

Heteroleptische Diorganylzink-Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{Zn}-\text{R}$

M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz und J. Weidlein

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart / Vaihingen, D-70550 Stuttgart (Deutschland)

S. Henkel

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart / Vaihingen, D-70550 Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 19. August 1993)

Abstract

The equimolar reaction of lithium tris(trimethylsilyl)methanide with zinc(II) chloride in a solvent mixture of THF and diethylether yields Lithium-trichloro-bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zincate) · 2THF · Et₂O. The addition of organyl lithium leads to the formation of heteroleptic organyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zinc. No ligand exchange reactions can be observed for these compounds. Due to the steric demand of the tris(trimethylsilyl)methyl substituent these derivatives are monomeric in solution as well as in the solid state. Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zinc crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ ($a = 910.7(2)$, $b = 1633.0(4)$, $c = 1863.9(4)$ pm, $\beta = 94.18(2)^\circ$ and $Z = 4$). The Zn–C-distances are elongated to a value of 197 pm due to the steric demand of both the substituents. The zinc atom is with an CZnC angle of 176° nearly linear coordinated. Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zinc with a melting point of about 24°C crystallizes upon cooling in a nitrogen stream ($P2_1$, $a = 908.4(3)$, $b = 1489.0(4)$, $c = 1594.5(3)$ pm, $\beta = 94.68(2)^\circ$ and $Z = 4$). Due to the small size of the phenyl group rather short Zn–C-bond lengths of about 193.5 pm are formed.

Zusammenfassung

Die äquimolare Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)methanid mit Zink(II)chlorid führt in einem Lösungsmittelgemisch von THF und Diethylether zur Bildung von Lithium-trichloro-bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zinkat) · 2THF · Et₂O. Mit Organyllithium reagiert dieses Derivat zu dem heteroleptischen Organyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink, bei dem kein Ligandenaustausch zur Bindung der homoleptischen Zinkdiorganyle beobachtet wird. Diese Verbindungen liegen aufgrund der sterischen Abschirmung des Zinkatoms sowohl in Lösung als auch im Festkörper monomer vor. Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($a = 910.7(2)$; $b = 1633.0(4)$; $c = 1863.9(4)$ pm; $\beta = 94.18(2)^\circ$ und $Z = 4$). Die Zn–C-Bindungslängen sind mit einem Wert von 197 pm aufgrund des sterischen Anspruchs der beiden Substituenten aufgeweitet. Das Zinkatom ist mit einem CZnC-Bindungswinkel von 176° nahezu linear koordiniert. Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink wird durch Kühlen in einem Stickstoffstrom einkristallin gezüchtet ($P2_1$; $a = 908.4(3)$; $b = 1489.0(4)$; $c = 1594.5(3)$ pm; $\beta = 94.68(2)^\circ$; $Z = 4$). Wegen der geringen Raumerfüllung des Phenylrests treten in diesem Molekül mit 193.5 pm wesentlich kürzere Zn–C-Bindungslängen auf.

Key words: Silicon; Zinc; Trimethylsilyl

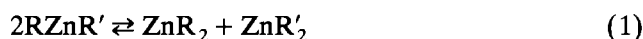
1. Einleitung

Heteroleptische Diorganylzink-Verbindungen des Typs $\text{R}-\text{Zn}-\text{R}'$ mit zwei verschiedenen Substituenten

Correspondence to: Dr. M. Westerhausen.

finden bereits seit vielen Jahren Beachtung [1] und lassen sich in zwei Gruppen einteilen; einerseits beobachtet man bei ähnlichem R und R' die Gleichgewichtseinstellung zwischen den entsprechenden symmetrischen, homoleptischen Verbindungen entsprechend Gl. (1), andererseits isoliert man bei sich stark in

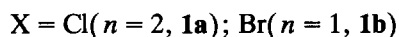
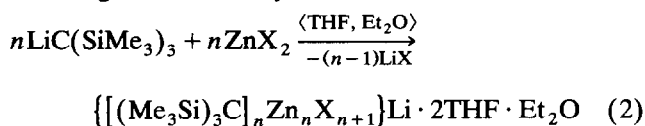
der Elektronegativität unterscheidenden Liganden (R = Alkyl, R' = Halogen, Alkoxy, Alkyl, *Cyclo*-pentadienyl) die heteroleptischen Derivate, bei denen die elektronegativen Substituenten häufig verbrückend auftreten und so zur Oligomerisierung dieser Derivate führen. Man beobachtet beispielsweise tetramere Einheiten für Methylzinkmethoxid [2] und Kettenstrukturen für Ethylzinkiodid [3] und Methylzink-*cyclo*-pentadienid [4]. In Lösung wird bei den Organylzinkhalogeniden ein dem für Organylmagnesiumhalogenide typischen Schlenckgleichgewicht ähnliches Verhalten angenommen [1].



2. Diskussion der Ergebnisse

2.1. Synthese

Organylzinkhalogenide lassen sich prinzipiell mit Hilfe der Direktsynthese aus Zinkmetall und Organylhalogenid, der Umsetzung von Zink(II)halogenid mit Lithium- oder Magnesium-organischen Verbindungen, der Reaktion von Diorganylzink mit Zink(II)halogenid oder der elektrochemischen Oxidation von Zink in Anwesenheit von Organylhalogenid darstellen. Als Edukt für die Synthese heteroleptischer Diorganylzink-Verbindungen bietet sich [Tris(trimethylsilyl)methyl]zinkhalogenid an. Lithium-tris(trimethylsilyl)methanid reagiert in einem Lösungsmittelgemisch von THF * und Diethylether mit der äquimolaren Menge Zink(II)halogenid zu dem Lithiumhalogenid-haltigen [Tris(trimethylsilyl)methyl]zinkhalogenid **1** entsprechend Gl. (2), die Bildung des luftbeständigen Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zinks wird nicht beobachtet. Die Synthese aus Zink(II)chlorid und Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink kommt aufgrund der Reaktionsträgheit des Dialkylzinks nicht in Betracht.

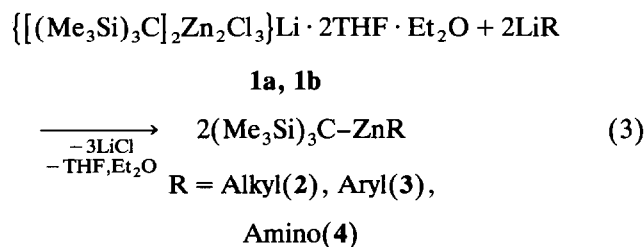


Die Lithiumhalogenid-haltigen Derivate **1** lassen sich besser als Lithium-trichloro-bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zinkat $\cdot 2\text{THF} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bzw. Lithium-dibromo[tris(trimethylsilyl)methyl]zinkat $\cdot 2\text{THF} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ auffassen, wobei zwei Zinkatome verbrückende Chloratome beispielsweise bereits bei den in Benzol tetrameren Ethylzinkhalogeniden [5], dem THF-Addukt des Zink(II)chlorids [6] sowie dem dimeren F_3O -

$\text{C}(\text{Cl})_2\text{-ZnCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [7] beobachtet wurden. Hexachlorodizinkat-Dianionen konnten mehrfach strukturanalytisch nachgewiesen werden; stellvertretend sei hier Bis(tetraphenylphosphonium)-hexachlorodizinkat [8] genannt. Die Zinkate **1** zerfallen thermisch im Vakuum zu Lithiumhalogenid; THF, Diethylether und Tris(trimethylsilyl)methylzinkhalogenid; allerdings erübrigt sich die Durchführung des Thermolyseschlusses, weil bei den folgend durchgeführten Umsetzungen mit Lithium-organischen Derivaten wieder Lithiumhalogenide anfallen.

Die Umsetzung von Cadmium(II)bromid mit Lithium-tris(trimethylsilyl)methanid führt zu Lithium-tetrabromo-tris[tris(trimethylsilyl)methyl]cadmat $\cdot 4\text{THF}$ mit einem Cd_3Br_4 -Fragment in der Gestalt eines Heterocubans, in dem eine Ecke vom Metall nicht besetzt wird [9]. Erst bei 175°C kann im Vakuum aus diesem Cadmat Lithiumhalogenid-freies Tris(trimethylsilyl)methylcadmiumbromid heraussublimiert werden. Bei der analogen Reaktionsführung mit Cadmium(II)chlorid isoliert man hingegen $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [\text{Li}(\text{THF})_2(\mu\text{-Cl})_4\{\text{Cd}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^-$; dieses Lithium-cadmat fällt zusammen mit Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]cadmium im stöchiometrischen Verhältnis 7:3 an [9,10]. Beim Erhitzen im Vakuum zerfällt dieses Chlorocadmat in Lithiumchlorid, THF und das im Festkörper tetramere vorliegende [Tris(trimethylsilyl)methyl]cadmiumchlorid [10].

Die Reaktion des [Tris(trimethylsilyl)methyl]zinkchlorids **1a** mit Organolithium-Verbindungen führt in guten Ausbeuten entsprechend Gl. (3) zu den heteroleptischen Diorganylzink-Derivaten.

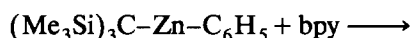


Während das Methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **2a** eine bei 115°C schmelzende Substanz ist, handelt es sich bei dem n-Butyl-Derivat **2b** um eine bei 90°C und $3 \cdot 10^{-2}$ Torr destillierende Flüssigkeit. Bei dem Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **2c** läßt sich ein Schmelzpunkt von 93°C ermitteln, während das bereits als äußerst reaktionsträge beschriebene [11] und strukturell untersuchte [12] homoleptische Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **2d** durch den ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt von etwa 300°C auffällt. Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **3a** wird destillativ gereinigt und weist einen Schmelzpunkt von 23.8°C auf, obwohl die beiden homoleptischen Verbin-

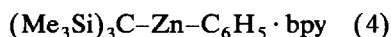
* Methyl Me, Ethyl Et, Butyl Bu, Phenyl Ph, 2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl) Mes, 2,2'-Bipyridin bpy, Tetrahydrofuran THF.

dungen bei wesentlich höheren Temperaturen schmelzen (Diphenylzink 107°C [13]). Das 2,4,6-Trimethylphenyl-Derivat **3b** hingegen fällt in kristalliner Form als Lithium-chloro-2,4,6-trimethylphenyl[tris(trimethylsilyl)methyl]zinkat · 2THF an. Während das Bis(trimethylsilyl)amino-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **4a** solvensfrei kristallisiert, isoliert man einen THF-Komplex des Anilino-[tris(trimethylsilyl)methyl]zinks **4b**, der Lithiumchlorid-haltig und als in Kohlenwasserstoffen schwerlöslich anfällt; ein ähnliches Derivat mit der sterisch bedeutend weniger anspruchsvollen Ethylgruppe und einem Naphthylamino-Liganden kristallisiert als trimeres THF-Addukt unter Ausbildung eines Zn₃N₃-Cyclus mit vierfach koordinierten Zinkatomen [14].

Um die sterische Raumerfüllung am Zinkatom sowie die Zugänglichkeit des Metalls für weitere Reaktionen zu untersuchen, wurde durch Umsetzung von 2,2'-Bipyridin (bpy) 2,2'-Bipyridyl-phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **5** dargestellt (Gl. (4)). Dieser gelbe Komplex fällt durch seine Schwerlöslichkeit in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf. Angesichts dieser Möglichkeit zur Koordination von 2,2'-Bipyridin überrascht die Bildung eines Chlorozinkats im Falle von Verbindung **3b** nicht.



