt. Bei der Synthese geht man von dem bereits strukturell untersuchten TMEDA-Addukt des Lithium-phenyl(trimethylsilyl)methanids [4] aus, das stöchiometrisch entsprechend Gl. (1) mit ZnCl_2 zu [1,2-Bis(dimethylamino)ethan- $\text{N,N}'$]zinkchlorid-phenyl(trimethylsilyl)methanid **1** umgesetzt wird.



Verbindung **1** reagiert mit dem sterisch anspruchslosen Lithium-methanid zu dem TMEDA-Komplex des heteroleptischen Zinkmethanid-phenyl(trimethylsilyl)methanids **2**. Die Anwesenheit der zweizähligen Base verhindert die Dismutierungsreaktion, die gewöhnlich bei Verbindungen mit zwei ähnlichen Resten nach Gl. (2) beobachtet wird [5].



Aufgrund der ähnlichen van-der-Waals-Radien von Chlor ($r = 190 \text{ pm}$ [6]) und Methyl ($r = 200 \text{ pm}$ [6]) bietet sich hier ein über die sterische Enge am Zentralatom hinausgehender Vergleich dieser Verbindungen an. Wie bei dem eingangs erwähnten TMEDA-Komplex [3] liegen bei den Derivaten **1** und **2** in Benzol monomere, undissoziierte Moleküle vor. Die sterische Abschirmung des Zentralatoms und das Blockieren freier Koordinationsstellen am Zinkatom durch den TMEDA-Liganden verhindern sowohl die Dismutierungsreaktion als auch den nukleophilen Angriff sterisch anspruchsvoller Basen.

2.2. Molekülstrukturen

Um die Bindungsverhältnisse vergleichend betrachten zu können, wurde von beiden Derivaten eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Da die beiden Verbindungen isotyp kristallisieren, spielt der Packungseffekt keine Rolle und auftretende Unterschiede müssen elektronischen Ursprungs sein. Deswegen bietet sich ein Vergleich dieser beiden Derivate **1** und **2** an.

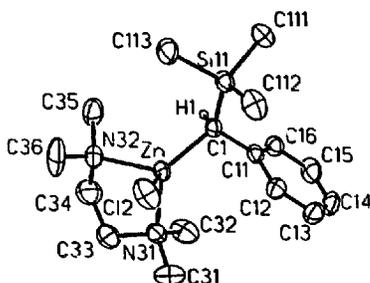


Abb. 2. Strukturmodell von [1,2-Bis(dimethylamino)ethan-N,N']zinkchlorid-phenyl(trimethylsilyl)methanid 1. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet.

Die Ähnlichkeit wurde bei der Numerierung der Verbindungen berücksichtigt, die man den Abb. 2 (Verbindung 1) bzw. Abb. 3 (Derivat 2) entnehmen kann. Der an das Zinkatom gebundene Phenyl(trimethylsilyl)methyl-Rest trägt die erste Laufzahl 1, während der Chlor- bzw. Methyl-Substituent durch die erste Ziffer 2 gekennzeichnet ist. Die Ortskoordinaten sowie isotropen äquivalenten Thermalparameter der Schweratome sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Durch die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ beobachtet man wegen der Chiralität der Moleküle ein Racemat.

Der Phenyl(trimethylsilyl)methyl-Rest ist bei beiden Derivaten nahezu identisch, wie auch die in Abb. 4 dargestellte Überlagerung beider Strukturen zeigt. Die Zn–C1-Bindungslänge ist allerdings mit einem Wert von 201 pm bei 1 etwa 3 pm kürzer als bei Verbindung 2. Hier weist der sterisch wesentlich kleinere Methylrest C2 die mit 200 pm deutlich kürzere Bindung zum Metallzentrum auf. Diese Bindungslängenunterschiede ergeben sich nach Berechnungen von Antes und Frenking [7] durch den hohen ionischen Bindungsanteil, der eine Schreibweise nach $\{R-Zn^+ R^- \leftrightarrow R^- Zn-R^+\}$

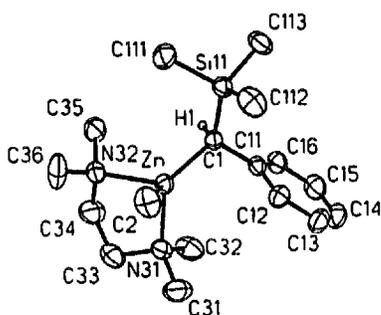


Abb. 3. Strukturmodell von [1,2-Bis(dimethylamino)ethan-N,N']zinkmethanid-phenyl(trimethylsilyl)methanid 2. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet.

Tabelle 1

Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der schweren Atome von Chlor-phenyl(trimethylsilyl)methylzink · TMEDA (1)

	x	y	z	U_{eq}
Zn	2471(1)	2059(1)	7808(1)	28(1)
Cl(2)	-1684(4)	-197(3)	4093(3)	53(1)
C(1)	662(5)	2912(5)	6838(4)	26(1)
C(11)	-825(5)	3795(5)	7374(4)	28(1)
C(12)	-1275(5)	3114(6)	8506(4)	34(1)
C(13)	-2631(6)	3969(7)	8997(5)	44(1)
C(14)	-3583(6)	5524(7)	8395(5)	45(1)
C(15)	-3186(6)	6223(7)	7284(5)	46(1)
C(16)	-1827(5)	5379(5)	6776(4)	33(1)
Si(11)	645(1)	1284(2)	6446(1)	34(1)
C(111)	-783(7)	2215(8)	5294(6)	48(1)
C(112)	134(8)	-238(7)	7681(6)	51(1)
C(113)	2571(6)	177(8)	5849(6)	55(2)
C(2)	-1684(4)	-197(3)	4093(3)	53(1)
N(31)	2418(4)	3510(5)	8717(3)	37(1)
N(32)	4523(4)	2385(5)	6962(3)	39(1)
C(31)	2170(11)	2804(10)	9960(5)	63(2)
C(32)	1203(7)	5156(7)	8319(6)	56(2)
C(33)	3954(7)	3494(9)	8517(5)	59(2)
C(34)	4513(8)	3673(9)	7321(5)	65(2)
C(35)	4431(7)	3028(8)	5697(5)	54(2)
C(36)	5921(7)	897(9)	7273(5)	75(2)

