

Journal of Organometallic Chemistry, 441 (1992) 177–184
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22973

Beiträge zur Chemie organometallischer metallacyclischer Nebengruppenmetallverbindungen

VI *. Synthese und Eigenschaften

von Zincacyclohexankomplexen

des Typs $\{\text{Li}(\text{D})_2\}_2\text{Zn}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2$
 ($\text{D} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; $2\text{D} = (\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$);

Molekülstruktur von

$\{\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2\text{Zn}(\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})_2$

Hans-Otto Fröhlich, Birgit Kosan

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena,
 August-Bebel-Straße 2, O-6900 Jena (Deutschland)*

Bernd Müller

*Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Lessingstraße 10,
 O-6900 Jena (Deutschland)*

und Wolfgang Hiller

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,
 W-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Mai 1992)

Abstract

$\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reacts with lithium/sodium-alloy (1% sodium) and ZnCl_2 in ether (Et_2O) to give $\{\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2\}_2\text{Zn}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2})_2$ (**1**) (yield 80%). DTA investigations showed that thermal decomposition of **1** takes place at 172°C . By addition of $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (tmed) to **1** in ether, $\{\text{Li}(\text{tmed})\}_2\text{Zn}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2})_2$ (**2**) was formed. Both complexes were characterized by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and **2** by X-ray diffraction methods.

Zusammenfassung

$\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reagiert mit Lithium/Natrium-Legierung (1% Natrium) in Gegenwart von ZnCl_2 in Ether (Et_2O) in ca. 80%iger Ausbeute zu $\{\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2\}_2\text{Zn}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2})_2$ (**1**). Wie DTA-

Correspondence to: Prof. H.-O. Fröhlich.

* V. Mitteilung vgl. Lit. [1].

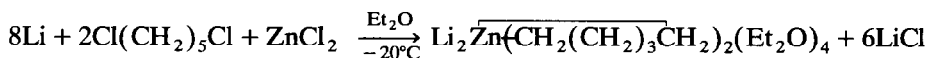
Untersuchungen zeigten, zersetzt sich **1** bei 172°C. In Ether reagiert **1** mit $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (tmed) zu $\{\text{Li}(\text{tmed})_2\}_2\text{Zn}\langle\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\rangle_2$ (**2**). Beide Komplexe wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch sowie **2** röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

Einleitung

Die Chemie organometallischer metallacyclischer Verbindungen ist, wie die steigende Zahl entsprechender Veröffentlichungen zeigt, von hohem aktuellem Interesse, da viele katalytisch und synthetisch wichtige durch Übergangsmetallkomplexe initiierte Reaktionen über metallacyclische Intermediate verlaufen [2–6]. In unserem Arbeitskreis beschäftigen wir uns seit etwa 10 Jahren mit der Synthese, Reaktivität und Struktur vor allem von Verbindungen des Typs $\text{M}^{\text{I}}_m\text{M}^{\text{n}}(\text{CR}_2\text{-(CR}_2)_x\text{CR}_2)_y(\text{solv.})_z$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}$; $\text{M}^{\text{n}} = \text{Nebengruppenmetall}$; $\text{R} = \text{H, Alkyl, Aryl}$; $x = 2, 3$; $y = (m + n)/2$; solv. = Ether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Amin; $z = 1\text{--}6$), die oft eine erstaunliche thermische Stabilität sowie hohe chemische Reaktivität aufweisen [7,8]. Nachfolgend wird über erste Ergebnisse der Synthese und Charakterisierung von Zinkcyclohexankomplexen berichtet.

Ergebnisse

Da die Umsetzung von 1,5-Dichlorpentan mit feinverteiltem Lithium in Ether 1,5-Dilithiumpentan in nur geringer Ausbeute liefert und etherische Lösungen von aus 1,5-Dibrompentan und Lithium dargestelltem Dilithiumpentan große Mengen an gelöstem Lithiumbromid enthalten, die erfahrungsgemäß die Isolation halogenidfreier metallacyclischer Systeme erschweren, setzten wir Zinkchlorid gemeinsam mit Lithium und Dichlorpentan gemäß