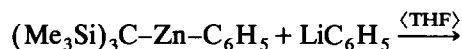
3a



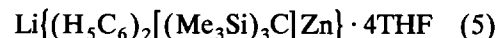
5

Die Addition von Phenyllithium an Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **3a** in THF führt quantitativ

entsprechend Gl. (5) zum Lithium-diphenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zinkat · 4THF **6**.



3a



6

Im Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **2c** hingegen ist das Metallatom für eine Komplexbildung mit 2,2'-Bipyridin sterisch zu stark abgeschirmt.

2.2. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Parameter des Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten weisen charakteristische Abhängigkeiten vom zweiten am Zinkatom gebundenen Rest auf (Tabelle 1). Handelt es sich hierbei um ein Halogenatom wie in den Verbindungen **1**, beobachtet man chemische ²⁹Si{¹H}-Verschiebungen um -3,6 ppm, während die Alkyl- (**2**) und Arylkoordination (**3**) zu δ(²⁹Si{¹H})-Werten um -5,5 ppm führt. Die Amino-substituierten Derivate **4** zeigen chemische Verschiebungen im Bereich von -4,5 ppm.

Wesentlich empfindlicher reagiert das an das Zinkatom gebundene α-Kohlenstoffatom des (Me₃Si)₃C-Substituenten auf die sterischen und elektronischen Einflüsse des zweiten Liganden. Bei den Aryl- und besonders Alkyl-substituierten Derivaten **3** und **2** beobachtet man den δ(¹³C{¹H})-Wert bei außerordentlich tiefem Feld um 16 ppm mit ¹J(¹³C-²⁹Si)-Kopplungskonstanten um 34 Hz. Sowohl die Halogenozinkate **1** als auch die Amino-substituierten Derivate **4** zeigen

TABELLE 1. NMR-Daten des Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten in Verbindungen des Typs (Me₃Si)₃C-Zn-R (C₆D₆, 30°C, chem. Verschiebungen (ppm), Kopplungskonstanten [Hz])

	R	¹ H	¹³ C		²⁹ Si{ ¹ H}		²⁹ Si{ ¹ H}	
		δ	δ(Me)	¹ J(SiC)	¹ J(CH)	δ(ZnC)		¹ J(SiC)
1a	Cl, 1/2 LiCl	0.48	6.40	50.4	118.0	5.45	- ^b	-3.56
1b	Br, LiBr	0.50	6.38	50.5	118.1	2.30	- ^c	-3.63
2a	Me	0.17	6.45	50.3	118.0	15.70	- ^c	-5.90
2b	n-Bu	0.17	6.43	50.3	118.0	16.53	- ^c	-5.92
2c	CH(SiMe ₃) ₂	0.28	6.68	50.5	118.1	17.89	- ^c	-5.57
2d	C(SiMe ₃) ₃	0.30	6.92	50.3	118.1	18.47	32.1	-5.01
3a	Ph	0.25	6.45	50.7	117.9	14.76	34	-5.67
3b	Mes, LiCl	0.24	6.62	50.3	118.1	13.87	34.5	-5.10
4a	N(SiMe ₃) ₂	0.28	6.64	50.8	118.3	5.17	- ^c	-4.55
4b	N(H)Ph, THF ^a	-0.21	6.30	49.2	117.4	-0.66	- ^c	-4.73
5	Ph, bpy	0.40	7.07	51	- ^d	- ^c	- ^c	-4.74
6	Ph ₂ , Li · 4THF	0.45	7.63	48.4	117.1	3.24	39.9	-6.33

^a Lösungsmittel [D₈]THF. ^b Linienbreite etwa 18 Hz, Kopplung nicht bestimmbar. ^c Nicht auswertbar wegen zu geringer Intensität.

^d Protonengekoppeltes Spektrum wurde nicht aufgenommen.

für dieses Kohlenstoffatom chemische Verschiebungen im Bereich von 0 bis 5 ppm. Die Trimethylsilyl-Gruppen lassen weder bei den ^1H - noch den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten signifikante Trends in Abhängigkeit vom zweiten an das Zinkatom koordinierten Liganden erkennen.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der an die $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CZn}$ -Einheit gebundenen Alkyl-, Aryl- und Amino-Liganden unterscheiden sich nur geringfügig von denjenigen der jeweiligen homoleptischen Verbindungen. Man beobachtet im Dimethylzink eine chemische Verschiebung von -4.7 ppm [15], für die Methyl-Gruppe in Verbindung **2a** von -6.0 ppm [12]. Das *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylrestes im Diphenylzink findet man bei 148.6 [16], in Derivat **3a** bei 148.1 ppm; im gleichen Bereich registriert man die chemische Verschiebung des *ipso*-Kohlenstoffatoms der 2,4,6-Trimethylphenyl-Gruppe von Verbindung **3b** mit einem Wert von 150.7 ppm. Ein ähnlich gute Übereinstimmung zwischen homoleptischem [17] einerseits und unsymmetrischem Derivat **4a** andererseits findet man bei der chemischen $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Verschiebung des Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten.

Die *ipso*-Kohlenstoffatome des Diphenyl[tris(trimethylsilyl)methyl]zinkat-Anions weisen aufgrund der anionischen Ladung eine chemische Verschiebung von 174.2 ppm auf. Dieser Wert liegt im Bereich der für Phenyllithium (186.6 [18], 171.7 ppm [19]) und Phenylmagnesiumbromid (164.3 ppm [19]) gefundenen Werte.

2.3. Schwingungsspektroskopie

Da alle der hier untersuchten Zinkverbindungen mindestens eine Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppe enthalten, ist in den Spektren stets mit den charakteristischen, weitgehend lagekonstanten Banden dieser Gruppe zu rechnen. Wir beschränken uns bei der Spektrendiskussion einerseits auf einfachere, nicht komplexierte Vertreter dieser Substanzfamilie, andererseits (zunächst) auf die Schwingungen der jeweiligen Molekülgerüste $\text{X}-\text{CSi}_3$ (mit $\text{X} = \text{MeZn}$, $n\text{-BuZn}$, PhZn , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHZn}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CZn}$). Zum Vergleich und zur Erleichterung der Zuordnungen können die vollständigen und durch Berechnungen untermauerten

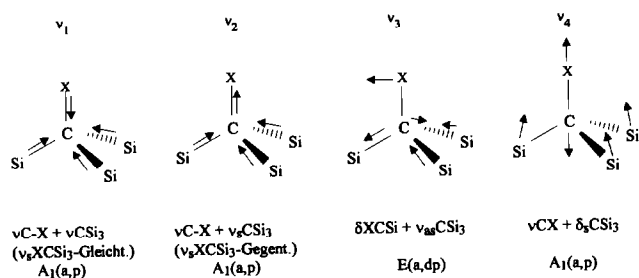
TABELLE 2. Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen ν_1 , ν_2 und ν_3 von der Masse des Substituenten X in Verbindungen des Typs $\text{X}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$

	$\nu_1(\text{A}_1)$	$\nu_2(\text{A}_1)$	$\nu_3(\text{E})$
$\text{X} = \text{SiMe}_3$	382	677(F_2)	
Br	362	606	683
Cl	375	671	682
H	522	2820	677
ZnMe	376	638	671

Spektrendaten von Tetrakis(trimethylsilyl)methan [20] herangezogen werden. Der Austausch eines Me_3Si -Restes gegen den Liganden X bedingt zwangsläufig eine Symmetrierniedrigung, daneben aber auch mehr oder minder ausgeprägte Schwingungskopplungen, vor allem zwischen der $\nu(\text{X}-\text{C})$ -Schwingung und den Streckschwingungen des CSi_3 -Fragments. Die vier wichtigsten Moden des Gerüsts $\text{X}-\text{CSi}_3$ lassen sich entsprechend Schema 1 darstellen.

Diese gekoppelten Schwingungen ν_1 bis ν_4 werden sich den entsprechenden Vibrationen des Tetrakis(trimethylsilyl)methans umso stärker annähern, je mehr der "Einfluß" des Liganden X dem einer Me_3Si -Gruppe gleicht. Dabei ist den Vibrationen ν_1 und ν_2 der höchste, ν_3 der geringste $\text{X}-\text{C}$ -Valenzanteil zuzuordnen. Wie aus der Zusammenstellung in Tabelle 2 hervorgeht, scheint vor allem die Masse vom Fragment X für das Ausmaß der Schwingungskopplungen von ausschlaggebender Bedeutung zu sein. Demnach sind die Gerüstschwingungen der einfachen Halogenide denen der Zinkverbindungen ähnlich, während die Wasserstoffverbindung (erwartungsgemäß!) die geringsten Schwingungskopplungen, also die größten Frequenzunterschiede, aufweist.

Diese einfache Näherungsbetrachtung ist aber unvollständig, denn es bestehen nicht nur unter den genannten Gerüstschwingungen starke Kopplungen, vielmehr werden sich auch die energetisch sehr ähnlichen (Valenz)Schwingungen der Trimethylsilyl-Reste an den Schwingungen des XCSi_3 -Gerüsts beteiligen. Am auffälligsten macht sich diese zusätzliche Kopplung bei der totalsymmetrischen C_3Si -Streckschwingung (Rasse A_1) beispielsweise beim Übergang vom Brom- zum Chlorderivat in einer Erniedrigung von 660 auf 632 cm^{-1} bemerkbar, während die zugehörige asymmetrische Gleichtaktschwingung einen Anstieg um 10 Wellenzahlen auf 720 cm^{-1} erfährt. Da die IR- und Raman-Daten der heteroleptischen Zinkorganyle auch in dieser Hinsicht dem Brom-tris(trimethylsilyl)methan ähnlicher sind als den übrigen Vergleichsverbindungen, werden in Tabelle 3 neben den wichtigsten Frequenzen der Zinkderivate auch die entsprechenden Schwingungen des Bromids genannt, zumal letztere



Schema 1.

