

Beiträge zur Chemie organometallischer metallacyclischer Nebengruppenmetallverbindungen

X. * Synthese, NMR-spektroskopische und DTA-Untersuchungen
der ersten homoleptischen metallacyclischen “at-Komplexe” des Typs
 $[\text{LiL}_x]_2 \overline{\text{Zn}(\text{CHRCHRCHR})}_2$ (L = ein- bzw. zweizähliger Ligand;
R = H, CH₃) – Molekülstruktur
von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \overline{\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)}_2$ **

Hans-Otto Fröhlich, Birgit Kosan und Bernd Undeutsch¹

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, August-Bebel-Straße 2, 07743 Jena (Deutschland)

Helmar Görls²

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe “CO₂-Chemie” an der Friedrich-Schiller-Universität, Lessingstraße 12, 07743 Jena (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Oktober 1993)

Abstract

The compounds $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2 \overline{\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)}_2$ **1**, $[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_3] \overline{\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)}_2$ **7**, $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2 \overline{\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))}_2$ **10**, $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \overline{\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2)}_2$ **13** and $[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_{2.3}] \overline{\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)}_2$ **14** were synthesized by treatment of ZnCl₂ with the dilithium compounds LiCH₂CH₂CH₂CH₂Li, LiCH(CH₃)CH₂CH₂CH₂Li, LiCH(CH₃)CH₂CH₂CH(CH₃)Li, LiCH₂CH(CH₃)CH₂CH₂Li or LiCH₂CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂Li in diethyl ether. Some of these complexes (**7**, **10**) were also readily obtained by a one-pot reaction of the corresponding dichloroalkanes, ZnCl₂ and lithium. By substituting other *n*-donors for the diethyl ether in the compounds **1**, **7**, **10** and **14** derivatives of the composition $[\text{LiL}_x]_2 \overline{\text{Zn}(\text{CHRCHRCHR})}_2$ (L = uni- or bidentate ligand; R = H, CH₃) were obtained. The complexes were characterized by elemental and DTA analysis, many of them by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, some of the CH₃ substituted compounds also by DEPT- and two-dimensional H,C-correlated 200 MHz-NMR spectra. The results of the ¹³C NMR investigations showed the β-CH₃ substituted zinc complexes to be mixtures of isomers. The crystal structure of $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \overline{\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)}_2$ **3** was determined by an X-ray diffraction study. The crystal data and the final *R* values are as follows: crystal system monoclinic, space group *P*2₁/*c* (No. 14) with cell parameters *a* = 18.826(2) Å, *b* = 13.486(3) Å, *c* = 20.367(2) Å, β = 96.12(1)°, *Z* = 8, *R* = 0.061, *R*_w = 0.077. The average distance Li–Zn (2.42 Å) of the tetrahedral complex **3** is comparable with the sum of the covalence radii of these two elements (2.48 Å).

Zusammenfassung

Die Verbindungen $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2 \overline{\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)}_2$ **1**, $[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_3] \overline{\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)}_2$ **7**, $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2 \overline{\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))}_2$ **10**, $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \overline{\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2)}_2$ **13** und $[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_{2.3}] \overline{\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)}_2$ **14** wurden durch Umsetzung von ZnCl₂ mit den Dilithioverbindungen LiCH₂CH₂CH₂CH₂Li, LiCH(CH₃)CH₂CH₂CH₂Li, LiCH(CH₃)CH₂CH₂CH(CH₃)Li, LiCH₂CH(CH₃)CH₂CH₂Li bzw. LiCH₂CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂Li in Diethylether dargestellt. Einige dieser Komplexe (**7**, **10**) konnten auch aus den entsprechenden Dichloralkanen, Lithium und Zinkchlorid

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

* IX. Mitteilung vgl. Lit. 1.

** Herrn Prof. Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ NMR-Untersuchungen.

² Kristallstrukturanalyse.

in einer Einstufenreaktion in hoher Ausbeute dargestellt werden. Die Substitution des Et_2O in den Verbindungen **1,7,10** und **14** durch andere Liganden ergibt die entsprechenden Derivate $[\text{Li}_x\text{Li}]_2\text{Zn}(\overline{\text{CHRCHRCHR}})_2$ ($L = \text{ein- bzw. zweizähliger Ligand}$; $R = \text{H, CH}_3$). Die Komplexe wurden durch Elementar- und DTA-Analyse, viele von ihnen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Zuordnung der Signale in einigen peakreichen NMR-Spektren erfolgte durch zusätzliche Aufnahme von DEPT- und zweidimensionalen, H,C -korrelierten 200 MHz-Spektren. Die Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigen, daß die β -methylsubstituierten Zink-Komplexe Isomerengemische darstellen. $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ **3** wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht. Folgende Kristalldaten und R -Werte wurden ermittelt: Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 18.826(2) \text{ \AA}$, $b = 13.486(3) \text{ \AA}$, $c = 20.367(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.12(1)^\circ$, $Z = 8$ sowie $R = 0.061$, $R_w = 0.077$. Der mittlere Li-Zn -Abstand (2.42 \AA) im tetraedrischen Komplex **3** ist vergleichbar mit der Summe der Kovalenzradien dieser beiden Elemente (2.48 \AA).

Key words: Lithium; Nuclear magnetic resonance; Zinc; Metallacycle

1. Einleitung

In dieser Veröffentlichung soll über neuartige homoleptische metallacyclische "at-Komplexe" des Zinks der Zusammensetzung $[\text{L}_x\text{Li}]_2\text{Zn}(\overline{\text{CHRCHRCHR}})_2$ ($R = \text{H, CH}_3$; $L = \text{Diethylether (Et}_2\text{O), 1,4\text{-Dioxan (Diox), Di-n-propylether (Prop}_2\text{O), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Tetrahydrofuran (THF), N,N,N',N'\text{-Tetramethylethylendiamin (TMEDA)}$) berichtet werden.

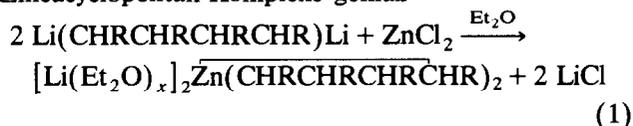
Metallacyclen sind wichtige Intermediate bei verschiedenen homogenen, durch Übergangsmetalle katalysierten Reaktionen einschließlich der Olefinmetathese [2–9], der Isomerisierung kleiner carbocyclischer Ringe [10,11], der Cyclotrimerisierung von Acetylenen [12–14] und zweifellos auch bei heterogenen metallkatalysierten Reaktionen [15]. In jüngster Zeit wurden metallacyclische "at-Komplexe" von uns auch erfolgreich in der organischen Synthese eingesetzt [16].

Während zahlreiche Koordinationsverbindungen der Zusammensetzung MZnR'_3 ($M = \text{Alkalimetall, R}' = \text{Alkylrest}$) bereits vor längerer Zeit in reiner Form dargestellt und charakterisiert und weitere in Lösung nachgewiesen wurden [17,18], ist unseres Wissens bisher nur eine Verbindung des Typs $\text{M}_2\text{ZnR}'_4$ ($R' = \text{Alkylrest}$), und zwar das aus LiCH_3 und überschüssigem $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ entstehende $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{CH}_3)_4$, beschrieben worden [19,20]. Die stöchiometrische Umsetzung der Edukte führt zu Lithium-tetramethylzincat(II), das noch Lithiummethyl enthält. Dieser Befund läßt auf eine relativ geringe Stabilität des "at-Komplexes" schließen. Erwartungsgemäß trifft dies auf die erstmalig von uns dargestellten, ebenfalls zum Typ $\text{M}_2\text{ZnR}'_4$ ($M = \text{Li, R}'_2 = \overline{\text{CHRCHRCHR}}$ ($R = \text{H, CH}_3$)) gehörenden Komplexe nicht zu, d.h. sie werden auch bei stöchiometrischer Umsetzung der Edukte in reiner kristalliner Form erhalten. Die Synthese und die Ergebnisse differentialthermoanalytischer, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischer und kristallstrukturanalytischer Untersuchungen der neuen Verbindungen sind Gegenstand dieser Veröffentlichung.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung und Eigenschaften der Zincacyclopentan-Komplexe

Während der kürzlich von uns beschriebene Zincacyclohexan-Komplex $[\text{LiL}'_2]_2\text{Zn}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2)_2$ ($L' = \text{Et}_2\text{O, L}'_2 = \text{TMEDA}$) in einer "Einstufenreaktion" erhalten wurde [21], gelang uns die Darstellung der Zincacyclopentan-Komplexe gemäß