um. Es wurde hierbei eine Lithium-Natrium-Legierung (mit *ca.* 1% Natrium) in fein verteilter Form eingesetzt. Zu dieser etherischen Suspension wurde unter Rühren eine Lösung von ZnCl_2 und 1,5-Dichlorpentan (Molverhältnis 1 : 2,7) in Ether langsam zugegeben. Nach dem "Anspringen" der Reaktion kühlte man das Reaktionsgemisch auf -20°C und fügte tropfenweise die restliche $\text{ZnCl}_2/\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$ -Lösung dem Reaktionsgemisch zu. Nach beendeter Umsetzung wurden die Festprodukte mit Hilfe einer mit trockenem Kieselgur bedeckten Fritte abgetrennt. Nun kühlte man das Filtrat auf -78°C , wobei der chloridfreie, farblose, luftempfindliche Komplex $\text{Li}_2\text{Zn}\langle\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\rangle_2(\text{Et}_2\text{O})_4$ (**1**) in 79%iger Ausbeute (bezogen auf ZnCl_2) auskristallisierte.

Die in spezielle Glaskugelröhrchen eingeschmolzene Verbindung **1** wurde differentialthermoanalytisch untersucht und dabei ein Zersetzungspunkt von 172°C gefunden. Das ^1H NMR-Spektrum von

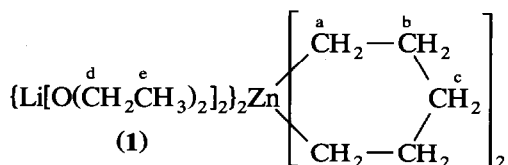


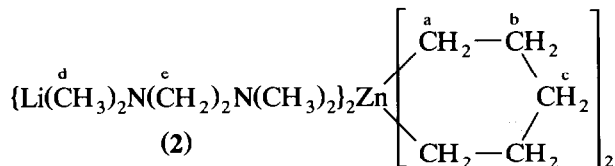
Tabelle 1

¹H und ¹³C Daten von 1 und 2

| Verbindung | ¹ H NMR (ppm) | ¹³ C NMR (ppm) |
|----------------|--|---|
| 1 | 0.53 (8H, t, a-CH ₂) 2.52 (8H, m, b-CH ₂) 2.06 (4H, m, c-CH ₂) 1.02 (24H, t, e-CH ₃) 3.23 (16H, q, d-CH ₂) | |
| 2 ^a | -0.22 (8H, t, a-CH ₂) 2.58 (8H, m, b-CH ₂) 2.0 (28H, m, c-CH ₂ , d-CH ₃) 1.8 (8H, s, e-CH ₂) | 8.2 (a-C) 29.9 (b-C) 34.4 (c-C) 46.1 (d-C) 57.0 (e-C) |

^a Werte (ppm) für tmed in C₆D₆: ¹H d-CH₃, 2.06; e-CH₂, 2.29. ¹³C: d-C, 45.8; e-C, 58.2.

weist bei Raumtemperatur 5 Signale auf (s. Tabelle 1). Gibt man zu in Ether gelöstem 1 Tetramethylethylendiamin (tmed) im Molverhältnis 1:2,2, so erhält man nach Abkühlung der Lösung auf -78°C (Li(tmed))₂Zn(CH₂(CH₂)₃CH₂)₂ (2) in Form farbloser Kristalle in nahezu quantitativer Ausbeute. Mittels DTA-Untersuchung von 2 konnte ein Zersetzungspunkt von 170°C ermittelt werden. Dieses Resultat zeigt, daß die Komplexe 1 und 2 nahezu gleiche thermische Stabilität aufweisen. Im ¹H NMR-Spektrum von



findet man infolge von Überlagerungen nur 4 Signale (s. Tabelle 1). Das ¹³C NMR-Spektrum aber weist die erwarteten 5 Signale auf (s. Tabelle 1).

Kristallstruktur von 2

Die Verbindung kristallisiert aus Diethylether, dem wenige Tropfen Tetramethylethylendiamin zugegeben wurden, in Form farbloser blättchenförmiger Kristalle.

Alle röntgenographischen Untersuchungen erfolgten mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius. Aus 100 exakt zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel ergaben sich die Gitterkonstanten zu $a = 16.0338(5)$, $b = 10.1767(3)$, $c = 17.9785(3)$ Å und $\beta = 107.015(1)^\circ$. Aus den gefundenen Auslöschungen ließ sich eindeutig die Raumgruppe $P2_1/c$ ableiten. Im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3\text{--}62^\circ$ wurden mit Cu-K α -Strahlung (Graphitmonochromator) und $\omega\text{--}2\theta$ scan 4800 Intensitäten registriert. Nach den üblichen Korrekturen und der Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters verblieben 3730 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, die für die Verfeinerungsrechnungen verwendet wurden. Das Strukturmodell folgte aus einer Pattersonsynthese. Die abschließende Verfeinerung aller Lageparameter mit anisotropen Auslen-