TABELLE 3. IR- und Ramanfrequenzen einiger heteroleptischer Zinkorganyle der Zusammensetzung X-Zn-C(SiMe₃)₃ sowie von BrC(SiMe₃)₃

BrC(SiMe ₃) ₃			2a MeZnC(SiMe ₃) ₃			2b nBuZnC(SiMe ₃) ₃			2c (Me ₃ Si) ₃ CHZnC(SiMe ₃) ₃			3a PhZnC(SiMe ₃) ₃			Zuordnung
cm ⁻¹	IR ^a	/RE ^b	cm ⁻¹	IR ^a	/RE ^a	cm ⁻¹	IR ^c	/RE ^c	cm ⁻¹	IR ^a	/RE ^a	cm ⁻¹	IR ^c	/RE ^c	
692	ms	/m,p	688	w,sh	/mw	688	w,sh	/sh,p	687	mw,sh	/ms	691	ms	/w,sh,p	ν _{as} SiC ₃ -Gleicht.
685	ms	/mw,dp	671	ms	/s	671	s	/w,sh,dp	678	s	/m	670	vs	/mw,dp	ν ₃
659	m	/vs,p	661	mw	/s	659	ms	/vvs,p	660	ms	/mw	656	ms	/vs,p	ν _s SiC ₃ -Gleicht.
606	vww	/m,tp	638	mw	/vs	640	-	/s,p	615	ms	/s	630 ^d	ms	/mw,p	ν ₂
-	-	-	559	ms	/s	558	vw	/mw,p	500	ms	/ms	-	-	-	
-	-	-	-	-	-	532	-	/m,p	-	-	-	-	-	-	νZn-C(Me, Bu, CHSi ₂)
-	-	-	-	-	-	524	w	/m,p	-	-	-	-	-	-	
362	m	/s,p	374	vw	/vs	373	vw	/vs,p	375	w	/ms	381	-	/vs,p	ν ₁
-	-	-	-	-	-	-	-	-	330	w	/ms	-	-	-	δ _s SiC ₃ (CSi ₂)
309	m	/-	309	mw	/-	312	mw	/-	313	mw	/-	311	ms	/-	δSiC ₃
265	ms	/m,tp	269	-	/m	?	-	-	274	vw	/vw,b	267	vw	/mw,tp	ν ₄ (+ρSiC ₃)
242	m	/vw,sh,dp	243	mw,b	/-	-	-	-	245	?	/vw,sh	234	m	/sh,dp	δ _s SiC ₃ -Gegent.
233	-	/m,p	229	-	/m	-	-	-	228	-	/ms	227	-	/m,p	δ _s SiC ₃ -Gleicht.
168	vw	/vw,dp	177	-	/sh	-	-	-	182	-	/sh	183	mw	/sh,dp	δX-C-Si
-	-	-	124	-	/m	-	-	-	-	-	-	85	vw ^b	/-	δX-Zn-Y(?)

^a fest; ^b C₆H₆/C₆D₆-Lösung; ^c flüssig; ^d X-sensitive Ph-Schwingung.

erst unlängst vollständig vermessen und ausgewertet wurden [21].

Die Eigenschwingungen des zweiten Zinkliganden scheinen—über das Zinkatom hinweg—von den Vibrationen der (Me₃Si)₃C-Einheit nicht nennenswert beeinflusst zu sein. So werden für MeZnC(SiMe₃)₃ die ν(Zn-C), die zugehörige δ_s(CH₃) sowie ρ(CH₃) bei 559, 1172 und 728 cm⁻¹ in den erwarteten Größenordnungen gefunden. Die mehrfache Aufspaltung der Zn-C-Valenzschwingung des flüssigen n-Bu-Produkts **2b** (siehe Tabelle 3) signalisiert die Existenz verschiedener Rotationsisomere; die zahlreichen Eigenschwingungen des Phenylrestes im Spektrum von PhZnC(SiMe₃)₃ **3a** können zwanglos mit Hilfe der klassischen Arbeiten von Whiffen [22] zugeordnet werden. Selbst die Schwingungen des Bis(trimethylsilyl)methyl-Restes unterscheiden sich für (Me₃Si)₂-CH-Zn-C(SiMe₃)₃, [(Me₃Si)₂CH]₂Zn [12] oder z.B. [(Me₃Si)₂CH]₃Ga [23] nicht relevant, auch wenn natürlich mehrere Überlagerungen durch Schwingungen des (Me₃Si)₃C-Liganden eintreten.

Das Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **2d** stellt die Besonderheit in dieser Substanzfamilie dar. Die zentrosymmetrische Struktur [12] dieser ungewöhnlich thermostabilen, hochschmelzenden und nicht hydrolyseempfindlichen Verbindung gehört der Punktgruppe D_{3d} an, fordert also strenge IR/Raman-Alternanz der Schwingungsfrequenzen. Von besonderem Interesse sind die beiden C-Zn-C-Streckbewegungen, für welche Werte von 375 [11] bzw. 380 cm⁻¹ [12] angegeben worden sind. Nach unseren Überlegungen ist diese simple Zuordnung nicht zulässig, da fraglos auch hier

Schwingungskopplungen stattfinden. Die stärksten Wechselwirkungen bestehen bei den Moden ν₁, ν₂ und ν₃, die hier aber doppelt auftreten. Verlaufen diese Schwingungen der beiden (Me₃Si)₃C-Reste gleichsinnig (also im Gleichtakt), beinhalten sie automatisch die symmetrische ZnC₂-Streckschwingung; ihr asymmetrisches Pendant ist in den jeweils entsprechenden Gegentaktschwingungen enthalten. Gravierende Frequenzunterschiede können dabei nicht auftreten, das geforderte Alternativverhalten macht sich daher nur bei den am stärksten gekoppelten Schwingungen und nur in Aufspaltungen von weniger als 10 cm⁻¹ bemerkbar (Tabelle 4).

2.4. Molekülstruktur von **2c**

An Hand der Strukturen von Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **2c** sowie

TABELLE 4. Schwingungsmoden des CSi₃-Gerüsts von Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **2d**

IR (fest)	Raman (Einkristall)	Zuordnung (D _{3d})
686 w,sh	685 ms,p	ν _{as} SiC ₃ -Gleicht. + Gegent.
-	674 ms,dp	ν ₃ -Gleicht. (E _g)
669 s	-	ν ₃ -Gegent. (E _u)
-	663 ms,p	ν _s SiC ₃ -Gleicht. (A _{1g})
659 s	-	ν _s SiC ₃ -Gegent. (A _{2u})
-	619 vvs,p	ν ₂ -Gleicht. (A _{1g})
613 ms	-	ν ₂ -Gegent. (A _{2u})
373 vw	-	ν ₁ -Gegent. (A _{2u})
-	366	ν ₁ -Gleicht. (A _{1g})
238 s	-	ν ₄ -Gegent. + δ _s SiC ₃
-	233 vs,b,p	ν ₄ -Gleicht. + δ _s SiC ₃

Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **3a** sollen im Vergleich zum homoleptischen Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]- sowie Diphenylzink sterische und elektronische Verhältnisse in den heteroleptischen Molekülen diskutiert werden. Abbildung 1 zeigt das Strukturmodell sowie das Numerierungsschema des mäßig protolyseempfindlichen Derivats **2c**; die zwei Alkylreste werden durch die erste Laufzahl n unterschieden. In Tabelle 5 sind die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} der schwereren Atome von Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **2c**. Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

Mit einem C1–Zn–C2-Bindungswinkel von 176° weicht das zweifach koordinierte Zinkatom nur wenig von der Linearität ab. Die intramolekulare, sterische Belastung äußert sich neben einer verlängerten Zn–C1-Bindung von 197 pm vor allem in der Verkippung des $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ -Substituenten, so daß die eine Trimethylsilylgruppe um Si13 in Richtung des Methin-Wasserstoffatoms des Bis(trimethylsilyl)methyl-Rests ragt. Dadurch treten sich stark unterscheidende Zn–C1–Si(1m)-Bindungswinkel auf; in Abb. 2 ist die Stellung der Trimethylsilylgruppen durch die Projektion entlang des C1–Zn–C2-Fragments dargestellt. Trotz dieser hier nahezu auf Deckung stehenden Trimethylsilylreste findet man lediglich Methyl–Methyl-Kontakte oberhalb von 393 pm (C111...C212 392.9 pm; van-der-Waals-Radius der Methylgruppe 200 pm [24]), während die Trimethylsilyl-Substituenten des Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zinks **2d** auf Lücke stehen und somit im homoleptischen Derivat zu einer Verzahnung der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ -Reste ineinander und einer vollständigen sterischen Abschirmung der zentralen CZnC-Einheit führen. Eine ähnliche Geometrie beobachtet man im

TABELLE 5. Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) der schweren Atome von Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **2c**. Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zn	1668(1)	6687(1)	8510(1)	36(1)
C1	2014(4)	5687(2)	7954(2)	36(1)
Si11	3675(1)	5165(1)	8418(1)	47(1)
C111	5141(7)	5904(4)	8748(4)	71(2)
C112	4569(8)	4411(4)	7820(4)	72(3)
C113	3230(8)	4590(4)	9242(3)	73(3)
Si12	314(1)	5045(1)	7965(1)	51(1)
C121	-1222(8)	5388(5)	7313(4)	83(3)
C122	624(10)	3935(3)	7750(5)	85(3)
C123	-480(9)	5077(5)	8866(4)	80(3)
Si13	2384(2)	6103(1)	7042(1)	51(1)
C131	1128(9)	6980(4)	6781(3)	72(3)
C132	4263(8)	6537(4)	7000(4)	84(3)
C133	2137(13)	5326(5)	6303(3)	97(4)
C2	1332(5)	7714(2)	9002(2)	38(2)
Si21	2664(2)	7863(1)	9799(1)	48(1)
C211	2788(10)	6918(4)	10364(4)	81(3)
C212	4513(8)	8112(5)	9506(5)	80(3)
C213	2180(11)	8722(5)	10394(4)	86(3)
Si22	-656(1)	7891(1)	9103(1)	47(1)
C221	-1090(10)	8993(4)	9251(5)	80(3)
C222	-1269(9)	7265(5)	9866(4)	78(3)
C223	-1783(8)	7588(6)	8276(4)	78(3)

gewinkelten Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]germanium(II) (CGeC 111.3° [25]), in dem stark unterschiedliche GeCSi-Bindungswinkel von 95 , 109 und 117° zum Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest auftreten; die trotz des sterischen Anspruchs der Alkylreste bei Ge–C-Abständen von 201 und 207 pm verwirklichte Abwinkelung am Zentralatom verdeutlicht,

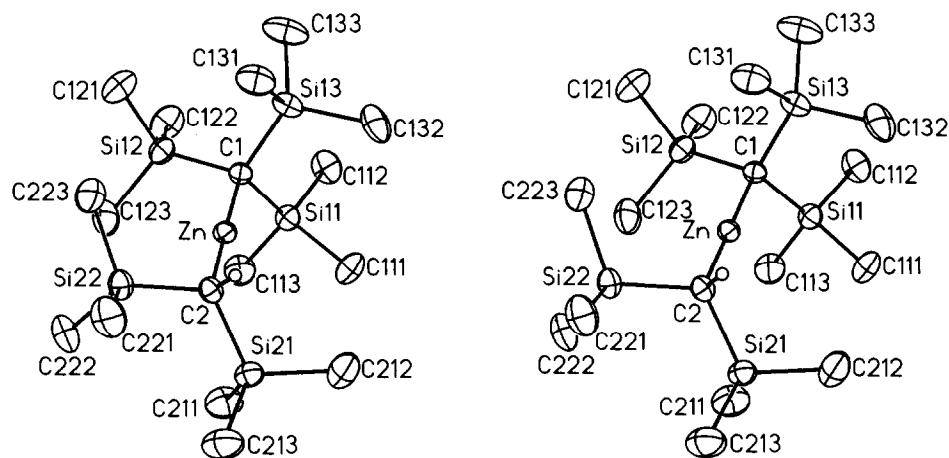


Abb. 1. Strukturmodell und Numerierungsschema von Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **2c** in stereoskopischer Darstellung. Die Ellipsoide der schwereren Atome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome der Methylgruppen wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet.