U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

rechtfertigt. Bei heteroleptischen Zink-Derivaten ist die negative Partialladung auf dem elektronegativen Liganden lokalisiert, während die andere Bindung vor-

Tabelle 2

Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der schweren Atome von Methyl-phenyl(trimethylsilyl)methylzink · TMEDA (2)

	x	y	z	U_{eq}
Zn	-2540(1)	1925(1)	2893(1)	29(1)
C(1)	-4309(2)	2905(2)	1847(2)	28(1)
C(11)	-5807(2)	3795(2)	2360(2)	29(1)
C(12)	-6297(3)	3142(3)	3480(2)	37(1)
C(13)	-7661(3)	3989(3)	3963(2)	46(1)
C(14)	-8597(3)	5522(3)	3365(3)	49(1)
C(15)	-8161(3)	6195(3)	2261(3)	47(1)
C(16)	-6792(3)	5343(3)	1768(2)	37(1)
Si(11)	-4348(1)	1314(1)	1454(1)	35(1)
C(111)	-2420(3)	213(5)	848(4)	62(1)
C(112)	-4883(4)	-171(3)	2686(3)	54(1)
C(113)	-5761(4)	2195(4)	321(3)	52(1)
C(2)	-1684(4)	-197(3)	4093(3)	53(1)
N(31)	-2666(2)	3665(3)	3617(2)	41(1)
N(32)	-504(2)	2417(2)	1912(2)	38(1)
C(31)	-3014(4)	3101(5)	4866(2)	61(1)
C(32)	-3833(4)	5269(3)	3143(3)	57(1)
C(33)	-1097(3)	3573(4)	3443(3)	55(1)
C(34)	-505(4)	3697(5)	2239(3)	59(1)
C(35)	-585(3)	2981(4)	672(2)	50(1)
C(36)	894(3)	956(5)	2256(3)	67(1)

U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tabelle 3
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) der Verbindungen 1 (E = Cl) und 2 (E = C).

	1	2
Bindungslängen		
Zn–Cl	201,1(4)	204,0(2)
Zn–N31	213,0(4)	220,7(2)
Zn–N32	217,0(4)	226,0(2)
Zn–E2	225,2(2)	199,8(3)
C1–C11	149,4(6)	149,2(3)
C1–Si11	185,9(4)	185,7(2)
C1–H1	89(4)	99(3)
Bindungswinkel		
C1–Zn–E2	122,24(14)	131,07(11)
C1–Zn–N31	117,4(2)	110,32(8)
C1–Zn–N32	118,1(2)	110,32(7)
N31–Zn–N32	84,4(2)	81,57(7)
N31–Zn–E2	103,98(11)	105,87(12)
N32–Zn–E2	103,64(11)	106,54(11)

wiegend kovalent beschrieben wird. Deutlichere Unterschiede treten bei den Cl–Zn–X-Bindungswinkeln auf, wobei der Wert bei Derivat 2 etwa 9° größer ist. Einhergehend mit dieser Winkelaufweitung beobachtet man auch eine Zn–N-Bindungsdehnung. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 5 vergleichend mit den anderen, in Tabelle 4 aufgeführten Derivaten graphisch dargestellt.

Man erkennt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Zn–N-Abstand und dem R–Zn–R-Bindungswinkel, wobei ein Winkelbereich von 117° für (bpy)ZnCl₂ [8] bis fast 150° für (tmeda)Zn(CH₂CMe₃)₂ [14] überstrichen wird. Bei einer weiteren Winkelauf-

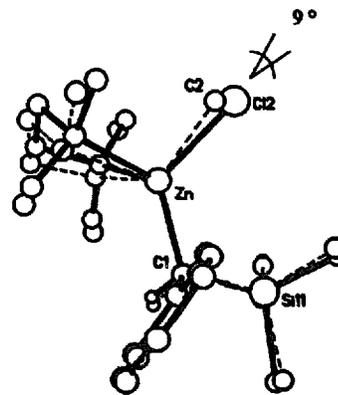


Abb. 4. Vergleich der Molekülstrukturen von 1 und 2, wobei die Pheny(trimethylsilyl)methyl-Reste bestmöglich zur Deckung gebracht werden. Alle Atome wurden mit willkürlichen Radien dargestellt.

weitung weicht das System zum dreifach koordinierten Zinkatom aus, indem sich eines der koordinativ gebundenen Stickstoffatome vom Zinkatom löst; ein Beispiel mit einem R–Zn–R-Wert von 157° stellt (tmta)Zn[CH(SiMe₃)₂]₂ [16] dar. Bei der einzigen uns bisher bekannten, von diesem Zusammenhang abweichenden Verbindung handelt es sich um das dimere [(bpy)ZnFe(CO)₄]₂ mit einem viergliedrigen Zn₂Fe₂-Cyclus, bei dem man bei einem sehr kleinen Fe–Zn–Fe-Bindungswinkel von 114° nur eine Zn–N-Bindungslänge von 212 pm beobachtet [17]. Aromatische Amine wie Pyridin (py) oder 1,2-Bipyridin (bpy) führen zu kurzen Zn–N-Bindungen bei kleinen R–Zn–R-Winkeln, während aliphatische Amine bei längeren Abständen

Tabelle 4
Ausgewählte strukturelle Parameter einiger Zink-organischer Derivate mit an das Zinkatom gebundenen Stickstoffatomen^a