Tabelle 2

Ausgewählte Abstände (Å) in 2

| | | | |
|--------|----------|---------|----------|
| Zn-C1 | 2.133(4) | N4-C18 | 1.465(8) |
| Zn-C5 | 2.122(5) | N4-C21 | 1.438(8) |
| Zn-C6 | 2.127(5) | N4-C22 | 1.434(8) |
| Zn-C10 | 2.127(4) | N4-Li2 | 2.138(8) |
| Zn-Li1 | 2.446(6) | C1-C2 | 1.529(5) |
| Zn-Li2 | 2.459(7) | C1-Li2 | 2.282(7) |
| N1-C11 | 1.477(6) | C2-C3 | 1.534(7) |
| N1-C13 | 1.446(7) | C3-C4 | 1.535(7) |
| N1-C14 | 1.471(7) | C4-C5 | 1.542(7) |
| N1-Li1 | 2.124(8) | C5-Li1 | 2.257(8) |
| N2-C12 | 1.469(7) | C6-C7 | 1.532(6) |
| N2-C15 | 1.463(6) | C6-Li1 | 2.299(8) |
| N2-C16 | 1.466(8) | C7-C8 | 1.527(8) |
| N2-Li1 | 2.125(6) | C8-C9 | 1.544(9) |
| N3-C17 | 1.423(9) | C9-C10 | 1.549(8) |
| N3-C19 | 1.458(8) | C10-Li2 | 2.326(9) |
| N3-C20 | 1.409(8) | C11-C12 | 1.526(9) |
| N3-Li2 | 2.134(8) | C17-C18 | 1.524(9) |

kungsparametern sowie der Einbeziehung der H-Atompositionen in die Strukturformelrechnung führte zu einem R-Wert von 0.051 und $R_w = 0.062$ mit 263 Parametern. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung befinden sich in Form der Abstände und Winkel in den Tabellen 2 und 3, die Lageparameter der Atome in Tabelle 4 *. Eine Abbildung der Struktur zusammen mit der Atombezeichnung ist in Abb. 1 dargestellt. Alle Rechnungen erfolgten mit den Programmen MOLEN ** und SCHAKAL ***.

Diskussion der Struktur von 2

Das Zn-Atom ist in nahezu gleichem Abstand (kürzester Abstand: 2.122 Å, längster Abstand: 2.133 Å) von 4 C-Atomen umgeben. Die Bindungswinkel C_1 -Zn- C_5 und C_6 -Zn- C_{10} der beiden Zincyclohexanringe sind signifikant kleiner (101.1° bzw. 102.4°) als die Bindungswinkel C_1 -Zn- C_6 (106.4°) und C_1 -Zn- C_{10} (119.2°) bzw. C_5 -Zn- C_{10} (110°) und C_5 -Zn- C_6 (118.6°). Dies zeigt, daß eine merkliche Abweichung von der regulär tetraedrischen Koordinationsgeometrie vorliegt.

Der Zn-C-Abstand ist etwa 0.19 Å größer als im linear gebauten $Zn(CH_3)_2$ [9] und entspricht einer gelockerten Bindung, wie sie allgemein von "at-Komplexen" diskutiert wird [10]. Die Li-Zn-Abstände wurden zu 2.446 Å bzw. 2.459 Å gefunden und sind somit kleiner als die Summe der Kovalenzradien (2.48 Å). Der

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55350, der Autoren und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