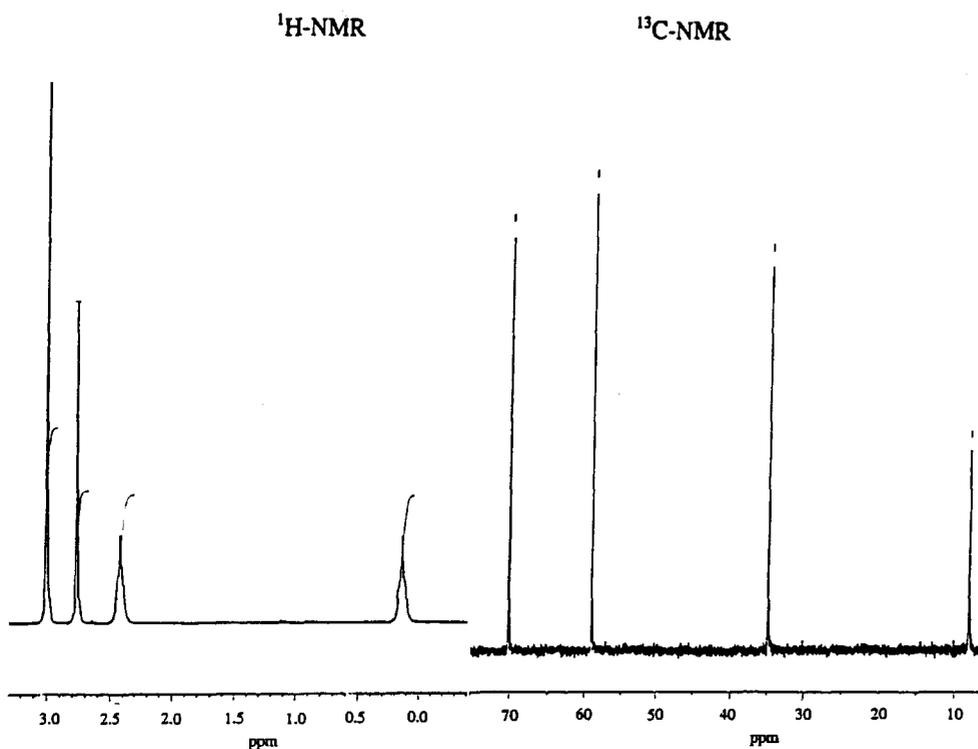
Nach Abtrennung des Lithiumchlorids, Entfernung eines Teils des Ethers im Vakuum, eventueller Zugabe von L' bereits an dieser Stelle und Kühlung der Lösung erhält man die jeweiligen sehr sauerstoff- und hydrolyseempfindlichen "at-Komplexe" als farblose kristalline Produkte in zumeist hoher Ausbeute. In den Verbindungen ist der Ether leicht durch andere ein- bzw. zweizählige Liganden L' zu verdrängen:



In Tabelle 1 sind die von uns dargestellten metallacyclischen "at-Komplexe" und ihre Zersetzungstemperaturen aufgeführt.

Fast alle diese Komplexe sind farblose, kristalline, sehr luft- und hydrolyseempfindliche Substanzen, die sich sehr gut in THF, meist auch in Et_2O und Benzol lösen. Eine Ausnahme bildet Verbindung **16**. Sie ist zitronengelb, weniger reaktiv und soll an anderer Stelle näher beschrieben werden.

Wie aus der Tabelle 1 zu entnehmen ist, liegt die Zersetzungstemperatur des TMEDA-Komplexes **3** nur 12°C höher als die des Et_2O -Komplexes **2**. Dies ist insofern bemerkenswert, da die analog zusammengesetzten TMEDA-Komplexe der Metalle der Nickeltriade signifikant höhere Zersetzungstemperaturen als deren Et_2O -Komplexe aufweisen (ΔT_z : Ni (73°C), Pd (56°C), Pt (156°C)) [22–26].

Abb. 1. $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von in C_6D_6 gelöstem 3.

2.2. $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Untersuchungen der unsubstituierten Komplexe 3 und 6

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden 3 und 6 in C_6D_6 gelöst; von 3 wurde darüber hinaus auch eine d_8 -THF-Lösung hergestellt und untersucht. Die Spek-

tren sind in den Abb. 1 und 2, die NMR-Daten in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben.

Die Spektren deuten auf einen symmetrischen Aufbau der Verbindungen 3 und 6 hin. Die vier α - und β - CH_2 -Gruppen der metallacyclischen Ringe sowie die

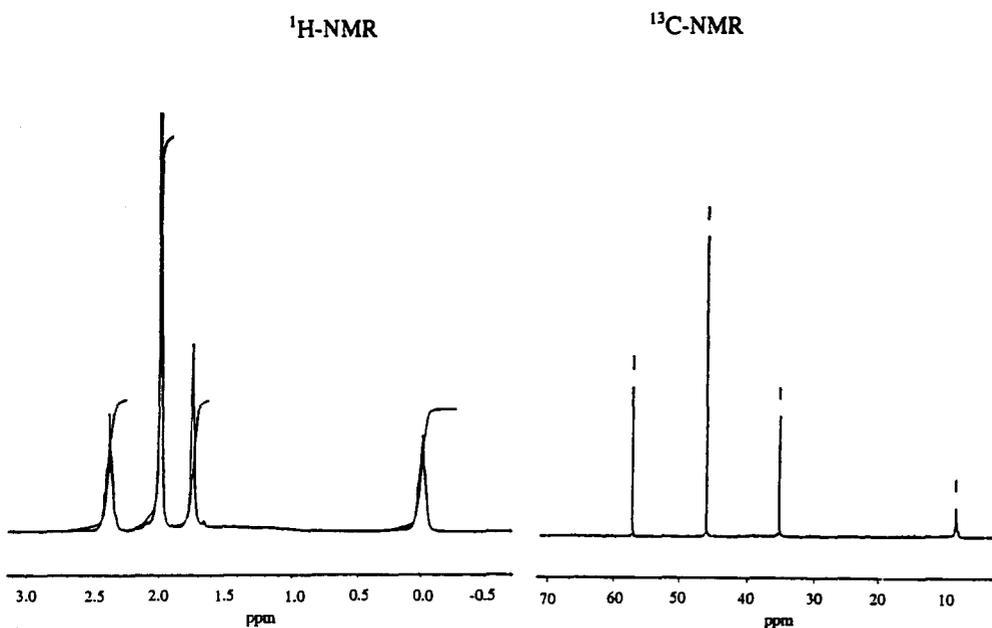
Abb. 2. $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von in C_6D_6 gelöstem 6.

TABELLE 1. Zincacyclopentan-Komplexe und ihre Zersetzungstemperaturen T_z (in °C)

Nr.	Komplex	T_z (°C)
1	$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$	153
2	$[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})]\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$	151
3	$[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$	163
4	$[\text{Li}_2(\text{Diox})_{2,5}]\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$	123
5	$[\text{Li}(\text{Prop}_2\text{O})_2]_2\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$	180
6	$[\text{Li}(\text{DME})]_2\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$	133
7	$[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_3]\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$	170
8	$[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$	102
9	$[\text{Li}(\text{DME})]_2\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$	132
10	$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2$	103
11	$[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2$	152
12	$[\text{Li}(\text{DME})]_2\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2$	115
13	$[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$	165
14	$[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_{2,3}]\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2$	184
15	$[\text{Li}_2(\text{TMEDA})_{1,5}]\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2$	178
16	$[\text{Li}_2(\text{THF})_9]\text{Zn}_2(\text{C}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})_2)_3$	130

CH_2 - und CH_3 -Gruppen der Chelatliganden geben relativ schmale, scharfe Signale. Die Signale der α - CH_2 -Gruppen weisen, wie zu erwarten, in den ^1H - wie auch in den ^{13}C -NMR-Spektren eine starke Hochfeldverschiebung auf, die eine Folge der Bindungspolarität der $\text{Zn}-\text{C}$ -Bindung ist; die der β - CH_2 -Gruppen befinden sich innerhalb des für CH_2 -Gruppen aliphatischer Verbindungen typischen Bereichs [27]. Das den α -C-Atomen im ^{13}C -NMR-Spektrum zugeordnete Signal von in C_6D_6 gelöstem **3** ist deutlich verbreitert, was wir auf eine merkliche Wechselwirkung des Lithiums mit diesen Kohlenstoffatomen zurückführen. Gleiches ist in **6** in deutlich geringerem Maße zu beobachten. Ein Grund hierfür könnte die durch TMEDA bzw. DME unterschiedlich stark beeinflusste koordinative Wechselwirkung des Lithiums mit den α -C-Atomen der metallacyclischen Ringe sein.