Verbindung ^b	E	Zn–E	E–Zn–E	Zn–N	N–Zn–N	Lit.
ZnCl ₂ · Y	Cl	220	117	206	80	[8]
ZnCl ₂ · OP(NR) ₃	Cl	223	117	204	100	[9]
Zn(CN) ₂ · PHEN	C	199	122	207	81	[10]
Zn(CH ₂ Ph) ₂ · TMEDA	C	204	122	221	83	[2]
ZnCl[CH(SiMe ₃)Ph] · TMEDA	Cl; C	225; 201	122	215	84	
Zn(DPY) ₂ · 2PY	N	198	124	213	98	[11]
Zn[CH(SiMe ₃) ₂] ₂ · BPY	C	205	127	221	78	[12]
ZnCl[CH(SiMe ₃) ₂ CH ₂] · TMEDA	Cl; C	225; 198	127	216	84	[3]
Zn(CF ₃) ₂ · DAB	C	205	128	218	75	[13]
ZnMe[CH(SiMe ₃)Ph] · TMEDA	C	200; 204	131	223	82	
ZnMe ₂ · TMEDA	C	198	136	227	80	[14]
ZnMe ₂ · DAB ^d	C	203	137	233	70	[13]
ZnEt ₂ · DAB ^d	C	203	138	235	70	[13]
Zn(ⁱ Pr) ₂ · DAB ^d	C	203	140	234	70	[13]
Zn[CH(SiMe ₃)Ph] ₂ · TMEDA	C	205	142	232	80	[2]
ZnMe ₂ · 2TMTA	C	199	145	241	106	[15]
Zn(CH ₂ CMe ₃) ₂ · TMEDA	C	200	148	241	77	[14]
Zn[CH(SiMe ₃) ₂] ₂ · TMTA	C	199	157	267	—	[16]

^aMittelwerte; Bindungslängen (pm), Bindungswinkel (°). ^bBPY 2,2-Bipyridin; DAB 1,4-Diazabutadien; PHEN 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin; PY Pyridin; DPY 1,4-Dihydropyridin-1-yl; TMEDA 1,1,4,4-Tetramethylethylenediamin; TMTA 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan. ^cOP(NR)₃ = Tris(4*S*,7*R*)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-4,7-methano-2-indazolylphosphanoxyd. ^dParameter wurden "ab initio Pseudopotential"-Berechnungen entnommen.

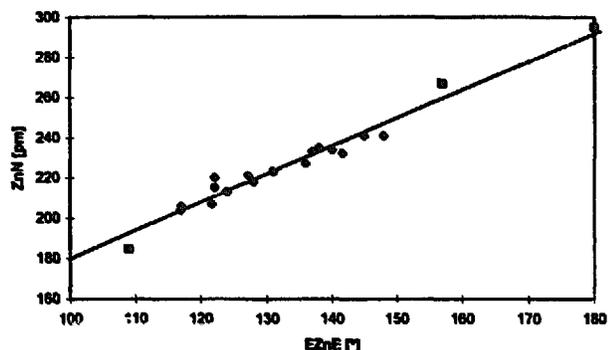


Abb. 5. Abhängigkeit des R–Zn–R-Bindungswinkels von der Zn–N-Bindungslänge in Verbindungen des Typs $R_2Zn(L)_2$ mit L als Aminobase; die eingezeichneten Wertepaare (◆) beziehen sich auf die in Tabelle 4 aufgelisteten Verbindungen, während die Derivate 1 und 2 durch Kreise markiert sind (●). Die Rechtecke (■) kennzeichnen die extrapolierten Wertepaare für ein lineares R–Zn–R-Fragment bzw. für ein tetraedrisch umgebenes Zinkatom sowie auch den Meßwert für ein dreifach koordiniertes Metallzentrum (siehe Text).

zum Metallzentrum meistens zur Winkelaufweitung des R–Zn–R-Fragments führen. Überraschenderweise führt in diesem Zusammenhang weder die Elektronegativität des Liganden R (R = Cl, CN, Amid, Alkanid, CF_3) noch sein sterischer Anspruch zu Abweichungen von der aufgestellten Beziehung.

Tabelle 5
Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($pm^2 \times 10^{-1}$) der schweren Atome von Bis(trimethylsilyl)amino-tris(trimethylsilyl)methylzink (3)

	x	y	z	U_{eq}
Zn	1144(1)	8409(1)	8667(1)	28(1)
C(1)	1578(3)	9310(1)	8037(1)	26(1)
Si(11)	-234(1)	9752(1)	7638(1)	34(1)
C(111)	2(4)	10418(2)	6822(2)	53(1)
C(112)	-1185(4)	10350(2)	8331(2)	50(1)
C(113)	-1654(4)	8979(2)	7318(2)	54(1)
Si(12)	2714(1)	8854(1)	7310(1)	31(1)
C(121)	3995(4)	8063(2)	7727(2)	44(1)
C(122)	3844(4)	9609(2)	6836(2)	45(1)
C(123)	1556(4)	8330(2)	6552(2)	48(1)
Si(13)	2676(1)	10055(1)	8649(1)	34(1)
C(131)	2712(5)	11082(2)	8238(2)	57(1)
C(132)	4672(3)	9771(2)	8860(2)	46(1)
C(133)	1899(4)	10174(3)	9574(2)	50(1)
N(2)	725(2)	7530(1)	9233(1)	33(1)
Si(21)	-948(1)	7058(1)	9015(1)	35(1)
C(211)	-1103(5)	6072(2)	9496(2)	60(1)
C(212)	-1186(5)	6848(3)	7996(2)	56(1)
C(213)	-2517(4)	7688(3)	9271(3)	60(1)
Si(22)	1927(1)	7303(1)	9997(1)	34(1)
C(221)	3489(4)	8033(3)	10076(3)	68(1)
C(222)	987(5)	7370(3)	10874(2)	56(1)
C(223)	2760(6)	6287(3)	9929(3)	68(1)