** MOLEN, Programmpaket zur Strukturbestimmung, Fa. Enraf-Nonius, Delft, Netherlands.

*** SCHAKAL, Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen, E. Keller, Universität Freiburg, Deutschland.

Tabelle 3

Ausgewählte Winkel (°) in 2

| | | | |
|------------|----------|------------|----------|
| C1-Zn-C5 | 101.1(2) | C2-C1-Li2 | 147.7(4) |
| C1-Zn-C6 | 106.4(2) | C1-C2-C3 | 113.3(3) |
| C1-Zn-C10 | 119.2(2) | C2-C3-C4 | 116.4(4) |
| C1-Zn-Li1 | 117.3(2) | C3-C4-C5 | 114.2(4) |
| C1-Zn-Li2 | 59.1(2) | Zn-C5-C4 | 101.2(3) |
| C5-Zn-C6 | 118.6(2) | Zn-C5-Li1 | 67.8(2) |
| C5-Zn-C10 | 110.1(2) | C4-C5-Li1 | 142.8(3) |
| C5-Zn-Li1 | 58.7(2) | Zn-C6-C7 | 99.9(3) |
| C5-Zn-Li2 | 115.8(2) | Zn-C6-Li1 | 67.0(2) |
| C6-Zn-C10 | 102.4(2) | C7-C6-Li1 | 150.8(4) |
| C6-Zn-Li1 | 59.9(2) | C6-C7-C8 | 113.8(4) |
| C6-Zn-Li2 | 125.5(2) | C7-C8-C9 | 117.0(4) |
| C10-Zn-Li1 | 123.5(2) | C8-C9-C10 | 113.9(4) |
| C10-Zn-Li2 | 60.4(2) | Zn-C10-C9 | 99.0(3) |
| Li1-Zn-Li2 | 173.6(2) | Zn-C10-Li2 | 66.9(2) |
| C11-N1-C13 | 110.0(4) | C9-C10-Li2 | 153.0(4) |
| C11-N1-C14 | 110.1(4) | N1-C11-C12 | 110.9(4) |
| C11-N1-Li1 | 104.2(3) | N2-C12-C11 | 111.3(4) |
| C13-N1-C14 | 109.0(5) | N3-C17-C18 | 127.9(7) |
| C13-N1-Li1 | 104.2(4) | N4-C18-C17 | 122.2(7) |
| C14-N1-Li1 | 108.6(4) | Zn-Li1-N1 | 135.6(3) |
| C12-N2-C15 | 111.3(4) | Zn-Li1-N2 | 137.9(3) |
| C12-N2-C16 | 109.6(5) | Zn-Li1-C5 | 53.4(2) |
| C12-N2-Li1 | 102.7(3) | Zn-Li1-C6 | 53.1(2) |
| C15-N2-C16 | 108.9(4) | N1-Li1-N2 | 86.5(3) |
| C15-N2-Li1 | 110.8(3) | N1-Li1-C5 | 109.8(4) |
| C16-N2-Li1 | 113.5(3) | N1-Li1-C6 | 120.7(4) |
| C17-N3-C19 | 107.8(5) | N2-Li1-C5 | 119.1(3) |
| C17-N3-C20 | 109.6(5) | N2-Li1-C6 | 114.0(3) |
| C17-N3-Li2 | 101.8(4) | C5-Li1-C6 | 106.6(3) |
| C19-N3-C20 | 109.9(6) | Zn-Li2-N3 | 135.3(4) |
| C19-N3-Li2 | 117.6(3) | Zn-Li2-N4 | 139.1(4) |
| C20-N3-Li2 | 109.8(5) | Zn-Li2-C1 | 53.3(2) |
| C18-N4-C21 | 108.5(5) | Zn-Li2-C10 | 52.7(2) |
| C18-N4-C22 | 108.9(5) | N3-Li2-N4 | 85.5(3) |
| C18-N4-Li2 | 102.7(4) | N3-Li2-C1 | 118.6(4) |
| C21-N4-C22 | 111.5(5) | N3-Li2-C10 | 116.7(3) |
| C21-N4-Li2 | 110.2(3) | N4-Li2-C1 | 112.1(3) |
| C22-N4-Li2 | 114.6(4) | N4-Li2-C10 | 117.9(3) |
| Zn-C1-C2 | 99.2(3) | C1-Li2-C10 | 105.7(4) |
| Zn-C1-Li2 | 67.7(2) | | |

Winkel zwischen den Verbindungslinien $\text{Li}_1\text{-Zn}$ und $\text{Li}_2\text{-Zn}$ wurde zu 173.6° gefunden. Die Abstände $\text{Li}_1\text{-C}_5$ (2.257 Å) und $\text{Li}_1\text{-C}_6$ (2.299 Å) sowie $\text{Li}_2\text{-C}_1$ (2.282 Å) und $\text{Li}_2\text{-C}_{10}$ (2.326 Å) sind vergleichbar mit dem im $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ [11] (Li-C 2.28 Å). Die deutliche Koordinationsverzerrung findet ihren Ausdruck auch darin, daß der Winkel zwischen den durch die Atome $\text{C}_6\text{-Zn-C}_{10}$ und $\text{C}_5\text{-Zn-C}_1$ aufgespannten Flächen 81.8° beträgt und damit merklich vom Idealwert 90° abweicht.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma BRUKER, Typ AC 200F (^1H , 200 MHz; ^{13}C , 50 MHz; als innerer Standard diente C_6H_6), aufgenommen. Für die gaschromatographischen Bestimmungen stand der Gaschromatograph 183 der Firma GIEDE zur Verfügung. Für die DTA-Untersuchungen stand ein Eigenbaugerät zur Verfügung. Die Substanzen wurden in spezielle, am Boden nach innen gewölbte Glasröhrchen eingeschmolzen. In der Bodenwölbung befand sich der Meßfühler. Als Vergleichssubstanz diente Al_2O_3 . Die Aufheizgeschwindigkeit der Probe betrug 5.0 K/min.