Erwähnenswert ist auch die deutliche Hochfeldverschiebung des ^1H -NMR-Signals der NCH_2 -Gruppe in **3** auf $\delta = 1,75$ ppm (Lösungsmittel C_6D_6) im Vergleich zum freien Diamin, wo es bei $\delta = 2,29$ ppm liegt.

Aus den in d_8 -THF aufgenommenen Spektren von **3** ist anhand der Signallagen zu entnehmen, daß TMEDA

TABELLE 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von in C_6D_6 bzw. d_8 -THF gelöstem **3**

Gruppe	^1H -NMR		^{13}C -NMR	
	C_6D_6 -Lösung	d_8 -THF-Lösung	C_6D_6 -Lösung	d_8 -THF-Lösung
ZnCH_2	0.00 (8H, t) ^a	-0.76 (8H, t) ^a	8.4 ^a	8.4 ^a
ZnCH_2CH_2	2.38 (8H, qui)	1.40 (8H, qui)	35.1	34.6
NCH_2	1.75 (8H, s)	2.18 (8H, s)	56.9	58.5
NCH_3	2.00 (24H, s)	2.03 (24H, s)	45.9	46.2

^a Die Angaben in ihrer Reihenfolge bedeuten: chemische Verschiebung (δ in ppm), relative Intensität, Multiplizität (s = Singulett, t = Triplett, qui = Quintett).

TABELLE 3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von in C_6D_6 gelöstem **6**

Gruppe	^1H -NMR (ppm)	^{13}C -NMR (ppm)
ZnCH_2	0.12 (8H, t) ^a	8.0 ^a
ZnCH_2CH_2	2.40 (8H, qui)	34.9
OCH_2	2.78 (8H, s)	70.1
OCH_3	3.00 (12H, s)	59.1

^a Siehe Anmerkungen unter Tabelle 2.

durch THF aus der Koordinationssphäre des Lithiums verdrängt worden ist. Der Zincacyclopentan-Komplex liegt hier wahrscheinlich als solvatgetrenntes Ionenpaar vor, was sich auf die Polarität der Zentralatom-Ligand-Bindung auswirken sollte. Die Hochfeldverschiebung der Signale der α -Wasserstoffatome steht mit dieser Annahme in Übereinstimmung. Ein entsprechender Effekt bei den α -Kohlenstoffatomen ist aber nicht erkennbar.

Von **3** gelang es, geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

2.3. Kristallstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\overline{\text{Zn}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ **3**

Die Molekülstrukturen von **3** sind in Abb. 3 dargestellt. Die Tabellen 4–6 enthalten die kristallographischen Daten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

In der Elementarzelle befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle A und B. Beide weisen Fehlordnungen an einem TMEDA-Liganden auf. Das Molekül A zeigt zusätzlich eine Fehlordnung im Butandiylliganden an den Kohlenstoffatomen C6a und C7a. Diese Fehlordnung resultiert aus der Existenz zweier Konformationsisomere des entsprechenden Zincacyclopentanringes.

In nachfolgender Diskussion der Abstände und Winkel bezieht sich der zuerst genannte Wert immer auf Molekül A, der zweite auf Molekül B.

Die Zinkatome sind von je vier C-Atomen in tetraedrischer Anordnung umgeben. Die $\text{Zn}-\text{C}$ -Abstände variieren von 2.098(5) Å bis 2.141(4) Å. Sie sind, wie zu erwarten, alle etwas größer als im linear gebauten

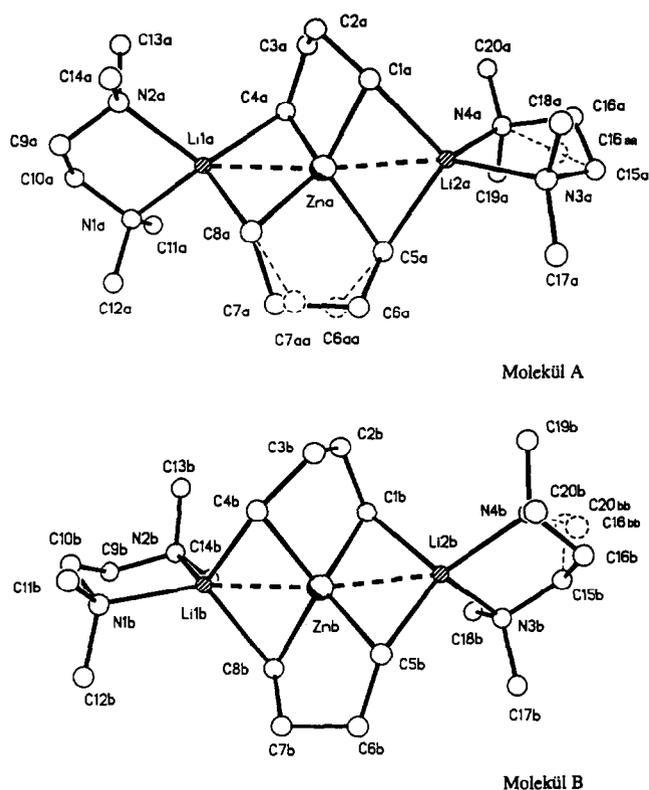


Abb. 3. Molekülstrukturen der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle A und B von 3.

$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (1.93 Å) [28] und entsprechen gelockerten Bindungen, wie sie allgemein bei "at-Komplexen" diskutiert werden [17].

TABELLE 4. Kristallographische Daten von 3

Kristallmorphologie	farblos, regellos
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Li}_2\text{Zn}$
relative Molmasse	$M_r = 415.8$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (No. 14)
Gitterparameter	$a = 18.826(2)$ Å $b = 13.486(3)$ Å $c = 20.367(2)$ Å $\beta = 96.12(1)^\circ$
Elementarzellvolumen	$V = 5141(1)$ Å ³
Dichte (ber.)	$D_c = 1.07$ g cm ⁻³
Formeleinheiten	$Z = 8$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 9.9$ cm ⁻¹ (Mo-K α)
θ_{max}	27°
symmetrieunabhängige Reflexe	11740 (aus 12587)
beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8373
R	0.061
R_w	0.077
verfeinerte Parameter	482
EOF	2.16
Restelektronendichte	0.85 e Å ⁻³