TABELLE 6. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink 2c

	$n = 1, m = 1$	$n = 1, m = 2$	$n = 1, m = 3$	$n = 2, m = 1$	$n = 2, m = 2$
(a) Bindungslängen					
Zn–C(<i>n</i>)	197.1(3)			194.6(4)	
C(<i>n</i>)–H(<i>nm</i>)				76.7(31)	
C(<i>n</i>)–Si(<i>nm</i>)	189.0(4)	187.1(4)	188.4(3)	186.5(4)	185.6(5)
Si(<i>nm</i>)–C(<i>nm</i>)1	187.0(6)	187.1(8)	187.5(7)	186.6(7)	186.8(7)
Si(<i>nm</i>)–C(<i>nm</i>)2	188.5(7)	188.2(6)	185.9(7)	185.3(7)	186.8(8)
Si(<i>nm</i>)–C(<i>nm</i>)3	187.0(7)	187.7(8)	187.4(7)	186.1(8)	185.7(8)
(b) Bindungswinkel					
C1–Zn–C2	176.2(2)				
Zn–C(<i>n</i>)–H(<i>nm</i>)				103.5(23)	
Zn–C(<i>n</i>)–Si(<i>nm</i>)	106.6(2)	107.1(2)	102.8(2)	111.9(2)	111.7(2)
C(<i>n</i>)–Si(<i>nm</i>)–C(<i>nm</i>)1	112.8(2)	113.9(3)	111.3(2)	110.5(3)	112.5(3)
C(<i>n</i>)–Si(<i>nm</i>)–C(<i>nm</i>)2	112.9(2)	113.6(3)	113.6(3)	110.2(3)	109.9(3)
C(<i>n</i>)–Si(<i>nm</i>)–C(<i>nm</i>)3	112.9(3)	111.6(3)	113.6(3)	113.9(3)	111.0(3)
Si(<i>n</i>)1–C(<i>n</i>)–Si(<i>nm</i>)		112.2(2)	112.7(2)		118.8(2)
Si(<i>n</i>)2–C(<i>n</i>)–Si(<i>nm</i>)			114.5(2)		
C(<i>nm</i>)1–Si(<i>nm</i>)–C(<i>nm</i>)2	110.7(3)	105.5(4)	104.1(3)	109.2(4)	109.7(4)
C(<i>nm</i>)1–Si(<i>nm</i>)–C(<i>nm</i>)3	104.2(3)	104.7(3)	106.8(3)	107.1(3)	105.6(4)
C(<i>nm</i>)2–Si(<i>nm</i>)–C(<i>nm</i>)3	106.6(3)	106.9(4)	106.8(4)	105.7(4)	108.0(4)

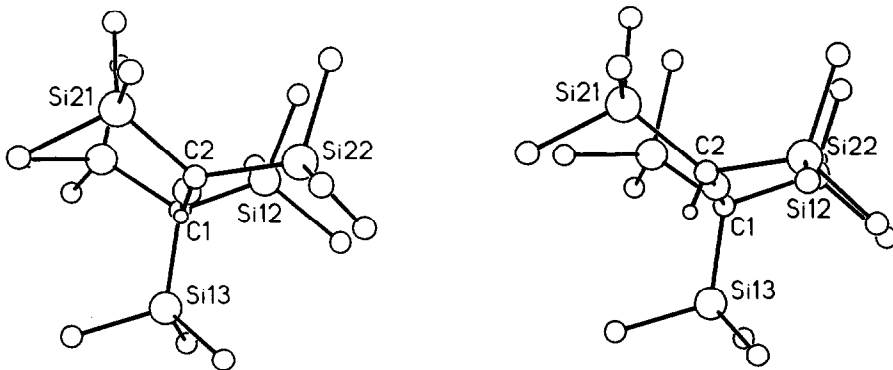


Abb. 2. Projektion von Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink 2c entlang des C1–Zn–C2-Fragments in stereoskopischer Darstellung; die Atome wurden in willkürlicher Größe eingezeichnet.

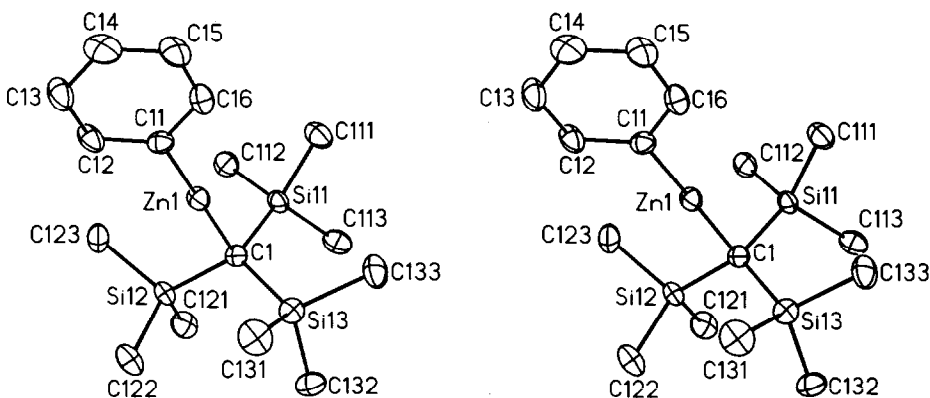


Abb. 3. Strukturmodell und Nummerierungsschema von Molekül 1 von Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink 3a in stereoskopischer Darstellung. Die Schwingungsellipsoide der schwereren Atome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%.

warum der Ersatz eines Trimethylsilyl-Substituenten in Derivat **2d** durch ein Wasserstoffatom (Verbindung **2c**) eine enorme Erhöhung der Reaktivität bewirkt, allerdings ist eine Komplexbildung mit 2,2'-Bipyridin nach wie vor unmöglich.

2.5. Molekülstruktur von **3a**

Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei kristallographisch unabhängigen, monomeren Molekülen, die durch die erste Laufzahl $n = 1$ oder 2 unterschieden werden. Abbildungen 3 und 4 zeigen die Strukturmodelle der beiden Moleküle sowie das Nummerierungsschema. Nur in dem in Abb. 4 dargestellten Molekül mit $n = 2$ findet man eine Fehlordnung der Siliciumatome derart, daß jeweils zwei Sätze von Si-Atomen (Si11, Si12, Si13 sowie Si14, Si15 und Si16 mit Besetzungsfaktoren von 0.54 und 0.46) die von Kohlenstoffatomen aufgespannten, alternierend flächen- und kantenverknüpften Tetraederlücken besetzen. In Tabelle 7 sind die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} der Nicht-Wasserstoffatome aufgelistet.

In beiden Molekülen sind die Zinkatome mit C–Zn–C-Winkeln von 178° nahezu linear koordiniert. Mit einem mittleren Zn–C-Abstand von 193.5 pm liegen die Bindungslängen zum Aryl- und Alkylrest im gleichen, für sterisch nicht überladene Moleküle mit zweifach koordiniertem Zinkatom charakteristischen Bereich. Bereits strukturanalytisch untersuchte Moleküle mit dem $(Si_3C)_2Zn$ -Fragment weisen wegen starker sterischer intramolekularer Spannungen der ineinander verzahnten Alkyl-Substituenten eine lange Zn–C-Bindung von durchschnittlich 198 pm [12,26] auf, während das Diphenylzink als lockereres Dimeres vorliegt [27]; hier beobachtet man exocyclische Zn–C-Bindungen zum terminal gebundenen Phenylrest von etwa 195 pm, während endocyclische Zn–C-Werte von 201 bzw. um 240 pm gefunden werden. Bindungslängen

von 193 bis 195 pm wurden auch für Dimethyl-, Diethyl- und Di-*n*-propylzink [28], Bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl)zink [29] und Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]zink [30] publiziert. Durch die höhere Koordinationszahl des Zinkatoms und die elektrostatische Abstoßung der drei carbanionischen Substituenten wiesen Purdy und George [31] im Phenyl-bis(trimethylsilylmethyl)zinkat-Anion einen großen Zn–C-Abstand zum Arylrest von 206 pm nach. In den Ether-Addukten von Diphenylzink mit einem Metallzentrum der Koordinationszahl vier ist der Ether nur locker gebunden, so daß Bickelhaupt und Mitarb. [32] eine nur geringfügige Zn–C-Abstandsverlängerung auf Werte von 195 bis 197 pm registrieren konnten. Im Bis(pentafluorphenyl)zink · 2THF [33] beobachtet man Zn–C-Bindungslängen von 201 pm.

Die Bindungsparameter des Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten erfahren durch die Fehlordnung der Siliciumatome eine leichte Verzerrung, die aufgeweitete Si–C-Bindungen vortäuscht. Wir beschränken uns deshalb auf die Diskussion des in Abb. 3 dargestellten Moleküls mit der ersten Laufzahl $n = 1$, in dem auch die Ortskoordinaten aller Wasserstoffatome zur Verfeinerung freigegeben wurden. Tabelle 8 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel dieses Moleküls. Die C1–Si(1m)-Abstände weisen mit einem Mittelwert von 187.6 pm einen für diese Gruppe charakteristischen Wert auf, während die Si(1m)–C(1ml)-Bindungslängen zu den Methylkohlenstoffatomen mit einem Mittelwert von 188,1 pm nur geringfügig länger ausfallen. Auch im Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink beobachtet man mit Abständen zwischen den Silicium- und den Methyl- bzw. α -Kohlenstoffatomen von 188.5 und 189.0 pm ähnliche Werte [12]. Das im Festkörper fehlordnungsfrei vorliegende, dimere Tris(dimethylphenylsilyl)methylcadmiumbromid weist ebenfalls weitestgehend gleiche Si–C-Bindungen zu Methyl-, Phenyl- und α -Kohlenstoffatomen auf [10].

In Abb. 5 ist die Projektion entlang des C11–Zn1–

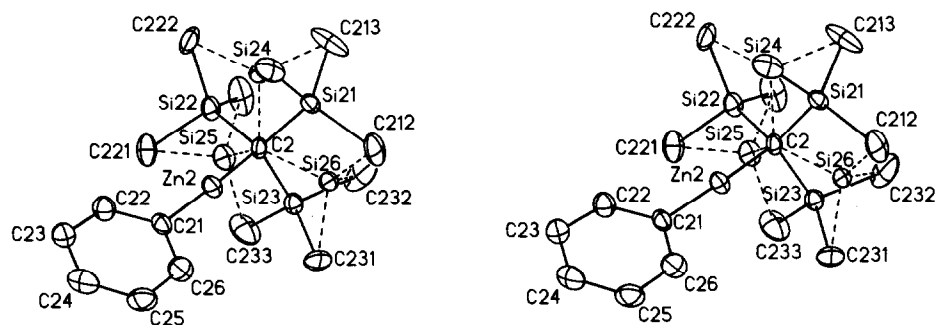


Abb. 4. Stereoskopische Darstellung des Moleküls **2** von Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **3a**. Die zwei Sätze der fehlgeordneten Siliciumatome sind in der Zeichnung enthalten (siehe Text). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Beschriftung ist sinngemäß zu ergänzen.

C1-Fragments dargestellt. Die aus den Atomen C1, Si12 und Zn1 berechnete Ebene ist koplanar zum Phenyl-Liganden angeordnet, ohne daß der Zn1-C1-Si12-Bindungswinkel gegenüber den beiden anderen Zn1-C1-Si(1m)-Werten aufgeweitet ist; Phenyl- und Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest beeinflussen sich sterisch nicht.