(1) Synthese von $\{\text{Li}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\}_2\overline{\text{Zn}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2)_2}$ (1)

„Lithium-Sand“ (2.8 g, 0.4 mol Li) (feindisperse Li/Na-Legierung mit ca. 1% Na) werden in ca. 100 ml Diethyl ether vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Wasserfreies ZnCl_2 (4.1 g, 0.03 mol) und 1,5-Dichlorpentan (11.3 g, 0.08 mol), gelöst in

Tabelle 4

Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter

| Atom | x | y | z | B_{eq} |
|------|------------|------------|------------|-----------------|
| Zn | 0.25186(3) | 0.06241(5) | 0.22358(3) | 2.64(1) |
| N1 | 0.3501(2) | 0.4284(4) | 0.3234(2) | 3.76(8) |
| N2 | 0.4725(2) | 0.2214(4) | 0.3945(2) | 3.34(8) |
| N3 | 0.0351(2) | -0.1979(4) | 0.1687(2) | 4.05(9) |
| N4 | 0.1341(2) | -0.2410(4) | 0.0592(2) | 4.07(9) |
| C1 | 0.2790(3) | -0.1405(4) | 0.2491(2) | 3.06(9) |
| C2 | 0.3306(3) | -0.1292(4) | 0.3350(3) | 3.4(1) |
| C3 | 0.2729(3) | -0.1020(5) | 0.3879(3) | 4.1(1) |
| C4 | 0.2020(3) | 0.0032(5) | 0.3599(3) | 4.0(1) |
| C5 | 0.2337(2) | 0.1297(4) | 0.3295(2) | 3.06(9) |
| C6 | 0.3585(3) | 0.1381(5) | 0.1890(2) | 3.39(9) |
| C7 | 0.3216(3) | 0.1247(6) | 0.1005(3) | 4.8(1) |
| C8 | 0.2503(4) | 0.2244(6) | 0.0639(3) | 5.7(1) |
| C9 | 0.1787(3) | 0.2451(5) | 0.1044(3) | 4.6(1) |
| C10 | 0.1428(3) | 0.1156(5) | 0.1285(3) | 3.5(1) |
| C11 | 0.4224(4) | 0.4511(5) | 0.3950(3) | 5.4(1) |
| C12 | 0.4990(3) | 0.3600(6) | 0.3984(3) | 5.3(1) |
| C13 | 0.2696(4) | 0.4793(5) | 0.3328(4) | 7.1(2) |
| C14 | 0.3682(4) | 0.4947(5) | 0.2571(3) | 5.4(1) |
| C15 | 0.4612(3) | 0.1774(5) | 0.4684(3) | 4.4(1) |
| C16 | 0.5391(3) | 0.1397(6) | 0.3761(3) | 5.7(1) |
| C17 | 0.0153(5) | -0.2925(9) | 0.1077(4) | 15.6(2) |
| C18 | 0.0553(5) | -0.3141(7) | 0.0592(4) | 9.9(2) |
| C19 | 0.0428(4) | -0.2671(7) | 0.2414(4) | 8.2(2) |
| C20 | -0.0324(4) | -0.1044(8) | 0.1551(7) | 14.5(3) |
| C21 | 0.2061(4) | -0.3315(7) | 0.0749(3) | 7.5(2) |
| C22 | 0.1199(5) | -0.1785(8) | -0.0149(4) | 8.3(2) |
| Li1 | 0.3513(4) | 0.2222(7) | 0.3056(4) | 2.9(1) |
| Li2 | 0.1500(4) | -0.1086(7) | 0.1547(4) | 3.1(1) |