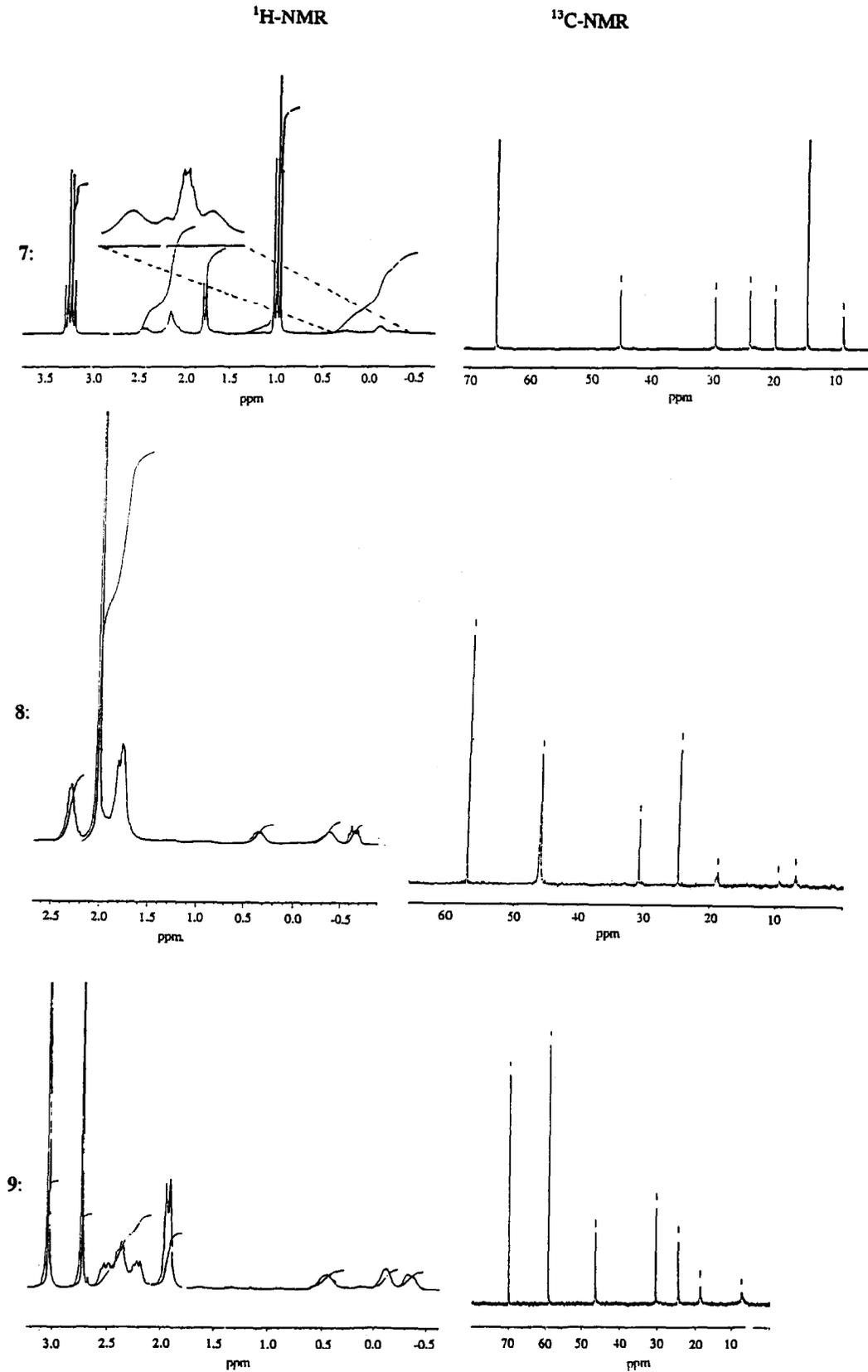
TABELLE 5. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von 3

ZnA-C1A	2.129(4)	ZnB-C1B	2.125(4)
ZnA-C4A	2.119(4)	ZnB-C4B	2.141(4)
ZnA-C5A	2.115(4)	ZnB-C5B	2.114(5)
ZnA-C8A	2.109(4)	ZnB-C8B	2.098(5)
ZnA-Li1A	2.459(7)	ZnB-Li1B	2.381(8)
ZnA-Li2A	2.446(7)	ZnB-Li2B	2.391(8)
C1A-C2A	1.529(6)	C1B-C2B	1.553(6)
C1A-Li2A	2.316(8)	C1B-Li2B	2.274(8)
C2A-C3A	1.518(7)	C2B-C3B	1.540(7)
C3A-C4A	1.532(6)	C3B-C4B	1.517(6)
C4A-Li1A	2.302(8)	C4B-Li1B	2.286(9)
C5A-C6A	1.552(9)	C5B-C6B	1.521(7)
C5A-Li2A	2.312(8)	C5B-Li2B	2.304(9)
C6A-C7A	1.56(1)	C6B-C7B	1.530(7)
C6AA-C7AA	1.41(2)		
C7A-C8A	1.545(9)	C7B-C8B	1.527(6)
C8A-Li1A	2.279(8)	C8B-Li1B	2.288(9)
N1A-Li1A	2.167(8)	N1B-Li1B	2.094(8)
N2A-Li1A	2.114(8)	N2B-Li1B	2.105(8)
N3A-Li2A	2.114(8)	N3B-Li2B	2.130(8)
N4A-Li2A	2.102(8)	N4B-Li2B	2.107(9)

Die Li-Zn-Abstände von 2.459(7) Å/2.381(8) Å und 2.446(7) Å/2.391(8) Å sind kleiner als die Summe der Kovalenzradien (2.48 Å) [29]. Die Winkel Li1-Zn-Li2 betragen 171.9(2)° und 170.3(2)°. Die Abstände Li1-C4 (2.302(8) Å/2.286(9) Å) und Li1-C8 (2.279(8)

TABELLE 6. Ausgewählte Bindungswinkel [°] von 3

C1A-ZnA-C4A	90.0(2)	C1B-ZnB-C4B	89.0(2)
C1A-ZnA-C5A	119.5(2)	C1B-ZnB-C5B	121.0(2)
C1A-ZnA-C8A	117.9(2)	C1B-ZnB-C8B	128.3(2)
C4A-ZnA-C5A	122.8(2)	C4B-ZnB-C5B	112.6(2)
C4A-ZnA-C8A	119.1(2)	C4B-ZnB-C8B	118.4(2)
C5A-ZnA-C8A	90.5(2)	C5B-ZnB-C8B	89.6(2)
Li1A-ZnA-Li2A	171.9(2)	Li1B-ZnB-Li2B	170.3(2)
C1A-C2A-C3A	111.4(4)	C1B-C2B-C3B	111.5(4)
C2A-C3A-C4A	112.9(4)	C2B-C3B-C4B	111.0(4)
ZnA-C1A-C2A	97.1(3)	ZnB-C1B-C2B	102.8(3)
ZnA-C4A-C3A	102.0(3)	ZnB-C4B-C3B	96.0(3)
ZnA-C5A-C6A	99.7(4)	ZnB-C5B-C6B	103.0(3)
ZnA-C5A-C6AA	98.8(5)		
C5A-C6A-C7A	108.4(6)	C5B-C6B-C7B	112.9(4)
C6A-C7A-C8A	108.0(6)	C6B-C7B-C8B	111.2(4)
ZnA-C8A-C7A	100.4(4)	ZnB-C8B-C7B	101.4(3)
ZnA-C8A-C7AA	99.4(5)		
C4A-Li1A-C8A	105.4(3)	C4B-Li1B-C8B	105.5(3)
C4A-Li1A-N1A	126.5(4)	C4B-Li1B-N1B	113.1(4)
C4A-Li1A-N2A	113.3(3)	C4B-Li1B-N2B	121.2(4)
C8A-Li1A-N1A	110.7(3)	C8B-Li1B-N1B	119.0(4)
C8A-Li1A-N2A	113.6(3)	C8B-Li1B-N2B	110.3(4)
N1A-Li1A-N2A	86.6(3)	N1B-Li1B-N2B	87.8(3)
C1A-Li2A-C5A	104.8(3)	C1B-Li2B-C5B	107.4(3)
C1A-Li2A-N3A	118.3(4)	C1B-Li2B-N3B	112.1(4)
C1A-Li2A-N4A	116.1(4)	C1B-Li2B-N4B	111.4(4)
C5A-Li2A-N3A	114.1(4)	C5B-Li2B-N3B	113.4(4)
C5A-Li2A-N4A	116.5(4)	C5B-Li2B-N4B	123.6(4)
N3A-Li2A-N4A	87.1(3)	N3B-Li2B-N4B	87.8(3)

Abb. 4. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 7, 8 und 9 in C_6D_6 .

Å/2.288(9) Å) sowie Li2–C1 (2.316(8) Å/2.274(8) Å) und Li2–C5 (2.312(8) Å/2.304(9) Å) sind vergleichbar mit dem im (LiCH₃)₄ (Li–C: 2.28 Å) [30]. Die Li-Atome sichern sich eine tetraedrische Anordnung durch Koordination von je einem TMEDA und je zwei carbanionischen C-Atomen, zusätzlich besteht eine Wechselwirkung mit dem Zinkzentralatom.

Der Diederwinkel zwischen den durch die Atome C1–Zn–C4 und C5–Zn–C8 aufgespannten Ebenen beträgt 89.2(1)° bzw. 90.4(1)° und liegt damit am Idealwert für Tetraeder. Im Hinblick auf die Li–C- und Li–Zn-Abstände ist es sicher sehr formal, Verbindung 3 in die Kategorie der "at-Komplexe" einzustufen. Eher muß man sie (wie auch die analog zusammengesetzten Komplexe der Elemente der Nickeltriade [23–25]) zu den Mehrkernkomplexen zählen. Ob die Stärke der Lithium-Zentralatom-Wechselwirkung ein Ausmaß besitzt, das berechtigen würde, diese Verbindungen auch als Clusterverbindungen zu bezeichnen, muß künftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

2.4. ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen der α- und β-methylsubstituierten Zincacyclopentan-Komplexe

Die Kristallstrukturanalyse weist 3 als Komplex mit Tetraedergeometrie aus. Vergleichbare Strukturen werden sehr wahrscheinlich auch bei den methylsubstituierten Vertretern dieses Komplextyps vorliegen.