3. Schlußbemerkung

Im Vergleich zu den homoleptischen Verbindungen ZnR_2 und $Zn[C(SiMe_3)_3]_2$ weisen die heteroleptischen Derivate vom Typ $(Me_3Si)_3C-Zn-R$ charakteristische Besonderheiten auf. NMR-spektroskopisch gleichen die Reste R der gemischten Verbindungen denen der homoleptischen Derivate, andererseits reagiert der Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituent empfindlich darauf, ob es sich bei der Gruppe R um einen Halogeno-, Alkyl-, Aryl- oder Amido-Liganden handelt. Die Größe des Rests R bestimmt die Zn-C-Bindungslänge zum $(Me_3Si)_3C$ -Substituenten, die sich zwischen 193 und 198 pm bewegt. Der Einfluß der Gemischsubstitution auf die Zn-C-Streckschwingungen läßt sich nicht eindeutig fassen, da diese Streckschwingungen nur gekoppelt mit anderen Schwingungen auftreten. Außerdem scheint die sich durch die Substitution ändernde reduzierte Masse dominierend zu sein.

Eine dem Schlenckgleichgewicht entsprechende Dismutation der heteroleptischen Verbindungen zu den entsprechenden homoleptischen Derivaten kann nicht beobachtet werden. Der Grund ist vor allem der enorme sterische Anspruch des Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten, der eine für den Ligandenaustausch notwendige Annäherung zweier Moleküle effektiv verhindert.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von getrocknetem Reinstargon (BTS-Katalysator [34],

P_4O_{10}) durchgeführt, die Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren absolutiert und mit Argon gesättigt. Für die Aufnahme der NMR-Spektren standen die Geräte WP60, AM200 und AC250 der Firma Bruker Physik zur Verfügung; positive Vorzeichen stehen für Tieffeldverschiebungen. Die Schwingungsspektren der Substanzen wurden kapillar (Flüssigkeiten) oder als Nujolverreibungen (Feststoffe, auf die Wiedergabe der vom Nujol überlagerten Banden wird verzichtet) zwischen CsBr-Scheiben an den Perkin-Elmer Spektrophotometern 664 und 883 aufgezeichnet (Abschätzung der Intensität: sehr stark vs, stark s, mittelstark m, schwach w, sehr schwach vw, Schulter sh, breit b; polarisiert p, teilpolarisiert tp, depolarisiert dp). Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte auf einem Coderg RHO. Die Massenspektren wurden auf einem Massenspektrometer Varian MAT711 angefertigt. Für die Elementaranalysen versetzte man die Substanzen mit V_2O_5 . Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurden die Substanzen unter Argon in Kapillaren eingeschmolzen.

4.1. Lithium-trichloro-bis{[tris(trimethylsilyl)methyl]zinkat} · 2THF · Et₂O **1a**

Man gibt 6.53 g wasserfreies Zink(II)chlorid (50 mmol) in kleinen Portionen zu einer auf 0°C gekühlten 0.577 M Lösung von Lithium-bis(trimethylsilyl)methanid in THF/Et₂O. Nach dem Abdestillieren aller bei Raumtemperatur im Vakuum flüchtigen Anteile kristallisiert man Verbindung **1a** bei 4°C aus einer Toluol/*n*-Pentan-Lösung in Form farbloser Kristalle aus, die beim Trocknen im Vakuum leicht Ether abgeben und verwittern. Ausbeute: 40 g, 86%.

Schmp. 76°C (Zers., Etherverlust). ¹H NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.48 [SiMe₃], 1.06 [Me(Et₂O)], 1.41 [CH₂(THF)], 3.27 [CH₂(Et₂O)], 3.52 [CH₂(THF)]. - ¹³C NMR ([D₆]Benzol): δ = 5.45 [CSi₃], 6.4 [¹J(Si-C) = 50.4 Hz, ¹J(C-H) = 118.0 Hz, SiMe₃], 15.3 [Me(Et₂O)], 27.6 [CH₂(THF)], 65.8 [CH₂(Et₂O)], 68.9 [CH₂(THF)]. - ²⁹Si{¹H} NMR ([D₆]Benzol): δ = -3.56.

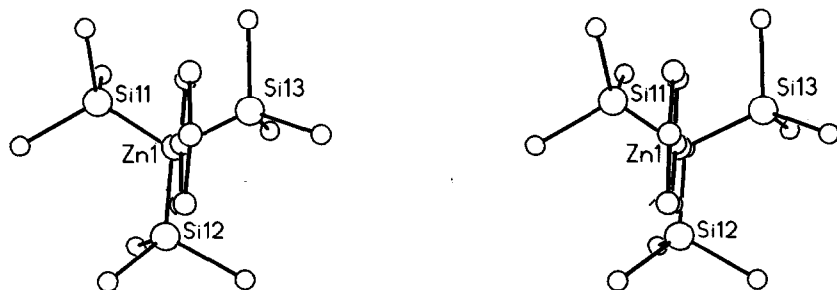


Abb. 5. Projektion entlang der C11-Zn-C1-Bindungen in Molekül 1 von Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **3a** in stereoskopischer Darstellung. Die Atome sind in willkürlicher Größe wiedergegeben.

- IR (Nujol, cm^{-1}): 1257 s, 12.8 s, 1185 vw, 1155 vw, 1093 w, 1045 s, 920 sh, 868 vs, 845 vs, 782 m, 728 m, 685 vw, 671 s, 662 s, 614 m, 465 vw, 416 w. - MS (70 eV), m/z (%): 330 (0.5) $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CZnCl}^+]$, 315 (19.2) $[\text{ClZnCSi}_3\text{Me}_8^+]$, 201 (100) $[\text{CSi}_3\text{Me}_7^+]$, 73 (27.4) $[\text{SiMe}_3^+]$ - Massenfnebestimmung (MS): $\text{ZnSi}_3\text{ClC}_{10}\text{H}_{27}$ ber. 330.0400, gef. 330.0397.

Elementaranalyse: Gef.; C, 41.10; H, 8.64; Cl, 11.43; $\text{LiZn}_2\text{Si}_6\text{Cl}_3\text{O}_3\text{C}_{32}\text{H}_{80}$ (925.58) ber.: C, 41.53; H, 8.71; Cl, 11.49%

TABELLE 7. Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) der schweren Atome von Phenyl-tris(trimethylsilyl)methylzink 3a. Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

Atom	x	y	z	U_{eq}
Zn1	2870(1)	7416(1)	9505(1)	39(1)
Cl	2783(11)	6654(7)	10498(6)	35(3)
Si11	2275(3)	5512(2)	10060(2)	40(1)
Si12	1305(3)	7203(2)	11074(2)	37(1)
Si13	4694(3)	6723(2)	11031(2)	44(1)
C111	3217(19)	5297(9)	9071(9)	62(5)
C112	271(16)	5375(9)	9725(10)	60(5)
C113	2760(16)	4582(10)	10821(9)	55(5)
C121	518(15)	6419(10)	11858(9)	58(5)
C122	1932(18)	8248(9)	11666(11)	63(5)
C123	-274(16)	7599(10)	10313(10)	58(5)
C131	5460(17)	7884(11)	10983(11)	69(5)
C132	4766(16)	6378(10)	12171(8)	54(4)
C133	6062(16)	5997(11)	10492(11)	65(5)
C11	3035(12)	8181(7)	8550(6)	40(3)
C12	2212(15)	8955(8)	8405(7)	52(4)
C13	2307(17)	9479(9)	7708(8)	67(5)
C14	3274(18)	9280(10)	7133(8)	67(5)
C15	4153(18)	8515(11)	7256(9)	58(5)
C16	4001(12)	7984(8)	7957(8)	47(4)
Zn2	970(1)	5470	6259(1)	42(1)
C2	2150(11)	4859(7)	5477(6)	36(3)
Si21	1717(6)	5415(4)	4428(3)	37(2)
Si22	1561(7)	3651(4)	5487(4)	47(2)
Si23	4134(6)	5032(4)	5916(3)	42(2)
Si24	764(7)	4646(4)	4531(4)	43(2)
Si25	2811(8)	3824(5)	6024(5)	53(2)
Si26	3622(7)	5675(5)	5249(4)	42(2)
C211	-376(14)	5673(9)	4316(7)	60(4)
C212	2833(16)	6538(9)	4385(8)	68(5)
C213	2017(23)	4565(13)	3547(8)	112(8)
C221	1307(18)	3296(10)	6631(9)	78(6)
C222	-356(16)	3536(12)	4777(10)	85(6)
C223	3101(23)	2870(10)	5155(12)	106(8)
C231	4352(17)	6234(10)	6310(9)	74(5)
C232	5415(18)	4979(14)	4959(14)	140(10)
C233	4623(17)	4193(14)	6807(9)	92(7)
C21	-271(11)	6063(8)	7019(6)	42(3)
C22	-1444(13)	5622(10)	7328(7)	53(4)
C23	-2380(14)	6018(10)	7872(8)	58(4)
C24	-2074(14)	6909(11)	8124(8)	65(5)
C25	-876(16)	7346(10)	7848(9)	64(5)
C26	-18(14)	6941(8)	7289(8)	52(4)

TABELLE 8. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) des nicht fehlgeordneten Moleküls ($n = 1$) von Phenyl-tris(trimethylsilyl)methylzink 3a

Bindungslängen			
Zn1-C1	195.6(10)	Zn1-C11	191.7(10)
C11-C12	138.3(16)	C12-C13	136.7(18)
C13-C14	135.3(21)	C14-C15	139.2(22)
C15-C16	138.6(19)	C16-C11	137.3(21)
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
C1-Si1(n)	188.1(10)	187.5(11)	187.3(10)
Si1(n)-C1(n)1	188.1(16)	189.4(15)	186.7(17)
Si1(n)-C1(n)2	186.6(15)	188.4(15)	188.5(13)
Si1(n)-C1(n)3	187.0(15)	189.5(15)	190.4(17)
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
Bindungswinkel			
C1-Zn1-C11	177.6(4)		
Zn1-C11-C12	123.5(9)	Zn1-C11-C16	121.0(8)
C11-C12-C13	122.9(12)	C12-C13-C14	120.9(13)
C13-C14-C15	118.7(13)	C14-C15-C16	119.0(13)
C15-C16-C11	123.0(11)	C16-C11-C12	115.5(10)
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
Zn1-C1-Si1(n)	104.5(5)	102.8(5)	103.8(5)
C1-Si1(n)-C1(n)1	110.5(6)	112.3(6)	111.6(6)
C1-Si1(n)-C1(n)2	114.1(5)	114.0(6)	112.3(6)
C1-Si1(n)-C1(n)3	113.0(5)	110.9(6)	112.3(6)
Si11-C1-Si1(n)		114.4(5)	114.1(5)
Si12-C1-Si1(n)			115.3(5)
C1(n)1-Si1(n)-C1(n)2	104.0(7)	107.0(7)	108.0(7)
C1(n)1-Si1(n)-C1(n)3	108.6(6)	107.9(6)	104.4(7)
C1(n)2-Si1(n)-C1(n)3	106.1(6)	104.2(7)	107.9(7)

4.2. Lithium-dibromo-tris(trimethylsilyl)methylzinkat · 2THF · Et₂O 1b

Unter Eiskühlung gibt man 1.2 g Zink(II)bromid (5.33 mmol) in 10 ml einer 0.534 M Lithium-tris(trimethylsilyl)methanid-Lösung in THF/Et₂O. Nach 30 Minuten erwärmt man auf Raumtemperatur und destilliert alle flüchtigen Anteile im Vakuum bei Raumtemperatur ab. Der Rückstand wird aus einem Lösungsmittelgemisch von Toluol/THF im Verhältnis 1/1 bei -20°C umkristallisiert.