U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Tabelle 6
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von 3

Bindungslängen			
Zn–C1	194,4(2)	Zn–N2	184,6(2)
C1–Si11	188,7(2)	N2–Si21	172,2(2)
C1–Si12	189,3(2)	N2–Si22	172,8(2)
C1–Si13	189,1(2)		
Bindungswinkel			
Si11–C1–Si12	113,32(12)	C1–Zn–N2	177,82(10)
Si11–C1–Si13	111,37(12)	Si21–N2–Si22	124,51(12)
Si12–C1–Si13	112,37(12)	Si21–N2–Zn	116,93(11)
Si11–C1–Zn	108,41(11)	Si22–N2–Zn	118,18(12)
Si12–C1–Zn	104,06(11)		
Si13–C1–Zn	106,74(11)		

Bei einem R–Zn–R-Bindungswinkel von 180° extrapoliert man einen Zn–N-Abstand um 290 pm. Erst unterhalb dieses Grenzwertes sollte nach diesem Konzept die Aminobase einen Einfluß auf das R–Zn–R-Fragment ausüben, d.h. bei einem kleineren Zn–N-Abstand beobachtet man Zn–N-Wechselwirkungen, bei größeren Abständen liegt die Ablösung der Lewisbase vom Zinkatom vor. Dieser Grenzwert entspricht der Summe der van-der-Waals-Radien [6] von Zink (140 pm) und Stickstoff (155 pm).

Bei einem R–Zn–R-Bindungswinkel von 109° liegt ein unverzerrt tetraedrisch umgebenes Zinkatom vor, der aus Abb. 5 extrapolierte Zn–N-Abstand von 190 pm sollte dann einer Zink-Stickstoff-Einfachbindung entsprechen. Zum Vergleich stehen hier einige homoleptische Zink-diamide mit zweifach koordiniertem Metallzentrum mit Zn–N-Bindungslängen von 182 bis 185 pm zur Verfügung [18]. Als erstes heteroleptisches Zink-alkanid-amid konnten wir die Struktur von $(Me_3Si)_3C-Zn-N(SiMe_3)_2$ 3 lösen. Tabelle 5 enthält die Ortskoordinaten sowie die U_{ij} -Werte der schwereren Atome, Tabelle 6 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Abb. 6 zeigt das Strukturmodell und das Nummerierungsschema von 3.

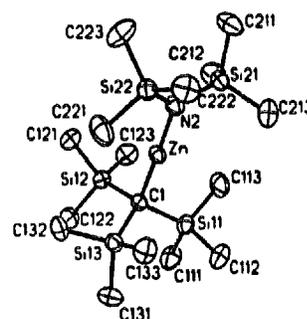


Abb. 6. Strukturmodell von Zink-bis(trimethylsilyl)amid-tris(trimethylsilyl)methanid 3. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet.

Diese Verbindung wird durch den großen Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest vor der Dismutierung in die beiden homoleptischen Derivate geschützt [1]. Auch bei dieser Verbindung beobachtet man eine Zn–N-Bindungslänge von 185 pm, während der Zn–C-Wert 194,4 pm beträgt. Dieser Zn–C-Abstand liegt im Bereich bereits strukturell untersuchter Derivate wie beispielsweise Dimethyl-, Diethyl- und Di-*n*-propylzink [19], lediglich bei sterisch überfrachteten Zink-Derivaten beobachtet man eine Bindungsdehnung auf etwa 198 pm [20,21]. Der Einfluß der Koordinationszahlerhöhung am Zinkatom läßt sich durch den Vergleich mit dem heteroleptischen $Zn_3[N(SiMe_3)_2]_2[S(2,4,6\text{-}^iPr_3C_6H_2)]_4$ [22] mit einer Verlängerung der terminalen Zn–N-Bindung auf 186,3 pm abschätzen. Bei dem tetraedrisch koordinierten Komplex Bis(1,4-dihydropyridin-1-yl)-bis(pyridyl)zink [23] treten allerdings ungewöhnlich lange, im Bereich der Zn–C-Bindungen liegende Zn–N-Abstände zu den Amid-Gruppen von 198 pm auf. Selbst dann, wenn die kleinen Ammoniak-Moleküle als Liganden wie beispielsweise im Diammin-Addukt des Acetazolamids von Zink auftreten [24], beobachtet man keine Abweichungen von dieser linearen Beziehung. Auch Bis(pyridyl)zink-diazid $(py)_2Zn(N_3)_2$ [25] sowie

die Isothiocyanate [26] gehorchen der in Abb. 5 dargestellten Beziehung, so daß man davon ausgehen darf, daß dem sterischen Anspruch sowohl der Aminobase als auch des anionischen stickstoffhaltigen Liganden eine nur untergeordnete Bedeutung zukommt. Abweichungen von diesem linearen Zusammenhang sind jedoch immer dann zu erwarten, wenn intermolekulare bzw. starke Intraliganden-Wechselwirkungen die Struktur bestimmen wie beispielsweise bei den Zinkbarbituraten, wo starke intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken die Strukturen dominieren, so daß viel zu kleine N–Zn–N-Bindungswinkel auftreten [27].