Tetraedrische Zink-Komplexe gehören ganz überwiegend der Gruppe kinetisch labiler Koordinationsverbindungen an. Es war daher von Interesse, zu

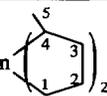
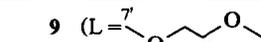
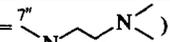
untersuchen, ob dies auch für die oben beschriebenen Substanzen zutrifft oder ob bei einigen, Methylsubstituenten an den metallacyclischen Ringen aufweisenden Vertretern, NMR-spektroskopisch Isomere nachweisbar sind, was ein Hinweis auf eine erhöhte Stabilität der Verbindungen wäre.

Nach unseren Befunden ist vor allem den TMEDA und DME enthaltenden Komplexen 8, 9, 11 und 12 in Benzol die bei 3 im kristallinen Zustand gefundene Mehrkernstruktur zuzuordnen. Diese strukturelle Eigenheit sowie der durch die zweizähligen Liganden bedingte Chelateffekt sollten eine stabilisierende Wirkung ausüben, so daß es möglich erschien, NMR-spektroskopisch in den Lösungen einiger dieser Verbindungen Isomere nachweisen zu können.

Ein Bis(1-methyl-butan-1,4-diyl)zink(II)-System kann, wie einfache Modelluntersuchungen zeigen, tetraedrische Koordinationsgeometrie vorausgesetzt, prinzipiell zwei threo-Form aufweisende Enantiomerenpaare sowie zwei konstitutionell unterschiedliche Racemformen ausbilden. Dreidingmodellstudien zeigen, daß eines der beiden denkbaren Enantiomerenpaare starke sterische Spannungen aufweist, während das für die anderen Formen weniger ausgeprägt ist. Dies schließt aber ein, daß bezüglich sterischer Einflüsse auch unter den übrigen drei Formen noch zu differenzieren ist. Das Bis(1,4-dimethylbutan-1,4-diyl)zink(II)-System sollte aus sterischen Gründen nur eine meso-Form ausbilden können.

Im Gegensatz hierzu können die Zinksysteme mit

TABELLE 7. ¹H-NMR-Daten von 7, 8 und 9 (in C₆D₆, 8 zusätzlich in O(CD₂CD₂)₂O)

¹ H-NMR-Daten von [Li ₂ L _x]Zn 			
7 (L = )	9 (L = )	8 (L = )	
(x = 3)	(x = 2)	(x = 2)	
(in C ₆ D ₆)	(in C ₆ D ₆)	(in C ₆ D ₆)	(in O(CD ₂ CD ₂) ₂ O)
– 0.3 (2H, m, 1-CH ₂) ^a	– 0.35 (2H, m, 1-CH ₂) ^a	– 0.65 (2H, m, 1-CH ₂) ^a	– 1.0 (2H, m, 1-CH ₂) ^a
– 0.13 (2H, m, 4-CH)	– 0.1 (2H, m, 4-CH)	– 0.37 (2H, m, 4-CH)	– 0.7 (2H, m, 4-CH)
0.25 (2H, m, 1-CH ₂)	0.45 (2H, m, 1-CH ₂)	0.33 (2H, m, 1-CH ₂)	– 0.4 (2H, m, 1-CH ₂)
1.79 (6H, d, 5-CH ₃)	1.93 (6H, d, 5-CH ₃)	1.75–1.85 (16H, SG, 3-CH ₂ , 5-CH ₃ , 6"-CH ₂)	0.8–1.4 (8H, SG, 3-CH ₂ , 5-CH ₃)
2.16 (6H, m, 2-CH ₂ , 3-CH ₂)	2.15–2.6 (8H, SG, 2-CH ₂ , 3-CH ₂)	2.3 (6H, m, 2-CH ₂ , 3-CH ₂)	1.6 (6H, m, 2-CH ₂ , 3-CH ₂)
2.45 (2H, m, 2-CH ₂)			
3.25 (12H, q, 6-CH ₂)	2.73 (8H, s, 6'-CH ₂)		2.35 (8H, s, 6"-CH ₂)
0.98 (18H, t, 7-CH ₃)	3.04 (12H, s, 7'-CH ₃)	2.02 (24H, s, 7"-CH ₃)	2.2 (24H, s, 7"-CH ₃)

^a Die Angaben in ihrer Reihenfolge bedeuten: chemische Verschiebung (δ in ppm), relative Intensität, Multiplizität (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett, SG = Signalgruppe), Strukturgruppe.

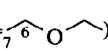
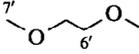
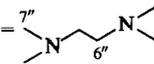
2-Methyl-butan-1,4-diyl- bzw. 2,3-Dimethyl-butan-1,4-diyl-Liganden ohne größere sterische Spannungen alle denkbaren Konstitutionsisomeren ausbilden [31].

Nicht einbezogen in diese Betrachtungen wurde das Problem der Konformationsisomerie, das bei besonderen stereoelektronischen Verhältnissen vor allem in Ringverbindungen eine wichtige Rolle spielt und das mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht werden kann [27,32,33].

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der zuvor in kristalliner Form isolierten Verbindungen $[\text{Li}_2\text{L}_x]\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (L = Et₂O, x = 3, 7; L = TMEDA, x = 2, 8; L = DME, x = 2, 9) sind in Abb. 4 wiedergegeben, die NMR-Daten in den Tabellen 7 und 8 enthalten.

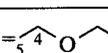
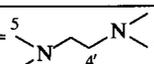
Die genauere Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte durch zusätzliche Aufnahme zweidimensionaler H,C-korrelierter 200 MHz-NMR- sowie

TABELLE 8. ^{13}C -NMR-Daten von 7, 8 und 9 (in C₆D₆, 8 zusätzlich in O(CD₂CD₂)₂O)

^{13}C -NMR-Daten von $[\text{Li}_2\text{L}_x]\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8)_2$			
7 (L = ) (x = 3) (in C ₆ D ₆)	9 (L = ) (x = 2) (in C ₆ D ₆)	8 (L = ) (x = 2)	
		(in C ₆ D ₆)	(in O(CD ₂ CD ₂) ₂ O)
8.6 (1-C) ^a	7.2 (1-C) ^a	7.3 (1-C) ^a	7.0 (1-C) ^a
19.6 (4-C)	18.7 (4-C)	9.5 (1-C)	9.3 (1-C)
23.7 (5-C)	24.5 (5-C)	18.8 (4-C)	18.3 (4-C)
29.5 (2-C)	30.4 (2-C)	19.3 (4-C)	18.9 (4-C)
45.2 (3-C)	46.5 (3-C)	24.8 (5-C)	24.1 (5-C)
14.7 (7-C)	59.1 (7'-C)	30.7 (2-C)	29.7 (2-C)
65.7 (6-C)	70.1 (6'-C)	46.1 (3-C)	45.3 (3-C)
		46.0 (7''-C)	46.2 (7''-C)
		57.0 (6''-C)	58.0 (6''-C)

^a Die Angaben in ihrer Reihenfolge bedeuten: chemische Verschiebung (δ in ppm), zugeordnete C-Atome.

TABELLE 9. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 10 und 11 (in C₆D₆, 11 zusätzlich in O(CD₂CD₂)₂O)

NMR-Daten von $[\text{LiL}_x]\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8)_2$		
10 (L = ) (x = 2) (in C ₆ D ₆)	11 (L =  , x = 1) (in C ₆ D ₆)	(in O(CD ₂ CD ₂) ₂ O)
^1H -NMR		
-0.12 (4H, m, 1-CH) ^a	-0.35 (m, 1-CH) ^a	-0.9 (4H, m, 1-CH) ^a
1.87 (12H, d, 3-CH ₃)	1.87 (d, 3-CH ₃)	1.0 (12H, d, 3-CH ₃)
2.1 (4H, m, 2-CH ₂)	2.13 (m, 2-CH ₂)	1.2 (4H, m, 2-CH ₂)
2.5 (4H, m, 2-CH ₂)	2.38 (m, 2-CH ₂)	1.67 (4H, m, 2-CH ₂)
3.18 (16H, q, 4-CH ₂)	≈ 1.5–1.9 (br. SG, 4'-CH ₂)	2.15 (8H, s, 4'-CH ₂)
0.95 (24H, t, 5-CH ₃)	2.05 (s, 5'-CH ₃)	2.03 (24H, s, 5'-CH ₃)
^{13}C -NMR		
20.7 (1-C) ^a	19.1–19.8 (1-C) ^a	18.6 (1-C) ^a
24.0 (3-C)	24.9 (3-C)	23.3 (3-C)
41.1 (2-C)	40.5 (2-C)	38.8 (2-C)
65.7 (4-C)	57.2–57.6 (4'-C)	57.4 (4'-C)
14.7 (5-C)	45.9–46.3 (5'-C)	45.2 (5'-C)

^a Siehe Anmerkungen unter den Tabellen 7 und 8.