Ausbeute: 2.9 g, 80%. Zers. oberhalb von 85°C (Etherverlust). ^1H NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 0.50$ $[\text{SiMe}_3]$, 1.06 $[\text{Me}(\text{Et}_2\text{O})]$, 1.30 $[\text{CH}_2(\text{THF})]$, 3.28 $[\text{CH}_2(\text{Et}_2\text{O})]$, 3.54 $[\text{CH}_2(\text{THF})]$. - ^{13}C NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 2.3$ $[\text{CSi}_3]$, 6.38 $[\text{J}(\text{Si}-\text{C}) = 50.5 \text{ Hz}]$, $[\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 118.1 \text{ Hz}]$, $[\text{SiMe}_3]$, 15.27 $[\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 125.8 \text{ Hz}]$, $[\text{Me}(\text{Et}_2\text{O})]$, 25.22 $[\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 133.5 \text{ Hz}]$, $[\text{CH}_2(\text{THF})]$, 65.85 $[\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 146.2 \text{ Hz}]$, $[\text{CH}_2(\text{Et}_2\text{O})]$, 68.93 $[\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 147.9 \text{ Hz}]$, $[\text{CH}_2(\text{THF})]$. - ^{29}Si (^1H) NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = -3.63$. - IR (Nujol, cm^{-1}): 1290 w, 1255 s, 1250 s, 1190 w, 1155 w, 1100 m, 1055 m, 1050 s, 920 sh, 865 vs, 845 vs, 785 m, 755 vw, 730 vw, 675 m, 620 m, 510 w, 420 m. - MS (20 eV), m/z (%): 374 (1.21) $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CZnBr}^+]$, 359 (34.85) $[\text{BrZnCSi}_3\text{Me}_8^+]$, 217 (13.65) $[\text{HCSi}_3\text{Me}_8^+]$, 201 (100) $[\text{CSi}_3\text{Me}_7^+]$, 72 (47.58) $[\text{THF}^+]$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 37.15; H, 7.50; Br, 24.29; $\text{LiZnSi}_3\text{Br}_2\text{O}_3\text{C}_{22}\text{H}_{53}$ (682.06) ber.: C, 38.74; H, 7.83; Br, 23.43; ber.: C, 37.24; H, 7.50; Br, 24.78% (Berücksichtigung des Verlusts von 0.5 Et_2O)

4.3. Methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink 2a

Zu 10 ml einer 0.534 M Lithium-tris(trimethylsilyl)methanid-Lösung in THF und Diethylether und 0.73 g Zink(II)chlorid (5.36 mmol) tropft man bei Raumtemperatur 3.87 ml einer 1.38 M Lithium-methanid-Lösung in Diethylether. Nach dem Einengen des Ansatzes und dem Abfiltrieren des ausgefallenen Lithiumchlorids unterwirft man das Filtrat einer Feindestillation.

Ausbeute: 1.32 g, 80%. Physikalische Daten identisch mit Literaturwerten [12].

4.4. n-Butyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink 2b

Zu 26.7 mmol Lithium-trichloro-bis[[tris(trimethylsilyl)methyl]zinkat] · 2THF · Et_2O in einer THF/ Et_2O -Lösung tropft man unter Eiskühlung 10.7 ml einer 2.5 M Lithium-n-butanid/n-Hexan-Lösung (26.7 mmol). Nach dem Zutropfen erwärmt man auf Raumtemperatur, filtriert das ausgefallene Lithiumchlorid ab und destilliert alle flüchtigen Anteile im Vakuum bei Raumtemperatur ab. Der ölige, pyrophore Rückstand wird einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Ausbeute: 8.4 g, 80%. Sdp. 90°C/0.03 mbar. ^1H NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 0.17$ [SiMe_3], 0.87 [$^3J(\text{H}-\text{H}) = \text{Hz}$, ZnCH_2], 0.89 [$^3J(\text{H}-\text{H}) = \text{Hz}$, $\text{Me}(\text{Bu})$], 1.34 [CH_2], 1.56 [CH_2]. - ^{13}C NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 6.43$ [$^1J(\text{Si}-\text{C}) = 50.3$ Hz, $^1J(\text{C}-\text{H}) = 118.0$ Hz, SiMe_3], 16.53 [CSi_3], 14.18 [$^1J(\text{C}-\text{H}) = 124.2$ Hz, $\text{CH}_3(\text{Bu})$], 16.29 [$^1J(\text{C}-\text{H}) = 121.7$ Hz, CH_2], 28.77 [$^1J(\text{C}-\text{H}) = 126$ Hz, CH_2], 29.85 [$^1J(\text{C}-\text{H}) = 125$ Hz, CH_2]. - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = -5.92$. - IR (kapillar, cm^{-1}): 1470 w, 1440 w, 1425 w, 1290 w, 1260 s, 1250 s, 1015 m, 965 vw, 865 vs, 840 vs, 790 m, 688 w, 671 s, 659 m, 633 m, 558 vw, 524 w, 373 vw, 312 w. - Raman (cm^{-1}): 1444 vw, 1413 w, 1268 w, 1247 w, 1188 vw, 1171 w, 1163 w, 1144 vw, 1037 vvw, 1010 vvw, 860 w, 841 w, 787 w, 751 vw, 688 sh, 671 w, 659 vvs, 640 s, 558 w, 532 m, 524 m, 373 vs. - MS (20 eV) m/z (%): 352 (33.3) [M^+], 337 (94.6) [M^+-Me], 295 (46.6) [M^+-Bu], 281 (100) [$\text{M}^+-\text{Bu}-\text{CH}_2$], 216 (22.5) [$\text{CSi}_3\text{Me}_8^+$], 201 (67.1) [$\text{CSi}_3\text{Me}_7^+$].

Elementaranalyse: Gef.: C, 47.24; H, 9.97; $\text{ZnSi}_3\text{C}_{14}\text{H}_{36}$ (354.09) ber.: C 47.49; H, 10.25%

4.5. Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]-zink 2c

Zu 10 ml einer 0.534 M Lösung von Lithium-tris(trimethylsilyl)methanid in THF/ Et_2O gibt man unter Eiskühlung 0.74 g Zink(II)chlorid (5.34 mmol). Nach 30minütigem Rühren bei Raumtemperatur tropft man

7.1 ml einer 0.75 M Lithium-bis(trimethylsilyl)methanid/Diethylether-Lösung (5.34 mmol) in den auf 0°C gekühlten Reaktionsansatz. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur destilliert man im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile ab und kristallisiert den Rückstand aus 5 ml *n*-Pentan um.

Ausbeute: 1.95 g, 80%. Schmp. 93°C. ^1H NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 0.22$ [$\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$], 0.15 [$\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$], -0.59 [ZnCH]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 4.78$ [$^1J(\text{Si}-\text{C}) = 50.2$ Hz, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$], 6.70 [$^1J(\text{Si}-\text{C}) = 50.4$ Hz, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$], 14.28 [$^1J(\text{Si}-\text{C}) = 40.0$ Hz, ZnCH], 17.87 [CSi_3]. - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = -2.11$ [CHSi_2], -5.57 [CSi_3]. - IR (Nujol, cm^{-1}): 1290 m, 1255 s, 1248 s, 1180 vw, 1010 s, 850 vvs, 750 s, 725 m, 687 sh, 678 s, 660 s, 615 s, 500 s, 375 w, 330 w, 313 w, 274 vw. - Raman (am Einkristall, cm^{-1}): 1412 w, 1266 vw, 1242 w, 1009 vw, 906 w, 862 w, 837 w, 687 s, 678 m, 660 w, 615 s, 500 m, 375 m, 330 m, 274 vw, 245 vw, 228 m, 182 sh. - MS (20 eV) m/z (%): 454 (21.97) [M^+], 439 (100) [M^+-Me], 345 (20.09), 216 (63.99).

Elementaranalyse: Gef.: C, 44.76; H, 10.30; $\text{ZnSi}_5\text{C}_{17}\text{H}_{46}$ (456.37) ber.: C, 44.74; H, 10.16%

4.6. Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink 3a

Zu 50 mmol einer Lithium-trichloro-bis[[tris(trimethylsilyl)methyl]zinkat] · 2THF · Et_2O -Lösung in THF und Diethylether tropft man unter Eiskühlung 28 ml einer 1.82 M Phenyllithium-Lösung in Diethylether und *cyclo*-Hexan (50 mmol). Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur entfernt man die Feststoffe durch Filtration und destilliert im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile ab. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 16.8 g, 89%. Sdp. 101°C/0.02 mbar. Schmp. 23,8°C. Dichte: 1.0 g ml^{-1} .

^1H NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 0.25$ [SiMe_3], 7.20 [C_6H_5], 7.43 [C_6H_5]. - ^{13}C NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 6.45$ [$^1J(\text{Si}-\text{C}) = 50.7$ Hz, $^1J(\text{C}-\text{H}) = 117.9$ Hz, SiMe_3], 14.76 [$^1J(\text{Si}-\text{C}) = 34$ Hz, CSi_3], 148.1 [*ipso*-C], 137.00 [$^1J(\text{C}-\text{H}) = 155.3$, *ortho*-Cl, 129.2 [$^1J(\text{C}-\text{H}) = 151.6$ Hz, *para*-C], 128.5 [$^1J(\text{C}-\text{H}) = 160.4$ Hz, *meta*-C]. - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = -5.67$. - IR (kapillar, cm^{-1}): 3135 vw, 3075 w, 3062 m, 3048 w, 3008 w, 2967 m, 2930 sh, 2898 s, 1580 vw, 1482 w, 1436 sh, 1425 s, 1402 w, 1332 vw, 1288 sh, 1262 s, 1252 vs, 1192 w, 1157 vw, 1082 s, 1025 vw, 1010 vw, 997 w, 864 vs, 786 sh, 751 sh, 723 vs, 699 s, 670 vs, 656 w, 630 m, 614 m, 440 m, 313 m, 267 vw, 240 sh, 234 m, 208 w, 181 w, 85 vw. - Raman (Flüssigkeit, cm^{-1}): 3155 vw p, 3131 vw p, 3073 vw p, 3059 sh dp, 3043 w p, 3037 w p, 3002 vw dp, 2967 w dp, 2950 w dp, 2895 vs p, 2802 sh p, 1612 vw dp, 1578 w tp, 1565 vw dp, 1481 vw p, 1442 vw dp, 1433 vw dp, 1424 vw dp, 1411 vw dp, 1331 vw dp, 1284 vw p, 1267 w p, 1245 w dp, 1192 w tp, 1170 vvw p, 1157 w dp, 1081 vw

dp, 1025 w p, 997 vs p, 985 w p, 906 vw dp, 866 vw dp, 843 w dp, 787 w dp, 751 vw dp, 730 vw dp, 690 w dp, 673 w dp, 656 vs p, 631 m p, 619 vw dp, 614 vw, 522 vw p, 439 vw dp, 380 s p, 310 w p, 267 w tp, 233 sh dp, 227 m p, 195 s tp, 183 sh dp, 144 vw dp. - MS (70 eV), m/z (%): 372 (1.86) $[M^+]$, 357 (77.13) $[M^+-Me]$, 295 (16.47) $[M^+-Ph]$, 263 (65.73), 217 (49.15), 201 (84.64), 78 (43.44) $[PhH^+]$, 73 (100).

