

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

#### Molekülstruktur von

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

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  $\text{ZnCl}_2$  in ether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) to give  $\{\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2\}_2\overline{\text{Zn}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2)_2}$  (**1**) (yield 80%). DTA investigations showed that thermal decomposition of **1** takes place at  $172^\circ\text{C}$ . By addition of  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (tmed) to **1** in ether,  $\{\text{Li}(\text{tmed})\}_2\overline{\text{Zn}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2)_2}$  (**2**) was formed. Both complexes were characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  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  $\text{ZnCl}_2$  in Ether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) in ca. 80%iger Ausbeute zu  $\{\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2\}_2\overline{\text{Zn}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2)_2}$  (**1**). Wie DTA-

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

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





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 ( $101.1^\circ$  bzw.  $102.4^\circ$ ) als die Bindungswinkel  $C_1$ -Zn- $C_6$  ( $106.4^\circ$ ) und  $C_1$ -Zn- $C_{10}$  ( $119.2^\circ$ ) bzw.  $C_5$ -Zn- $C_{10}$  ( $110^\circ$ ) und  $C_5$ -Zn- $C_6$  ( $118.6^\circ$ ). 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  $173.6^\circ$  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] ( $\text{Li-C}$  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  $81.8^\circ$  beträgt und damit merklich vom Idealwert  $90^\circ$  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 ( $^1\text{H}$ , 200 MHz;  $^{13}\text{C}$ , 50 MHz; als innerer Standard diente  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Wasserfreies  $\text{ZnCl}_2$  (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	$B_{\text{eq}}$
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)

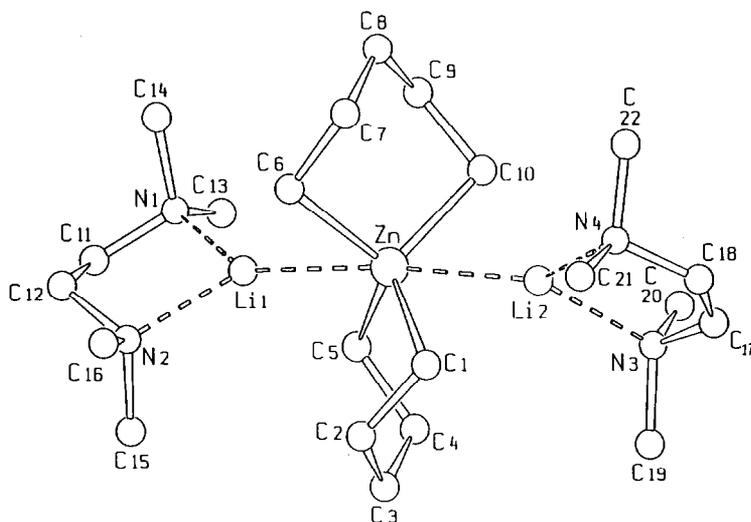


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung von 2.

50 ml Ether, werden unter Rühren zur "Lithium-Sand"-Suspension getropft. Nach dem "Anspringen" der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf  $-20^{\circ}\text{C}$  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  $-20^{\circ}\text{C}$  gerührt und danach das entstandene  $\text{LiCl}$  mit Hilfe einer mit trockenem Kieselgur belegten G3-Fritte abgetrennt. Nun wird das Filtrat auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt, wobei sich ein farbloses Kristallat abscheidet. Die Kristalle werden bei *ca.*  $-20^{\circ}\text{C}$  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;  $\text{OC}_4\text{H}_{10}$  58.4;  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  26.5. ber.: Li 2.69; Zn 12.67;  $\text{OC}_4\text{H}_{10}$  57.45;  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  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  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nun werden 1.7 ml (0.011 mol) Tetramethylethyldiamin zugegeben, die Lösung wird filtriert und das Filtrat langsam auf  $-78^{\circ}\text{C}$  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;  $\text{C}_3\text{H}_{10}$  30.4. ber.: Li 3.07; Zn 14.47;  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$  51.43;  $\text{C}_3\text{H}_{10}$  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.