DEPT- (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) Spektren der Komplexe in Deuterobenzol.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Wasserstoffatome bestimmter CH_2 -Gruppen der metallacyclischen Ringe unterschiedlich stark abgeschirmt sind, ein Phänomen, das, wie oben bereits erwähnt, bei sterisch fixierten Konformationen von Cyclohexanderivaten auftritt. So findet man z.B. bei entsprechend substituierten Cyclohexanen für die axialen und äquatorialen Protonen Unterschiede der chemischen Verschiebung von 0,1 bis 0,7 ppm, wobei die axialen Protonen stärker abgeschirmt sind als die äquatorialen [27].

Erkennbar ist weiterhin, daß in benzolischer Lösung die Wasserstoffatome der (1-CH_2) -Gruppe im TMEDA-Komplex **8** etwas stärker hochfeldverschoben sind als in den DME- und Et_2O -Komplexen **7** und **9**, eine Tendenz, die bereits beim Vergleich von **3** und **6** erkennbar ist. Eine weitere Abschirmung der Wasserstoffatome tritt erwartungsgemäß ein, wenn Deuterobenzol durch das polarere Deuterodioxan ersetzt wird. Der cyclische Ether substituiert, wie aus der Lage der entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Signale zu entnehmen ist, das TMEDA, das als "freies" Diamin in der Lösung vorliegt.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man bei **8** je zwei Signale für jedes der beiden unterschiedlich substituierten $\alpha\text{-C}$ -Atome, was ein Hinweis auf das Vorliegen von Isomeren sein könnte.

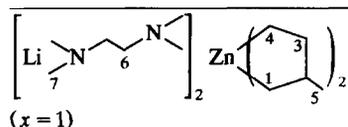
Die Verbindung $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2$ **10** ist aus ZnCl_2 und der entsprechenden Dilithioverbindung entsprechend Gl. (1), aber auch in einer "Einstufenreaktion" aus $\text{ClCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, Lithium und ZnCl_2 darstellbar und wird in hoher Ausbeute erhalten. Die Umsetzung von **10** mit TMEDA ergibt **11**.

Beide Komplexe wurden ebenfalls in Lösung ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Die Meßresultate sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Auch bei **10** und **11** findet man zwei Signale, die den H-Atomen der (2-CH_2) -Gruppen zuzuordnen sind und die deren unterschiedliche Abschirmung erkennen lassen. Zurückzuführen ist dieser Effekt magnetischer Anisotropie sicher, wie oben angedeutet, auf eine sterisch fixierte Konformation der metallacyclischen Ringe. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren liefern keinen Hinweis auf das Vorliegen von Konstitutionsisomeren. Dieses Ergebnis war, wie bereits dargelegt, auch erwartet worden. Anzumerken ist noch, daß, wie zuvor bei entsprechenden Lösungen von **8** beobachtet, als Solvens eingesetztes d_8 -Dioxan TMEDA aus der Koordinationssphäre verdrängt.

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, zeichnen sich β -methylsubstituierte Zincacyclopentan-Komplexe

TABELLE 10. ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **h3** (in C_6D_6)



$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
-0.57 (1H, m, 4- CH_2) ^a	8.6 (4-C) ^a
-0.4 (1H, m, 4- CH_2)	9.4 (4-C)
0.0 (6H, m, 1- CH_2 , 4- CH_2)	20.4 (1-C)
1.1-1.48 (4H, SG, 3- CH_2)	34.8 (3-C)
	43.7 (3-C)
1.58 (6H, m, 5- CH_3)	30.2 (5-C)
2.73 (2H, m, 2-CH)	41.9 (2-C)
	42.4 (2-C)
1.75 (8H, s, 6- CH_2)	56.9 (6-C)
2.0 (24H, s, 7- CH_3)	46.0 (7-C)

^a Siehe Anmerkungen unter den Tabellen 7 und 8.

durch eine vergleichsweise hohe thermische Stabilität aus.

Versuche, gemäß Gl. (1) aus ZnCl_2 und $\text{LiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ den etherhaltigen "at-Komplex" in kristalliner Form zu erhalten, waren nicht erfolgreich, obgleich eine Gehaltsbestimmung der nach Filtration praktisch chloridfreien Reaktionslösung einen Umsatz von 96% ergab. Nicht ohne Schwierigkeiten gelang es aber, nach Zufügen von TMEDA zum Filtrat eine Substanz der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{-Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ **13** in 66%iger Ausbeute zu isolieren. Die Isolationsprobleme und die Schwierigkeiten bei der Kristallisation von **13** ließen das Vorliegen eines Konstitutionsisomerenmischens vermuten. Die weiße Substanz wurde in C_6D_6 NMR-spektroskopisch untersucht. Während das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum infolge von Signalüberlagerungen schwer auswertbar war, konnten die Peaks im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum unter Heranziehung eines DEPT-Spektrums zugeordnet werden. Die NMR-Daten sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

Die Verdopplung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der C-Atome 2, 3 und 4 ist als weiterer Hinweis zu werten, daß die weiße Festsubstanz ein Gemisch aus mindestens zwei konstitutionsisomeren Komplexen darstellt.

Mit der Einführung eines zweiten Methylsubstituenten in den metallacyclischen Ring, ebenfalls β -ständig zum Zink, wurde ein weiteres Glied in dieser Reihe von Komplexen realisiert.

Die Isolierung einer solchen Verbindung in Substanz bereitete, wie schon bei Substanz **13** beschrieben, einige Schwierigkeiten. Schließlich gelang es aber, $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2,3}]_2\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2$ **14** in 34%iger Ausbeute als farbloses, in Ether und Benzol wenig lösliches, mikrokristallines Pulver zu erhalten.

Ebenso gering ist die Kristallisationstendenz der durch Umsetzung von **14** mit TMEDA gemäß Gl. (2) darstellbaren Diaminverbindung $[\text{Li}_2(\text{TMEDA})_{1.5}]\text{-Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2$ **15**. Aus Et_2O erhält man sie als schwachgelbes Öl, das sich beim längeren Aufbewahren bei -20°C teilweise in ein zartgelbes Kristallinat umwandelt (Ausbeute 40%). Die Substanz ist in Benzol nur wenig löslich. Die Konzentration in C_6D_6 war aber ausreichend, um ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aufnehmen zu können. Die Auswertbarkeit besonders der ^1H -NMR-Spektren wurde durch Signalüberlagerungen erschwert. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind sehr signalreich. Die NMR-Daten beider Verbindungen sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

Die "Aufspaltung" der Signale der (1-C), (2-C)- und bei **15** auch der (3-C)-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum ist sicher so zu interpretieren, daß die mikrokristallinen Festsubstanzen **14** und **15** Isomergemische darstellen. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit obigen "Modellbetrachtungen" und zeigen, daß bei tetraedrisch koordinierten Chelat-Komplexen des Zinks Konstitutionsisomere NMR-spektroskopisch nachweisbar sind.

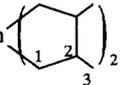
3. Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker, Typ AC 200 F (^1H : 200

MHz; ^{13}C : 50 MHz; als innerer Standard diente C_6H_6), aufgenommen. Für die gaschromatographischen Bestimmungen wurden die Gaschromatographen MPC 4000 (Fa. Chromatron) und CP 9000 (Fa. Chrompack) verwendet. Für die DTA-Untersuchungen stand ein Eigenbaugerät zur Verfügung. Die Substanzen wurden in kleine, am Boden nach innen gewölbte Glasröhrchen eingeschmolzen. In der Bodenwölbung befand sich der Meßfühler. Als Vergleichssubstanz diente Al_2O_3 . Die Aufheizgeschwindigkeit der Proben betrug 5.0 K min^{-1} .