Die einzige verbleibende Frage betrifft die Moleküle mit dreifach koordiniertem Zinkatom: Wie läßt sich der stark aufgeweitete R–Zn–R-Winkel im Rahmen dieses Diagramms verstehen? Bei dem 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan-Komplex von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink [16] mit einer Koordinationszahl von drei am Zinkatom beobachtet man einen großen R–Zn–R-Bindungswinkel, so daß fast eine T-förmige Konfiguration vorliegt. Ausgehend von der Koordinationszahl vier am Metallzentrum berücksichtigt man nun den fehlenden Liganden mit dem kleinsten nicht bindenden Zn–N-Abstand von 290 pm, bildet den Mittelwert mit dem beobachteten Zn–N-Abstand und trägt diesen Wert in Abhängigkeit vom R–Zn–R-Winkel in das Diagramm (Abb. 5) ein. Da es für diese Verbindungsklasse bisher nur ein strukturell abgesichertes Beispiel gibt [16], bleibt eine genaue Überprüfung dieses Aspektes späteren Arbeiten vorbehalten.

2.3. NMR-Experimente

Die chemischen 1H -NMR-Verschiebungen der α -CH-Gruppe des Phenyl(trimethylsilyl)methyl-Liganden liegen mit Werten von 1,41 und 1,31 ppm für 1 bzw. 2 im erwarteten Bereich. Die um 0,1 ppm beobachtete Tieffeldverschiebung beruht auf dem Einfluß des elektronegativen Chlorsubstituenten. Durch die Wahl des chiralen Phenyl(trimethylsilyl)methyl-Restes erwartet man für den TMEDA-Liganden vier chemisch verschiedene Methylgruppen. Bei Verbindung 1 treten man bei Zimmertemperatur tatsächlich vier Singulets gleicher Intensität für die Methylgruppen des zweizähligen Amino-Liganden auf. Bei einer Erhöhung der Meßtemperatur verbreitern sich die Signale, bis man oberhalb der Koaleszenztemperatur nur noch ein Signal detektieren kann. Abb. 7 zeigt diese Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen der Methylgruppen des TMEDA-Liganden von Verbindung 1. Der Austauschprozeß läßt sich erklären, wenn man nach Lösen einer der Zn–N-Bindungen ein trigonal planar koordiniertes Zinkatom erhält. Durch die Rotation um die verbliebene Zn–N-Bindung und den abermaligen Angriff des dreifach koordinierten Stickstoffatoms an das Zinkatom vertauschen die Methylgruppen ihre Stellungen (Gl. (3)).

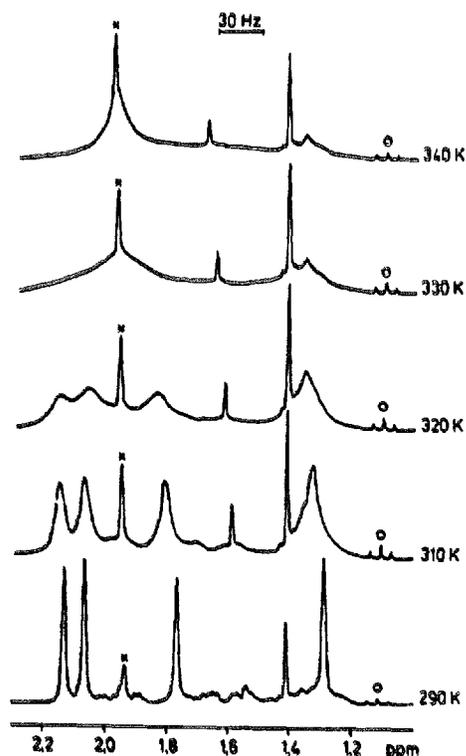
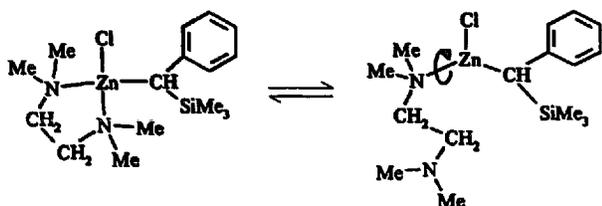


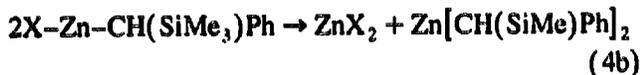
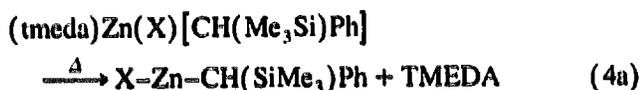
Abb. 7. Ausschnitt der temperaturabhängigen 1H -NMR-Spektren im Bereich der Methylgruppen des TMEDA-Liganden von [1,2-Bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]zinkchlorid-phenyl(trimethylsilyl)methanid 1. Mit einem Kreis ist das Triplett der Ether-Methylgruppe gekennzeichnet, das Kreuz markiert das Signal der Methylengruppe von $H_2C(SiMe_3)_2Ph$ ($[D_6]Benzol$, 200,132 MHz).

Bei dem Derivat **2** ist dieser dynamische Prozeß nicht einzufrieren. Dieser Befund deckt sich insofern mit den Kristallstrukturuntersuchungen, als die um etwa 7 pm kürzeren Zn–N-Bindungen des Chlorids **1** eine festere Bindung an das Zinkatom erwarten lassen.



2.4. Massenspektrometrie

Während kryoskopische Messungen an benzolischen Lösungen das Vorliegen undissoziierter Moleküle bestätigen, sollte beim Entfernen des TMEDA-Liganden die Dismutierung zu den homoleptischen Derivaten beobachtet werden. In der Gasphase tritt die Dissoziation des TMEDA-Komplexes auf (Gl. (4a)), teilweise gefolgt von einer Dismutierung (Gl. (4b)). Dadurch beobachtet man im Massenspektrum neben TMEDA (116 amu.) und $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{CHZnX}$ (1: X = Cl, 261 amu.; 2: X = Me, 242 amu.) auch die größere Masse von $\text{Zn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}]_2$ (390 amu.). Dieser Befund stützt zusätzlich die Beobachtung, daß der TMEDA-Ligand die heteroleptischen Zink-dialkanide vor der Dismutierung schützt, obwohl sterisch wenig anspruchsvolle Alkylgruppen an das Zinkatom gebunden sind.