Elementaranalyse: Gef.: C, 51.29; H, 8.92; $ZnSi_3C_{16}H_{32}$ (374.08) ber.: C, 51.37; H, 8.62%.

4.7. Lithium-chloro-2,4,6-trimethylphenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zinkat · 2THF 3b

Zu 14.4 mmol von Verbindung 1a in einem Lösungsmittelgemisch von THF und Diethylether tropft man unter Eiskühlung 2.88 g 2,4,6-Trimethylphenyllithium · Et₂O in 25 ml THF. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man weitere 15 Stunden. Alle im Vakuum bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile werden abdestilliert, der Rückstand in n-Pentan aufgenommen und vom ausgefallenen Lithiumchlorid befreit. Einengen der Pentanlösung auf wenige Milliliter und anschließendes Kühlen auf 4°C führen zur Bildung farbloser Kristalle.

Ausbeute: 7.5 g, 78%. Schmp. 90°C (Zers.). ¹H NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.24 [SiMe₃], 1.30 [CH₂(THF)], 2.06 *para*-Me], 2.36 [*ortho*-Me], 3.49 [CH₂(THF)], 6.61 [*meta*-H]. - ¹³C{¹H} NMR ([D₆]Benzol): δ = 6.62 [¹J(Si-C) = 50.3 Hz, SiMe₃], 13.87 [¹J(Si-C) = 34.5 Hz, ZnCSi₃], 21.31 [*para*-Me], 25.48 [CH₂(THF)], 27.68 [*ortho*-Me], 68.36 [CH₂(THF)], 126.70 [*meta*-C], 137.50 und 144.35 [*ortho*- und *para*-C], 150.71 [*ipso*-C]. - ²⁹Si{¹H} NMR ([D₆]Benzol): δ = -5.10. - IR (Nujol, cm⁻¹): 1585 w, 1540 vw, 1240 m, 1170 vw, 1065 w, 1035 m, 1000 w, 855 s, 830 s, 770 w, 660 m, 650 m, 600 w, 525 w, 420 w, 390 w, 365 w. - MS (70 eV) m/z (%): 414 (1.86) [MesZnC(SiMe₃)₃⁺], 399 (10.11) MesZnCSi₃Me₈⁺, 295 (7.64) [(Me₃Si)₃CZn⁺], 217 (31.05), 201 (47.52), 72 (26.95) [THF⁺].

Elementaranalyse: Gef.: C, 52.93; H, 8.63; Cl, 5.54; LiZnClSi₃O₂C₂₇H₅₄ (602.77) ber.: C, 53.80; H, 9.03; Cl, 5.88%.

4.8. Bis(trimethylsilyl)amino-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink 4a

Zu 50 mmol einer Lithium-trichloro-bis{[tris(trimethylsilyl)methyl]zinkat} · 2THF · Et₂O-Lösung in THF/Et₂O gibt man unter Eiskühlung 34.2 ml einer 1.46 M Lösung von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in THF. Man kühlt für weitere 30 Minuten und rührt dann 10 Stunden bei Raumtemperatur. Nach dem Abdestillieren aller im Vakuum flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in Toluol aufgenommen, der Feststoff abfiltriert. Bei -60°C scheidet sich Verbindung 4a in Form farbloser Quader ab.

Ausbeute: 20 g, 88%. Schmp. 56°C.

¹H NMR ([D₆]Benzol): δ = 0.26 [NSi₂Me₆], 0.28 [CSi₃Me₉]. - ¹³C NMR ([D₆]Benzol): δ = 6.64 [¹J(Si-C) = 50.8 Hz, ¹J(C-H) = 118.3 Hz, CSi₃Me₉], 5.71 [¹J(Si-C) = 55.0 Hz, ¹J(C-H) = 117.4 Hz, NSi₂Me₆], 5.17 [CSi₃]. - ²⁹Si{¹H} NMR ([D₆]Benzol): δ = -0.77 [NSi₂], -4.55 [CSi₃]. - IR (Nujol, cm⁻¹): 1260 sh, 1250 s, 1240 s, 1170 w, 960 m, 925 w, 880 m, 855 s, 830 s, 775 w, 755 w, 715 w, 700 w, 665 m, 650 sh, 610 m, 345 w. - Raman (am Einkristall): 675 m, 630 m, 410 vw, 372 w, 211 m und b. MS (70 eV), m/z (%): 455 (4.93) $[M^+]$, 440 (25.6) $[M^+-Me]$, 346 (92.89), 217 (64.91), 201 (22.78), 146 (100) [HNSi₂Me₅⁺], 73 (48.75) [SiMe₃⁺].

Elementaranalyse: Gef.: C 41.76; H 9.92; N, 2.91; ZnSi₃NC₁₆H₄₅ (457.36) ber.: C, 42.02; H, 9.92; N, 3.06%.

4.9. Anilino-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink · THF 4b

Zu 2.5 ml Anilin (27.4 mmol) in 40 ml Diethylether tropft man bei -78°C 10.9 ml einer 2.5 M Lithiumbutanid-Lösung (27.4 mmol) und rührt zur Vervollständigung der Reaktion weitere zwei Stunden. Bei dieser Temperatur tropft man dann langsam eine bei 0°C aus 54 ml einer 0.5 M Lithium-tris(trimethylsilyl)methanid/THF/Et₂O-Lösung und 3.73 g Zink(II)chlorid (27.4 mmol) bereitete Lösung hinzu. Nach dreitägigem Rühren bei -78°C wird der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt und im Vakuum eingeengt. Beim Kühlen dieser Lösung kristallisieren sechseckige Plättchen von H₅C₆NH-Zn-C(SiMe₃)₃ · THF · 0.1LiCl aus.

Ausbeute: 8.29 g, 66%. Schmp. 66°C (Zers., THF-Verlust).

¹H NMR ([D₈]THF): δ = -0.21 [SiMe₃], 3.00 [NH], 6.34 [*ortho*-H], 6.72 [*meta*-H], 6.88 [*para*-H], 1.73 [CH₂(THF)], 3.57 [CH₂(THF)]. - ¹³C NMR ([D₈]THF): δ = -0.66 [ZnCSi₃], 6.30 [¹J(Si-C) = 49.2 Hz, ¹J(C-H) = 117.4 Hz, SiMe₃], 30.47 [CH₂(THF)], 68.68 [CH₂(THF)], 115.80 [¹J(C-H) = 158.1 Hz, *ortho*-C], 120.30 [¹J(C-H) = 148.7 Hz, *para*-C], 128.67 [¹J(C-H) = 154.5 Hz, *meta*-C], 156.94 [*ipso*-C]. - ²⁹Si{¹H} NMR ([D₈]THF): δ = -4.73. - IR (Nujol, cm⁻¹): 3320 vw, 1590 s, 1320 w, 1280 sh, 1250 s, 1240 sh, 1170 m, 1148 w, 1070 m, 1040 s, 1020 m, 988 m, 865 vs, 830 vs, 770 m, 755 s, 710 s, 690 m, 670 m, 650 m, 600 m, 560 m, 525 w, 510 m, 410 m, 380 m, 343 m. - MS (20 eV), m/z (%): 387 (1.67) $[M^+]$, 372 (0.58) $[M^+-Me]$, 217 (32.39), 93 (25.23) [PhNH₂⁺], 72 (76.88) [THF⁺], 42 (100).

Elementaranalyse: Gef.: C 51.65; H, 8.64; N, 3.09; Cl, 0.74; ZnSi₃ONC₂₀H₄₁Li_{0.1}Cl_{0.1} (465.44) ber.: C, 51.61; H, 8.88; N, 3.01; Cl, 0.76%.

4.10. 2,2'-Bipyridyl-phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink 5

Zu 0.5 g Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink 3a (1.34 mmol) in 25 ml Benzol gibt man 0.21 g 2,2'-Bi-

pyridin (1.31 mmol) und erhitzt zum Sieden. Beim Abkühlen der Reaktionslösung kristallisiert Verbindung **5** in Form gelber, luftstabiler Plättchen quantitativ aus.

Ausbeute: 0.7 g, 99%. Schmp. 225°C.

^1H NMR ($[D_6]$ Benzol, 333 K): $\delta = 0.40$ [SiMe_3], 8.85 [H3(bpy)], 7.62 [H6(bpy)], 6.60 [H5(bpy)], 6.97 [H4(bpy)], 7.05 bis 7.32 [Phenyl]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[D_6]$ Benzol, 333 K): $\delta = 7.07$ [$^1J(\text{Si}-\text{C}) = 51.1$ Hz, SiMe_3], 121.34 [C3(bpy)], 138.12 [C4(bpy)], 124.56 [C5(bpy)], 149.66 [C6(bpy)], 149.70 [*ipso*-C], 128.30 [*ortho*-C], 138.00 [*meta*-C], 129.00 [*para*-C], das ZnCSi_3 -Atom sowie C2(bpy) sind nicht beobachtbar. - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[D_6]$ Benzol, 333 K): $\delta = -4.74$. - IR (Nujol, cm^{-1}): 1620 w, 1600 w, 1252 m, 1156 w, 1063 w, 1017 w, 866 s, 836 m, 760 w, 737 w, 725 m, 706 w, 670 w, 654 vw, 626 vw, 611 vw, 596 vw, 452 w, 419 vw. - Raman (am Einkristall, cm^{-1}): 1602 sh, 1595 m, 1572 sh, 1567 w, 1508 vw, 1491 m, 1473 vw, 1432 w, 1311 s, 1294 vw, 1283 vw, 1262 vw, 1194 vw, 1177 vw, 1156 w, 1064 w, 1016 vs, 1009 sh, 994 m, 872 vw, 862 vw, 838 vw, 808 vw, 767 m, 738 vvw, 725 m, 671 w, 655 w, 644 m, 627 w, 596 vw, 554 vvw, 450 vw, 416 vw, 373 m, 352 w. - MS

(70 eV), m/z (%): 372 (10,03) [$\text{M}^+ - \text{bpy}$], 357 (65,40) [$\text{M}^+ - \text{bpy} - \text{Me}$], 263 (79,56), 201 (62,67) [$\text{Si}_3\text{C}_8\text{H}_{21}^+$], 156 (100) [bpy^+], 73 (89,63) [SiMe_3^+].

Elementaranalyse: Gef.: C, 58,91; H, 7,68; N, 5,06; $\text{ZnSi}_3\text{N}_2\text{C}_{26}\text{H}_{40}$ (530,27) ber.: C, 58,89; H, 7,60; N, 5,28%.