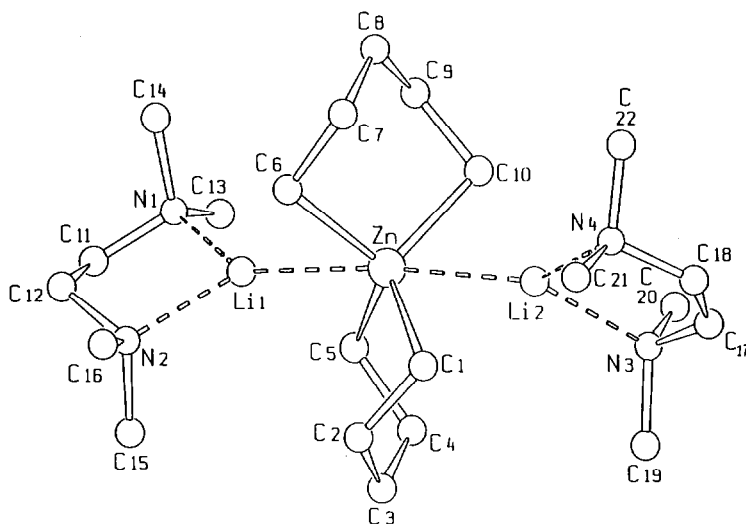


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung von 2.

50 ml Ether, werden unter Rühren zur "Lithium-Sand"-Suspension getropft. Nach dem "Anspringen" der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf -20°C abgekühlt und bei dieser Temperatur der Rest der $\text{ZnCl}_2/1,5\text{-Dichlorpentan}$ -Lösung langsam zugegeben. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 2 h bei -20°C gerührt und danach das entstandene LiCl mit Hilfe einer mit trockenem Kieselgur belegten G3-Fritte abgetrennt. Nun wird das Filtrat auf -78°C gekühlt, wobei sich ein farbloses Kristallinat abscheidet. Die Kristalle werden bei ca. -20°C auf einer G3-Fritte gesammelt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die isolierte Verbindung 1 ist halogenidfrei.

Ausbeute: 12.3 g (= 79.2% d. Th.). $\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{Li}_2\text{O}_4\text{Zn}$ 516.024 g/mol. Anal. gef.: Li 2.5; Zn 12.7; OC_4H_{10} 58.4; C_5H_{10} 26.5. ber.: Li 2.69; Zn 12.67; OC_4H_{10} 57.45; C_5H_{10} 27.18%.

(2) Darstellung von $\{\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2\overline{\text{Zn}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2)_2}$ (2)

2.6 g (0.005 mol) 1 werden in 50 ml Ether gelöst und die Lösung auf 0°C gekühlt. Nun werden 1.7 ml (0.011 mol) Tetramethylethyldiamin zugegeben, die Lösung wird filtriert und das Filtrat langsam auf -78°C gekühlt. Die so erhaltenen Kristalle von 2 werden auf einer Fritte gesammelt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.15 (= 95.1% d. Th.). $\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{Li}_2\text{N}_4\text{Zn}$ 451.95 g/mol. Anal. gef.: Li 2.9; Zn 14.2; $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ 49.3; C_3H_{10} 30.4. ber.: Li 3.07; Zn 14.47; $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ 51.43; C_3H_{10} 31.04%.

Dank

Unser Dank gilt der Universität Tübingen sowie Herrn Prof. Dr. J. Strähle für das Interesse und die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Desweiteren danken

wir Herrn Dr. Undeutsch für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn Dr. Ludwig für die DTA-Messungen.

Literatur

- 1 H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa und H. Görts, *J. Organomet. Chem.*, 441 (1992) 177.
- 2 S.D. Chappel und D.J. Cole-Hamilton, *Polyhedron*, 1 (1982) 739.
- 3 R. Bertani, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Marchetti, V. Adovasio, M. Nardelli und S. Pucci, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 2983.
- 4 R.H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 864.
- 5 J.M. O'Connor, Lin Pu und R.K. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 9627.
- 6 D.H. Gibson, K. Owens, S.K. Mandal, W.E. Sattich und J.F. Richardson, *Organometallics*, 9 (1990) 424.
- 7 H.-O. Fröhlich und B. Kosan, E. Anton und V. Griehl, DD 278794 A1.
- 8 H.-O. Fröhlich und B. Kosan, E. Anton, V. Griehl, H. Schreer, B. Hipler, P. Scholz, A. Göbel, B. Hofmann, U. Bößneck, W. Klein und H. Schönberg, DE 3936096.
- 9 R.E. Rundle, *Survey of Progress in Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1963, S. 95.
- 10 W. Tochtermann, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 355.
- 11 E. Weiss und E.A.C. Lucken, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 197.