3. Schlußbemerkungen

Diese Arbeit zeigt, daß zwei Alternativen zur Stabilisierung heteroleptischer Diorganylzink-Verbindungen bestehen, nämlich das Blockieren freier Koordinationsstellen und die Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten, die eine nahezu lineare Koordination am Zinkatom erzwingen. Dabei konnte bei den Aminobasen-Komplexen ein linearer Zusammenhang zwischen dem R–Zn–R-Winkel und dem Zn–N-Abstand zur Aminobase wie TMEDA, Pyridin oder 2,2'-Bipyridin gefunden werden. Diese Beziehung gilt weitgehend unabhängig von den elektronischen oder sterischen

Einflüssen der Reste am Zinkatom, so daß bei Komplexen des Typs $(\text{L})_2\text{ZnR}_2$ so verschiedenartige Gruppen R wie beispielsweise Cl, CN, Alkyl, Aryl oder NR_2 berücksichtigt werden können. Eine lange Zn–N-Bindung zum TMEDA-Liganden erlaubt den Rückschluß auf eine weniger feste Bindung an das Metallzentrum, so daß man bei $(\text{tmeda})\text{Zn}(\text{X})\text{CH}(\text{Me}_3\text{Si})\text{Ph}$ mit X = Cl (Zn–N 215 pm) bei tiefen Temperaturen vier chemisch verschiedene Methylgruppen am TMEDA-Molekül beobachtet, während bei dem methylierten Derivat (X = Me, Zn–N 223 pm) alle Methylreste des TMEDA-Liganden chemisch äquivalent sind.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von nachgereinigtem und getrocknetem Argon (BTS-Katalysator [28], P_2O_{10}) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren getrocknet und unter Argon destilliert, deuterierte Solventien entgast und mit Argon gesättigt. Die Synthese der Edukte gelang analog der bereits genannten Literaturvorschriften. Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Spektrometern AM200 und AC250 der Bruker Physik AG, positives Vorzeichen steht für Tieffeldverschiebung. Die IR-Spektren wurden an Nujolverreibungen zwischen CsBr-Scheiben an den Perkin-Elmer-Spectrophotometern 684 und 883 sowie dem Bruker FT-IR IFS66-Spektrometer aufgezeichnet (Abschätzung der Intensitäten: sehr stark vs, stark s, mittelstark m, schwach w, Schulter sh). Auf die Auflistung der in den Bereichen von 2750 bis 3000 cm^{-1} und 1350 bis 1500 cm^{-1} auftretenden und von den Schwingungen des Nujols überlagerten Banden wird verzichtet. Bei den Elementaranalysen wurde V_2O_5 zugesetzt, wegen Carbiddbildung und Ligandenverlust während der Handhabung und Verbrennung treten meist zu kleine Kohlenstoffwerte auf. Schmelzpunkte wurden unter Argon in zugeschmolzenen Kapillaren mit einer Büchi-Schmelzpunktsbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli ermittelt.

4.2. [1,2-Bis(dimethylamino)ethan-N,N']zink-phenyl(trimethylsilyl)methanid-chlorid **1**

Zu einer Suspension von 0,38 g wasserfreiem Zink(II)chlorid (2,79 mmol) in 20 ml Diethylether tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 0,80 g (TMEDA)lithium-phenyl(trimethylsilyl)methanid (2,79 mmol) in Diethylether zu. Nach 20-stündigem Rühren und dem Abtrennen des ausgefallenen Lithiumchlorids engt man die Lösung auf wenige Milliliter ein. Bei -60°C fällt Verbindung **1** kristallin an. Ausbeute: 0,65 g (1,7 mmol), 61%. Schmp.: 152°C .

NMR ($[D_6]$ Benzol, 290 K). 1H : δ 0,39 (s, SiMe₃); 1,30, 1,79, 2,06, 2,14 (s, Me von TMEDA, siehe Text); 1,35 (m, CH₂ von TMEDA); 1,41 (s, ZnCH); 6,80–7,35 (m, Ph). ^{13}C (1H): δ 0,92 (SiMe₃); 25,07 (ZnCH, $^1J(C-H) = 111,3$ Hz); 45,58, 47,63, 48,11 (Me von TMEDA); 56,55 (CH₂ von TMEDA); 120,66 (p-C von Ph); 128,30 (m-C von Ph); 128,53 (o-C von Ph); 151,66 (i-C von Ph). ^{29}Si (1H): δ 0,05 ppm.

IR: 1587 s, 1560 m, 1540 m, 1522 m, 1506 m, 1313 m, 1286 s, 1249 s, 1231 s, 1204 s, 1195 sh, 1176 m, 1169 m, 1153 m, 1125 s, 1101 m, 1061 m, 1045 m, 1027 s, 1006 m, 993 m, 951 s, 935 s, 906 m, 861 s, 831 vs, 798 s, 789 s, 765 m, 748 m, 748 m, 739 m, 711 s, 699 m, 683 m, 672 m, 626 w, 611 w, 581 w, 548 w, 501 s, 485 w, 460 w, 435 w.

MS (70 eV, QT 520 K, PT 370 K): 390 (2,8%, Zn[CH(SiMe₃)Ph]₂), 261 (2,2%, [Ph(Me₃Si)CH]ZnCl),

163 (14,4%, Ph(Me₃Si)CH), 116 (22,8%, TMEDA), 73 (25,2%, SiMe₃), 58 (100%, SiMe₂).

Kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse (ber. für Monomeres): 383 g mol⁻¹ (380,34) in einer 0,0019 M Lösung.

Elementaranalyse Gef.: C, 50,50; H, 8,16; N, 7,27; Cl, 9,27. ZnSiClN₂C₁₆H₃₁ (380,34 g mol⁻¹) ber.: C, 50,52; H, 8,21; N, 7,36; Cl, 9,32%.