Die kristallographische Strukturbestimmung erfolgte an einem farblosen Kristall auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator) bei -175°C . Röntgenintensitäten bis zu $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$ wurden in ω -2 θ -Abtastung gemessen. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Pattersonsynthese (SHELXS-86) [34] lieferte die Lage des Schweratoms und den größten Teil der Lagen der Nichtwasserstoffatome. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop verfeinert (MOLEN [35] mit den darin angegebenen Quellen für die Atomformfaktoren). Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch idealisierten Lagen ($d(\text{C-H}) = 0.96 \text{ \AA}$) berechnet und in die Verfeinerung mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor von $B_{\text{iso}} = 6.0 \text{ \AA}^2$ einbezogen. Der abschließende R -Wert konvergierte bei 0.061 ($R_w = 0.077$).

TABELLE 11. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **14** und **15** (in C_6D_6)

$[\text{Li}_2\text{L}_x]\text{Zn}$ 			
$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C-NMR}$	
14 ($\text{L} = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}$) ($x = 2.3$)	15 ($\text{L} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$) ($x = 1.5$)	14 ($\text{L} = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}$) ($x = 2.3$)	15 ($\text{L} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$) ($x = 1.5$)
0.36 (4H, m, 1- CH_2) ^a 1.1–1.2 (4H, m, 1- CH_2)	–1.05, –0.45, +0.4 (8H, SG, 1- CH_2) ^a	19.87, 20.56, 22.3, 22.4, 22.87, 23.5 (1-C) ^a	17.2, 20.54, 20.97, 22.57, 23.09, 25.09 (1-C) ^a
0.98 (\approx (14 + 6)H, überl. ^b t, 5- CH_3 , 3- CH_3) 1.4 (\approx 6H, m, 3- CH_3) 1.55, 1.85, 2.1, 2.3 (\approx 4H, m, 2-CH)	1.1–2.1 (SG überl. ^b Signale) 1.1–1.55 (m, 3- CH_3 , 2-CH) 1.62 (d, 3- CH_3)	15.1 (5-C) 27.0 (3-C)	29.3, 29.6, 29.7, 29.8 (3-C)
3.18 (\approx 9H, q, 4- CH_2)	2.4 (1H, m, 2-CH) 1.75 (s, 4'- CH_2) 2.0 (s, 5'- CH_3)	39.0, 42.1, 43.9 (2-C) 65.7 (4-C)	43.7, 43.9, 44.3, 46.9, 47.3, 47.5 (2-C) 57.0 (4'-C) 46.2 (5'-C)

^a Siehe Anmerkungen unter den Tabellen 7 und 8. ^b Überlagert(er).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58119, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3.1. Synthese von $[Li(Et_2O)_2]_2\overline{Zn(CH_2CH_2CH_2CH_2)_2}$ **1**

Zu 74 mmol Dilithiobutan in 80 ml Diethylether werden bei -20°C 5 g (36.7 mmol) wasserfreies $ZnCl_2$, gelöst in 70 ml Ether, unter Rühren zugetropft. Danach wird noch 1 h bei 0°C weitergerührt. Das LiCl wird abgetrennt und das Filtrat auf -78°C gekühlt. Es scheiden sich farblose Kristalle ab, welche bei ca. -20°C auf einer Fritte gesammelt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und bei -20°C im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Die isolierte Verbindung **1** ist halogenfrei.

Ausbeute: 15 g (= 84% d. Th.). $C_{24}H_{56}Li_2O_4Zn$ 487.96 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 2.9; Zn, 13.4; $C_4H_{10}O$, 60.0; C_4H_8 , 21.3. ber.: Li, 2.84; Zn, 13.40; $C_4H_{10}O$, 60.76; C_4H_8 , 23.00%.

3.2. Darstellung von $[Li_2(Et_2O)]\overline{Zn(CH_2CH_2CH_2CH_2)_2}$ **2**

Diese Verbindung erhält man durch Trocknung von **1** bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum.

$C_{12}H_{26}Li_2OZn$ 265.6 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 5.3; Zn, 24.6; $C_4H_{10}O$, 27.5; C_4H_8 , 41.3. ber.: Li, 5.23; Zn, 24.62; $C_4H_{10}O$, 27.91; C_4H_8 , 42.24%.

3.3. Synthese von $[Li(TMEDA)]_2\overline{Zn(CH_2CH_2CH_2CH_2)_2}$ **3**

2.5 g (5.1 mmol) **1** werden in 50 ml Ether gelöst und auf 0°C abgekühlt. Hierzu werden 1.6 ml (11.4 mmol) TMEDA gegeben, die Lösung wird filtriert und langsam auf -78°C abgekühlt. Die entstehenden farblosen Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt und bei 0°C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.1 g (= 97% d. Th.). $C_{20}H_{48}Li_2N_4Zn$ 423.88 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 3.3; Zn, 15.1; $C_6H_{16}N_2$, 50.4; C_4H_8 , 25.3. ber.: Li, 3.27; Zn, 15.43; $C_6H_{16}N_2$, 54.83; C_4H_8 , 26.47%.

3.4. Synthesen von $[Li_2L_x]\overline{Zn(CH_2CH_2CH_2CH_2)_2}$ ($L = \text{Diox}$, $x = 2.5$, **4**; $L = \text{Prop}_2\text{O}$, $x = 4$, **5**; $L = \text{DME}$, $x = 2$, **6**)

Diese Verbindungen werden analog **3** dargestellt.

4: Ausbeute 62%. $C_{18}H_{36}Li_2O_5Zn$ 411.75 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 3.5; Zn, 16.0; $C_4H_8O_2$, 54.2; C_4H_8 , 25.8. ber.: Li, 3.37; Zn, 15.88; $C_4H_8O_2$, 53.49; C_4H_8 , 27.25%.

5: Als Lösungsmittel wurde Prop_2O verwendet. Ausbeute 70%. $C_{32}H_{72}Li_2O_4Zn$ 600.18 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 2.2; Zn, 11.0; $C_6H_{14}O$, 66.2; C_4H_8 , 18.1. ber.: Li, 2.31; Zn, 10.90; $C_6H_{14}O$, 68.09; C_4H_8 , 18.70%.

6: Ausbeute 92%. $C_{16}H_{36}Li_2O_4Zn$ 371.73 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 3.7; Zn, 17.5; $C_4H_{10}O_2$, 49.1; C_4H_8 , 28.5. ber.: Li, 3.73; Zn, 17.59; $C_4H_{10}O_2$, 48.49; C_4H_8 , 30.19%.

3.5. Synthese von $[Li_2(Et_2O)_3]\overline{Zn(CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2)_2}$ **7**

(a) Die Darstellung erfolgt analog Verbindung **1** aus 34 mmol 1,4-Dilithiopentan und 2.3 g (17 mmol) $ZnCl_2$ in 70 ml Ether. Die Kristallisation der Verbindung erweist sich als schwieriger als bei den zuvor beschriebenen Substanzen. Nach Abkühlung auf -78°C und Animpfen mit Kristallen gelingt nach mehreren Tagen die Kristallisation des Komplexes. Die farblosen Kristalle werden bei -78°C auf einer Fritte gesammelt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und bei -20°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4 g (= 53% d. Th.). $C_{22}H_{50}Li_2O_3Zn$ 441.89 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 2.9; Zn, 14.4; $C_4H_{10}O$, 48.7; C_5H_{10} , 30.1. ber.: Li, 3.14; Zn, 14.80; $C_4H_{10}O$, 50.32; C_5H_{10} , 31.74%.

(b) Die Synthese kann auch in einer Einstufenreaktion aus 520 mmol Lithium, 36 mmol $ZnCl_2$ und 100 mmol 1,4-Dichlorpentan erfolgen. Dafür wurde geraspeltes Lithium in 120 ml Ether vorgelegt und ein Gemisch aus $ZnCl_2$ und 1,4-Dichlorpentan, gelöst in 50 ml Ether, bei 0°C bis -10°C zugetropft. Anschließend wird noch 2 h gerührt, LiCl und unumgesetztes Lithium mit Hilfe einer Fritte abgetrennt und das Filtrat auf -78°C abgekühlt. Es scheiden sich farblose Kristalle ab, die auf einer Fritte gesammelt und bei -20°C im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 77%, bezogen auf eingesetztes $ZnCl_2$.