4.11. Lithium-diphenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zinkat $\cdot 4\text{THF}$ **6**

In eine auf 0°C gekühlte Lösung von 1.0 ml Phenyl-tris(trimethylsilyl)methylzink (2.7 mmol) in 3 ml THF tropft man 1.5 ml einer 1.8 M Phenyllithium-Lösung in einem Lösungsmittelgemisch von Diethylether und *cyclo*-Hexan. Nach 30minütigem Rühren bei Raumtemperatur kristallisiert bei -10°C Verbindung **6** in Form farbloser Quader.

Ausbeute: 1.87 g, 93%. Zers. oberhalb von 85°C. ^1H NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 0.06$ [SiMe_3], 1.70 [$\text{CH}_2(\text{THF})$], 3.55 [$\text{CH}_2(\text{THF})$], 6.69 [*para*-H], 6.80 [*ortho*-H], 7.54 [*meta*-H]. - ^{13}C NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 3.24$ [$^1J(\text{Si}-\text{C}) = 39.9$ Hz, CSi_3], 7.63 [$^1J(\text{Si}-\text{C}) = 48.4$ Hz, $^1J(\text{C}-\text{H}) = 117.8$ Hz, SiMe_3], 26.26 [$\text{CH}_2(\text{THF})$], 68.38 [$\text{CH}_2(\text{THF})$], 122.70 [$^1J(\text{C}-\text{H}) = 154.9$ Hz, *para*-C],

TABELLE 9. Kristalldaten von Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **2c** und Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink **3a** sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Verbindung	2c	3a
Formel	$\text{ZnSi}_5\text{C}_{17}\text{H}_{46}$	$\text{ZnSi}_3\text{C}_{16}\text{H}_{32}$
Molmasse (g/mol^{-1})	456.4	374.1
Kristallabmessungen (mm^3)	$0.3 \times 0.3 \times 0.4$	$0.3 \times 0.3 \times 6.5$
Raumgruppe [36a]	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1$ (Nr. 4)
Meßtemperatur (K)	298	173
a (pm)	910.7(2)	908.4(3)
b (pm)	1633.0(4)	1489.0(4)
c (pm)	1863.9(4)	1594.5(3)
β (°)	94.18(2)	94.68(2)
Z	4	4
$F(000)$	992	800
V , 10^6 pm^3	2764.5(11)	2149.6(10)
d_{ber} (g/cm^{-3})	1.096	1.156
μ (mm^{-1})	1.122	1.326
Scanmodus und -breite (°)	$\omega/2\theta$; 2.0	Wyckoff; 2.0
Scangeschwindigkeit (°/min $^{-1}$)	variabel; 2 bis 29	variabel; 2 bis 29
Meßbereich (°)	$2.0 < 2\theta < 50.0$	$3.0 < 2\theta < 52.0$
Gemessener Bereich des reziproken Raums	$0 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 19, -22 \leq l \leq 22$	$0 \leq h \leq 11, 0 \leq k \leq 18, -19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	5403	4671
Symmetrieunabhängige Reflexe	4866 ($R_{\text{int}} = 2.42\%$)	4399 ($R_{\text{int}} = 2.87\%$)
Meßwerte N_o mit $F > n\sigma(F)$ ^a	3624 ($n = 3$)	3004 ($n = 6$)
Zahl der Parameter N_p	393	499
N_o/N_p	9.2/1	6.0/1
R ; wR ; R_w ^b	0.0571; 0.0351; 0.0376	0.0535; 0.0661; 0.0551
Güterfaktor S ^c	1.74	1.23
Restelektronendichte ($e/10^{-6} \text{ pm}^{-3}$)	0.42; -0.44	0.94; -0.55

^a Nur diese Reflexe wurden bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

^b $R = \sum w \| F_o \| - \| F_c \| / \sum \| F_o \|$ und $R_w = [\sum w (\| F_o \| - \| F_c \|)^2 / \sum w \| F_o \|^2]^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2 \| F_o \| + g F_o^2$, wobei $g = 0,0$ für Verbindung **2c** und $g = 0,0016$ für Derivat **3a**.

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

125.60 [$^1J(\text{C}-\text{H}) = 152.1$ Hz, *meta*-C], 139.30 [$^1J(\text{C}-\text{H}) = 152.5$ Hz, *ortho*-C], 174.20 [*ipso*-C]. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (D_8]THF): $\delta = -6.33$. - IR (Nujol, cm^{-1}): 1247 s, 1174 w, 1096 w, 1045 s, 1025 sh, 873 vs, 838 vs, 774 m, 750 w, 723 m, 706 m, 674 s, 652 m, 638 m, 611 m, 577 m, 458 m, 448 w, 441 m.

Elementaranalyse: Gef.: C, 61.06; H, 9.30; $\text{ZnSi}_3\text{O}_4\text{C}_{38}\text{LiH}_{69}$ (746.55) ber.: C, 61.14; H, 9.32%.

4.12. Kristallstrukturanalysen von 2c und 3a

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink 2c konnten durch Kühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten *n*-Pentan-Lösung auf -20°C erhalten werden. Die Einkristalle wurden unter Argon in dünnwandige Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen. Die Sammlung des Datensatzes erfolgte bei Raumtemperatur auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Nicolet P3 (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator).

Flüssiges Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink 3a wurde unter Argon in ein dünnwandiges Lindemann-Röhrchen mit einem Durchmesser von 0.3 mm eingeschmolzen. Auf einer kühlbaren Weissenberg-Kamera wurde mit Hilfe einer heizbaren Ziehblende Verbindung 3a in einem gekühlten Stickstoffstrom kristallisiert [35]. Die Sammlung des Datensatzes erfolgte dann auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino/USA (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator).

Die mit den Positionen von 28 Reflexen im Bereich von $30 < 2\theta < 35^\circ$ für Verbindung 2c bzw. von 30 Reflexen im Bereich von $18 < 2\theta < 25^\circ$ für Derivat 3a ermittelten und verfeinerten Zellparameter sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 9 zusammengestellt. In Intervallen von 97 Reflexen wurden drei Orientierungs- und Intensitätskontrollreflexe gemessen, die keinen signifikanten Intensitätsabfall aufwiesen. Die Lagen der Zink- und Siliciumatome ließen sich mit direkten Methoden bestimmen. Die Lagen der Kohlenstoffatome ergaben sich aus den anschließend gerechneten Differenz-Fouriersynthesen. Es wurden keine Absorptionskorrekturen durchgeführt.

Beide Strukturen wurden nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix mit Hilfe des Programmsystems SHELXTL PLUS [36b] verfeinert, wobei eine Minimalisierung der Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ durchgeführt wurde. Es fanden die Atomformfaktoren der neutralen Atome Zn, Si und C nach Cromer und Mann [36c] und für die Wasserstoffatome nach Stewart und Mitarbeitern [36d] Verwendung.

Im Fall von Verbindung 2c wurden alle Wasserstoff-

atome nach der anisotropen Verfeinerung der schwereren Atome einer Differenz-Fouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert. Verbindung 3a kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen, von denen eines ($n = 2$) die schon besprochene Fehlordnung der Siliciumatome aufweist. Bei diesem Molekül konnten nur die Ortskoordinaten der H-Atome des Phenylrests, bei dem anderen ($n = 1$) die Lageparameter aller Wasserstoffatome isotrop verfeinert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Bonn, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt a. M., für die großzügige finanzielle Förderung.

Literatur

- 1 J. Boersma, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 2, Pergamon, Oxford, 1982; Kap. 16, S. 823.
- 2 H.M.M. Shearer und C.B. Spencer, *Acta Crystallogr.*, B36 (1980) 2046.
- 3 P.T. Moseley und H.M.M. Shearer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 64.
- 4 T. Aoyagi, H.M.M. Shearer, M.M. Harrison, K. Wade und G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) C29.
- 5 J. Boersma und J.G. Noltes, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 1521.
- 6 F. Bottomley, E.C. Ferris und P.S. White, *Acta Crystallogr.*, C45 (1989) 816.
- 7 J. Behm, S.D. Lotz und W.A. Herrmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, 619 (1993) 849.
- 8 J.H. Wilhelm und U. Müller, *Z. Naturforsch. Lett. B*, 44 (1989) 1037.
- 9 N.H. Buttrus, C. Eaborn, M.N.A. El-Kheli, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, A.C. Sullivan und K. Tavakkoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 381.
- 10 S.S. Al-Juaid, N.H. Buttrus, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith und K. Tavakkoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 1389.
- 11 C. Eaborn, N. Retta und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 101.
- 12 M. Westerhausen, B. Rademacher und W. Poll, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 175.
- 13 W. Strohmeier, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 1218.
- 14 M.G. Davidson, D. Elilio, S.L. Less, A. Martin, P.R. Raithby, R. Snaith und D. S. Wright, *Organometallics*, 12 (1993) 1.
- 15 (a) F.J. Weigert, M. Winokur und J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1566; (b) C.R. McCoy und A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1219.
- 16 P.W.J. de Graaf, J. Boersma und G.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) 391.
- 17 M. Westerhausen, *Z. anorg. allg. Chem.*, 618 (1992) 131.
- 18 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S-284.
- 19 A.J. Jones, D.M. Grant, J.G. Russel und G. Frenkel, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 1624.
- 20 H. Bürger, U. Goetze und W. Sawodny, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 685.

- 21 J. Weidlein und F. Schaller, unveröffentlichte Ergebnisse, 1993.
- 22 H.D. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- 23 W. Uhl, M. Layh und T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 289; siehe auch: A.J. Carty, M.J.S. Gynanc, M.F. Lappert, S.J. Miles und N.J. Taylor, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3637.
- 24 J.A. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, W. de Gruyter, Berlin, 1988, S. 278.
- 25 P. Jutzi, A. Becker, H.G. Stammler und B. Neumann, *Organometallics*, 10 (1991) 1647.
- 26 (a) F.I. Aigbirhio, S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, A. Habtemariam, P.B. Hitchcock und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 149; (b) S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, A. Habtemariam, P.B. Hitchcock und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 437 (1992) 41.
- 27 P.R. Markies, G. Schat, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W.J.J. Smeets und A.L. Spek, *Organometallics*, 9 (1990) 2243.
- 28 A. Almenningen, T.U. Helgaker, A. Haaland und S. Samdal, *Acta Chem. Scand., Ser. A* 36 (1982) 159.
- 29 M. Westerhausen und B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.*, 443 (1993) 25.
- 30 S. Brooker, N. Bertel, D. Stalke, M. Noltemeyer, H.W. Roesky, G.M. Sheldrick und F.T. Edelman, *Organometallics*, 11 (1992) 192.
- 31 A.P. Purdy und C.F. George, *Organometallics*, 11 (1992) 1955.
- 32 (a) P.R. Markies, G. Schat, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt und A.L. Spek, *J. Organomet. Chem.*, 430 (1992) 1; (b) P.R. Markies, G. Schat, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W.J.J. Smeets und A.L. Spek, *Organometallics*, 10 (1991) 3538.
- 33 M. Weidenbruch, M. Herrndorf, A. Schäfer, S. Pohl und W. Saak, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 139.
- 34 M. Schütze, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 697.
- 35 A. Simon, H.J. Deiseroth, E. Westerbeck und B. Hillenkötter, *Z. anorg. allg. Chem.*, 423 (1976) 203.
- 36 (a) T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, *Space Group Symmetry*, 2. Aufl., D. Reidel, Dordrecht, 1984; (b) SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1989; (c) D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 321; (d) R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.