4.3. [1,2-Bis(dimethylamino)ethan-N,N']zink-methanid-phenyl(trimethylsilyl)methanid 2

Zu einer Lösung von 2,23 g 1 (5,86 mmol) in 30 ml Diethylether tropft man langsam bei 0°C 3,66 ml einer 1,6 M Lösung von Lithium-methanid in Diethylether zu. Nach 20-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur destilliert man im Vakuum bei Zimmertemperatur alle

Tabelle 7

Kristalldaten von Chlor-phenyl(trimethylsilyl)methylzink · TMEDA 1, und Methyl-phenyl(trimethylsilyl)methylzink · TMEDA 2 und Tris(trimethylsilyl)methylzink-bis(trimethylsilyl)amid 4 sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Verbindung	1	2	3
Summenformel	C ₁₆ H ₃₁ ClN ₂ SiZn	C ₁₇ H ₃₄ N ₂ SiZn	C ₁₆ H ₄₅ NSi ₃ Zn
Molmasse [g mol ⁻¹]	380,34	359,92	437,35
Meßtemperatur [K]	193	193	193
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe [29]	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P2 ₁ /n (Nr. 14)
a [pm]	974,9(3)	974,74(8)	904,74(7)
b [pm]	985,2(3)	998,03(8)	1668,72(9)
c [pm]	1262,6(3)	1276,21(9)	1806,76(8)
α [°]	67,35(2)	67,492(5)	90
β [°]	78,42(2)	77,880(6)	94,670(5)
γ [°]	63,02(2)	63,291(5)	90
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	996,9(5)	1023,49(14)	2718,7(3)
Z	2	2	4
d_{001} [g cm ⁻³]	1,267	1,168	1,117
μ [mm ⁻¹] ^a	1,423	1,256	1,124
Scanmodus, -breite [°]	ω , 1,6	ω , 1,2	ω , 1,0
Scangeschw. [° min ⁻¹]	variabel, 4–60	variabel, 3–60	variabel, 4–60
Meßbereich [°]	3,5 < 2 θ < 50,0	3,5 < 2 θ < 58,0	3,4 < 2 θ < 56,0
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	0 ≤ h ≤ 12 -11 ≤ k ≤ 11 -16 ≤ l ≤ 16	0 ≤ h ≤ 13 -11 ≤ k ≤ 12 -17 ≤ l ≤ 17	0 ≤ h ≤ 11 0 ≤ k ≤ 22 -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	4187	5604	6930
Sym.-unabh. Reflexe	3506 (0,0815)	5307 (0,0495)	6530 (0,0300)
Verw. Reflexe N ₀	3371	5306	6526
Restraints	0	0	0
Zahl der Parameter N _p	306	326	388
N ₀ /N _p	11	16	16
R-Werte (alle Daten)			
wR ₂ an F ² (g) ^b	0,1214 (0,0626)	0,1067 (0,0609)	0,0982 (0,0430)
R ₁	0,0768	0,0514	0,0669
R-Werte mit I > 2 σ (I) Daten			
wR ₂ an F ²	0,1121	0,1000	0,0868
R ₁	0,0498	0,0400	0,0401
Gütefaktor s an F ²	1,020	1,106	1,040
Restelektronendichte [e 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	0,71; -0,48	0,68; -0,74	0,35; -0,40

^aLinearer Absorptionskoeffizient $\mu = \sum \sigma_i / V$

^bSHELXL-93; $wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^{1/2} / \sum [w(F_o^2)]^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (gP)^2$; $P = [\text{Max}(F_o^2) + 2F_c^2] / 3$; $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; Gütefaktor der Anpassung: $s = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_o - N_p)]^{1/2}$.

flüchtigen Bestandteile ab. Den Rückstand nimmt man in *n*-Pentan auf und entfernt das unlösliche Lithiumchlorid durch Filtration. Bei -10°C kristallisiert **2** aus. Ausbeute: 1,10 g (3,06 mmol), 52%. Schmp.: 121°C .

NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, 300 K). ^1H : δ $-0,55$ (s, ZnMe); $0,31$ (s, SiMe₃); $1,31$ (s, ZnCH); $1,70$ (s, Me von TMEDA); $6,80$ – $7,20$ (m, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ $-10,96$ (ZnMe); $1,19$ (SiMe₃); $27,64$ (ZnCH, $^1J(\text{C}-\text{H}) = 111,6$ Hz); $46,85$ (Me von TMEDA); $56,84$ (CH₂ von TMEDA); $119,53$ (p-C von Ph); $127,80$ (m-C von Ph); $128,34$ (o-C von Ph); $153,90$ (i-C von Ph). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: δ $-1,56$ ppm.

IR: 1586 vs, 1559 s, 1541 s, 1521 s, 1353 m, 1287 vs, 1247 s, 1233 vs, 1203 vs, 1186 s, 1174 s, 1164 s, 1144 s, 1126 s, 1097 m, 1063 s, 1045 m, 1029 s, 1011 s, 993 m, 970 m, 950 s, 913 s, 896 s, 859 vs, 833 vs, 794 s, 782 s, 769 s, 739 s, 722 s, 706 s, 678 sh, 670 s, 640 m, 621 m, 584 w, 575 m, 544 m, 501 m, 496 m, 470 m, 334 w.

MS (70 eV, QT 420 K, PT 330 K): 390 (0,7%, Zn[CH(SiMe₃)Ph]₂), 242 (3,7%, Ph(Me₃Si)CHZnMe), 164 (4,4%, Ph(Me₃Si)CH₂), 148 (27,2%, Ph(Me₂Si)CH), 135 (8,7%, Ph(MeSi)CH), 116 (8,7%, TMEDA), 95 (0,25%, ZnMe₂), 73 (73%, SiMe₃), 58 (100%, SiMe₂).