3.6. Synthesen von $[LiL]_2\overline{Zn(CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2)_2}$ ($L = \text{TMEDA}$, **8**; $L = \text{DME}$, **9**)

Sie erfolgten analog Verbindung **3** aus 2.25 mmol **7** und 5 mmol TMEDA bzw. DME in 20 ml Ether.

8: Ausbeute: 0.9 g (= 89% d. Th.). $C_{22}H_{52}Li_2N_4Zn$ 451.96 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 3.2; Zn, 14.4; $C_6H_{16}N_2$, 50.2; C_5H_{10} , 29.2. ber.: Li, 3.07; Zn, 14.47; $C_6H_{16}N_2$, 51.42; C_5H_{10} , 31.04%.

9: Ausbeute: 0.7 g (= 78% d. Th.). $C_{18}H_{40}Li_2O_4Zn$ 399.78 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 3.5; Zn, 16.6; $C_4H_{10}O_2$, 44.1; C_5H_{10} , 33.2. ber.: Li, 3.47; Zn, 16.36; $C_4H_{10}O_2$, 45.09; C_5H_{10} , 35.08%.

3.7. Synthese von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2\overline{\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2}$ 10

(a) Die Darstellung erfolgt analog Verbindung 1 aus 43 mmol 2,5-Dilithiohexan und 2.9 g (21.3 mmol) ZnCl_2 in 60 ml Ether.

Ausbeute: 9.5 g (= 82% d. Th.). $\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{Li}_2\text{O}_4\text{Zn}$ 544.06 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 2.8; Zn, 11.95; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 53.0; C_6H_{12} , 29.3. ber.: Li, 2.55; Zn, 12.02; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 54.49; C_6H_{12} , 30.94%.

(b) Die Synthese kann auch in einer Einstufenreaktion, wie für Verbindung 7, Syntheseweg (b) beschrieben, erfolgen.

3.8. Synthesen von $[\text{LiL}]_2\overline{\text{Zn}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2}$ (L = TMEDA, 11; L = DME, 12)

Die Darstellung erfolgt analog Verbindung 3 aus 5.5 mmol 10 und 15 mmol TMEDA bzw. DME in 50 ml Ether.

11: Ausbeute: 2.5 g (= 95% d. Th.). $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Li}_2\text{N}_4\text{Zn}$ 479.99 g mol.⁻¹ Anal.: gef.: Li, 3.1; Zn, 13.4; $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, 47.2; C_6H_{12} , 33.5. ber.: Li, 2.89; Zn, 13.63; $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, 48.42; C_6H_{12} , 35.06%.

12: Ausbeute: 2.1 g (= 91% d. Th.). $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Li}_2\text{O}_4\text{Zn}$ 427.83 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 3.1; Zn, 15.6; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, 42.1; C_6H_{12} , 37.1. ber.: Li, 3.24; Zn, 15.29; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, 42.13; C_6H_{12} , 39.34%.

3.9. Darstellung von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\overline{\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2)_2}$ 13

Analog 1 wurden 50 mmol 1,4-Dilithio-2-methylbutan mit 3.4 g (25 mmol) ZnCl_2 in 150 ml Ether umgesetzt. Es gelang jedoch nicht, ein etherhaltiges Produkt der Zusammensetzung $[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_x]\overline{\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2)_2}$ zu isolieren. Es wurden 30 mmol TMEDA zugesetzt, der Ether wurde destillativ bei -10°C entfernt und das verbliebene hellgelbe Öl mit *n*-Pentan versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ein Feststoff ab, der mit Hilfe einer Fritte abgetrennt und bei 0°C im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 7.5 g (= 66% d. Th.). $\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{Li}_2\text{N}_4\text{Zn}$ 451.96 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 2.9; Zn, 14.5; $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, 49.5; C_5H_{10} , 30.6. ber.: Li, 3.07; Zn, 14.47; $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, 51.42; C_5H_{10} , 31.04%.

3.10. Synthese von $[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_{2.3}]\overline{\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2}$ 14

Die Darstellung erfolgte analog 1 aus 50 mmol 1,4-Dilithio-2,3-dimethylbutan und 3.4 g (25 mmol) ZnCl_2 in 100 ml Ether. Die entstandene Verbindung zeigte wenig Neigung zur Kristallisation. Erst nach mehrfachem Einengen der Reaktionslösung gelang die Isolierung eines farblosen, mikrokristallinen Produktes.

Ausbeute: 3.6 g (= 34% d. Th.). $\text{C}_{26}\text{H}_{57.2}\text{Li}_2\text{O}_{2.3}\text{Zn}$ 418.07 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 3.1; Zn, 15.65; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 41.1; C_6H_{12} , 39.6. ber.: Li, 3.32; Zn, 15.64; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 40.78; C_6H_{12} , 40.26%.

3.11. Synthese von $[\text{Li}_2(\text{TMEDA})_{1.5}]\overline{\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2}$ 15

Die Darstellung erfolgte analog 3 aus 2 g (4.8 mmol) 14 und 15 mmol TMEDA in 20 ml Ether. Auch hierbei gestaltete sich die Kristallisation der Verbindung schwierig. Nach Entfernung des Ethers verblieb ein Öl, dessen Konsistenz auch in Toluol und *n*-Pentan erhalten blieb. Nach erneuter Etherzugabe schied sich nach mehrtägiger Lagerung bei -20°C ein hellgelbes Kristallisat ab.

Ausbeute: 0.8 g (= 40% d. Th.). $\text{C}_{21}\text{H}_{48}\text{Li}_2\text{N}_3\text{Zn}$ 421.88 g mol.⁻¹ Anal. gef.: Li, 3.2; Zn, 15.2; $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, 40.8; C_6H_{12} , 38.5. ber.: Li, 3.29; Zn, 15.50; $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, 41.32; C_6H_{12} , 39.89%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Buna AG für die finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt auch Herrn Dr. W. Ludwig für die DTA- und Herrn Dr. M. Friedrich für einige NMR-Messungen.

Literatur

- H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa, H. Görls und U. Pieper, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- R.H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 1.
- T. Katz, *J. Adv. Organomet. Chem.*, 16 (1977) 283.
- R.H. Grubbs, P.L. Burke und D.D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3265.
- R.H. Grubbs und C.R. Hoppin, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1499.
- F.N. Tebbe, G.W. Parshall und D.W. Ovenall, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5074.
- J.H. Wengrovius, R.R. Schrock, M.R. Churchill, J.R. Missert und W.J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4515.
- J.B. Lee, K.C. Ott und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 7491.
- B. Tinland, F. Quignard, M. Leconte und J.M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2924.
- L. Cassar, P.E. Eaton und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3515.
- P. Binger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 309.
- M.H. Chisholm, D.M. Hoffman und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6806.
- J.J. Eisch und G.A. Damasevitz, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) C19.
- A.R. Fraser, P.H. Bird, S.A. Bezman, J.R. Shapley, R. White und J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 597.
- J.M. Dartigues, A. Chambellan und F.G. Gault, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6521.

- 16 H.-O. Fröhlich und A. Göbel, *Z. anorg. allg. Chem.*, 577 (1989) 115; H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa und R. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 17 W. Tochtermann, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 355.
- 18 M. Isobe, S. Kondo, N. Nagasawa und T. Goto, *Chemistry Letters, Japan*, (1977) 679.
- 19 E. Weiss und E.A.C. Lucken, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 19.
- 20 D.T. Hurd, *J. Org. Chem.*, 13 (1948) 711.
- 21 H.-O. Fröhlich, B. Kosan, B. Müller und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, 441 (1992) 177.
- 22 H.-O. Fröhlich, B. Hipler und B. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 430 (1992) 133.
- 23 H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 441 (1992) 169.
- 24 H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa und H. Görls, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 387.
- 25 H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 7.
- 26 R. Wyrwa, *Dissertation*, Jena, 1993.
- 27 H. Friebolin, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992.
- 28 R.E. Rundle, *Survey of Progress in Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1963, 95.
- 29 *Periodensystem der Elemente nach Fluck und Heumann*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989; J.E. Huheey, *Anorg. Chemie*, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1988.
- 30 E. Weiss und E.A.C. Lucken, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 197.
- 31 B. Kosan, *Dissertation*, Jena, 1993.
- 32 H.-O. Kalinowski, St. Berger und S. Braun. ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1984.
- 33 E. Breitmaier, *Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1992.
- 34 G.M. Sheldrick, SHELXS-86 *Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Göttingen, 1980.
- 35 MOLEN, *An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.