Elementaranalyse Gef.: C, 56,51; H, 9,46; N, 7,73. ZnSiN₂C₁₇H₃₄ (359,92) g mol⁻¹) ber.: C, 56,73; H, 9,52; N, 7,78%.

4.4. Einkristallstrukturuntersuchungen von **1**, **2** und **3**

Die für die Einkristallstrukturuntersuchung geeigneten Einkristalle wurden bei -80°C auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens (Mo K α -Strahlung, Graphitmonochromator) zentriert. Die auf dem Diffraktometer bestimmten und verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Alle 98 Reflexe wurden zwei Intensitäts- und Orientierungskontrollreflexe vermessen, die keinen signifikanten Intensitätsabfall aufwiesen. Für die Derivate **1** und **3** führte die semiempirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan) zur Verbesserung der Struktur, auf eine Extinktionskorrektur konnte in allen Fällen verzichtet werden.

Die Strukturlösung gelang mit dem Programmsystem SHELXL PLUS (PC-Version) [30a], die Verfeinerungen erfolgten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach Gauß mit dem Programmsystem SHELXL-93 [30b], wobei die Funktion $\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]$ minimalisiert wurde. Es fanden die Atomformfaktoren der neutralen Elemente für Zn, Cl, Si, N und C nach Cromer und Mann [31] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [32] Verwendung.

Bei den Strukturen gelang die anisotrope Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome und die isotrope Berücksichtigung der H-Atome.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59239 angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), 53170 Bonn, und dem Fonds der Chemischen Industrie, 60329 Frankfurt/M., für die großzügige finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, J. Weidlein und S. Henkel, *J. Organomet. Chem.*, **469** (1994) 135.
- [2] M. Westerhausen, B. Rademacher, M. Wieneke und W. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] B. Rademacher, W. Schwarz und M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621** (1995) 1395.
- [4] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking und G. Boche, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 543.
- [5] (a) K. Nützel, in E. Müller (Hrsg.), *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. 13/2a, Thieme, Stuttgart, 1973, S. 553. (b) J. Boersma, in Sir G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1992, S. 823, Chap. 16 und dort zitierte Literatur.
- [6] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie — Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin, 1988, S. 278.
- [7] I. Antes und G. Frenking, *Organometallics*, **14** (1995) 4263.
- [8] M.A. Khan und D.G. Tuck, *Acta Crystallogr.*, **C40** (1984) 60; siehe auch R. Gregorzik und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **127** (1994) 1857.
- [9] C.J. Tokar, B. Kettler und W.B. Tolman, *Organometallics*, **11** (1992) 2737.
- [10] (a) A. Monge, M. Martinez-Ripoll und S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr.*, **B33** (1977) 2329. (b) A. Monge, M. Martinez-Ripoll und S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr.*, **B34** (1978) 2847.
- [11] (a) A.J. De Koning, J. Boersma und G.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, **186** (1980) 159. (b) A.L. Spek, *Cryst. Struct. Commun.*, **11** (1982) 1621.
- [12] M. Westerhausen, B. Rademacher und W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, **427** (1992) 275.
- [13] M. Kaupp, H. Stoll, H. Preuss, W. Kaim, T. Stahl, G. van Koten, E. Wissing, W.J.J. Smeets und A.L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 5606.
- [14] P. O'Brian, M.B. Hursthouse, M. Motevalli, J.R. Walsh und A.C. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **449** (1993) 1.
- [15] M.B. Hursthouse, M. Motevalli, P. O'Brian und J.R. Walsh, *Organometallics*, **10** (1991) 3196.
- [16] M. Westerhausen, B. Rademacher und W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619** (1993) 675.
- [17] R.J. Neustadt, T.H. Cymbaluk, R.D. Ernst und F.W. Cagle, Jr., *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 2375.
- [18] (a) P.P. Power, K. Ruhlandt-Senge und S.C. Shoner, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 5013. (b) W.S. Rees, D.M. Green und W. Hesse, *Polyhedron*, **11** (1992) 1667. (c) A. Haaland, K. Hedberg und P.P. Power, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 1972.

- [19] A. Almenningen, T.U. Helgaker, A. Haaland und S. Samdal, *Acta Chem. Scand.*, A36 (1982) 159; siehe auch M. Westerhausen und B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.*, 443 (1993) 25.
- [20] M. Westerhausen, B. Rademacher und W. Poll, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 175.
- [21] (a) S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, A. Habtemariam, P.B. Hitchcock und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 437 (1992) 41. (b) F.I. Aigbhirhio, S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, A. Habtemariam, P.B. Hitchcock und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 149.
- [22] H. Grützmacher, M. Steiner, H. Pritzkow, L. Zsolnai, G. Hutter und A. Sebald, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2199.
- [23] (a) A.J. De Koning, J. Boersma und G.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 159. (b) A.L. Spek, *Cryst. Struct. Commun.*, 11 (1982) 1621.
- [24] U. Hartmann und H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4676.
- [25] I. Agrell, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 1247.
- [26] (a) J. Lipkowski, *J. Coord. Chem.*, 22 (1990) 153. (b) J. Pickardt, G.-T. Gong, S. Wischnack und C. Steinkopff, *Z. Naturforsch.*, 49b (1994) 325.
- [27] (a) B.C. Wang und B.M. Craven, *Chem. Commun.*, (1971) 290. (b) L. Nassimbeni und A. Rodgers, *Acta Crystallogr.*, B30 (1974) 1953.
- [28] M. Schütze, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 697.
- [29] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2. Aufl., Reidel, Dordrecht, 1984.
- [30] (a) SHELXTL PLUS (PC-Version), Siemens Analytical X-Ray Instruments, 1989. (b) G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [31] D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 321.
- [32] R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.