

# Bis(alkylzink)substituiertes Phosphan und Sulfan sowie deren schweren Homologen des Typs $E[Zn-C(SiMe_3)_3]_2$ ( $E = P, Si, Pr_3, As, S, Se, Te$ )

Matthias Westerhausen <sup>a,\*</sup>, Michael Wieneke <sup>a</sup>, Wolfgang Schwarz <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, D-80333 München, Germany

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany

Received 15 July 1998; received in revised form 28 August 1998

## Abstract

The reaction of lithium *triso*propylsilylphosphanide **1a** and -arsanide **1b** with tris(trimethylsilyl)methylzinc chloride **2** yields bis[tris(trimethylsilyl)methylzinc]triso propylsilylphosphandiide **3a** and -arsandiide **3b**, respectively. The pnictogen atoms are in a trigonal pyramidal surrounding, and the C–Zn–P as well as the C–Zn–As moieties are bent. Due to the steric crowding, a bis(alkylzinc) substituted amine was not detected, but the metathesis reaction of lithium *triso*propylsilylamide with **2** gives tris(trimethylsilyl)methylzinc *triso*propylsilylamide **4**. The reaction of the compounds **3a** and **3b** with elemental chalcogenes yields the substitution of the <sup>1</sup>Pr<sub>3</sub>SiP and <sup>1</sup>Pr<sub>3</sub>SiAs fragments by sulfur (**5**), selenium (**6**) and tellurium (**7**). Bis[tris(trimethylsilyl)methylzinc] sulfide **5** crystallizes as a dimeric molecule with a folded Zn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> cycle in the *syn/anti* configuration. The *syn*-(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CZn moiety shows weak Lewis acid–base interactions with the transannular sulfur atom. Crystallographic data of **3b**: triclinic, *P* $\bar{1}$ , *a* = 1198.68(8), *b* = 1377.58(8), *c* = 1628.8(2) pm,  $\alpha$  = 91.434(6)°,  $\beta$  = 108.340(7)°,  $\gamma$  = 113.767(4)°, *Z* = 2, *wR*<sub>2</sub> = 0.1305 on *F*<sup>2</sup> values for 7787 reflections.

## Zusammenfassung

Die Reaktion von Lithium-*triso*propylsilylphosphanid **1a** und -arsanid **1b** mit Tris(trimethylsilyl)methylzinkchlorid **2** liefert in guten Ausbeuten Bis[tris(trimethylsilyl)methylzinc]triso propylsilylphosphandiid **3a** bzw. -arsandiid **3b**. Die Pentelatome sind trigonal pyramidal umgeben, wobei die C–Zn–P bzw. C–Zn–As-Fragmente deutlich von der Linearität abweichen. Aufgrund des sterischen Anspruchs läßt sich kein bis(alkylzink)substituiertes Amin darstellen, sondern die Metathesereaktion von Lithium-*triso*propylsilylamid mit **2** ergibt Tris(trimethylsilyl)methylzinc-*triso*propylsilylamid **4**. Die Umsetzung der Verbindungen **3a** und **3b** mit elementaren Chalkogenen führen zur Substitution des <sup>1</sup>Pr<sub>3</sub>SiP bzw. des <sup>1</sup>Pr<sub>3</sub>SiAs-Fragmentes durch Schwefel (**5**), Selen (**6**) und Tellur (**7**). Bis[tris(trimethylsilyl)methylzinc]sulfid **5** kristallisiert dimer mit einem gefalteten Zn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Cyclus in der *syn/anti*-Konfiguration, wobei die *syn*-ständige (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CZn-Einheit schwache Donor–Akzeptor-Bindungen mit dem transannularen Schwefelatom eingeht. Kristallographische Daten von **3b**: triklin, *P* $\bar{1}$ , *a* = 1198.68(8), *b* = 1377.58(8), *c* = 1628.8(2) pm,  $\alpha$  = 91.434(6)°,  $\beta$  = 108.340(7)°,  $\gamma$  = 113.767(4)°, *Z* = 2, *wR*<sub>2</sub> = 0.1305 an *F*<sup>2</sup>-Werten für 7787 Reflexe. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

**Keywords:** Amide; Arsanide; Phosphanide; *Triso*propylsilyl; Zinc

\* Corresponding author. Tel.: +49-89-590-2638; fax: +49-241-590-2578; e-mail: maw@anorg.chemie.uni-muenchen.de.

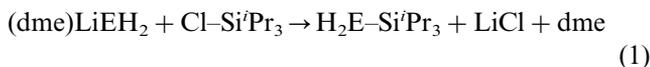
## 1. Einleitung

Zweifach alkylzinksubstituierte Methane, Amine und Hydroxide sind bereits literaturbekannt, während die schwereren homologen Derivate erst kürzlich Interesse fanden. So kristallisiert Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]triisopropylsilylphosphandiid [1] wegen der sterischen Abschirmung des zentralen PZn<sub>2</sub>-Fragments monomer. Im Gegensatz zum bis(alkylzink)substituierten Phosphandiid führen weniger voluminöse Reste bei Verbindungen des Typs RZn–PR'<sub>2</sub> zu cyclischen Oligomeren mit vierfach koordinierten Phosphor-Atomen, so daß auch hier zwei Zinkatome an ein P-Atom gebunden sind [2]. Seit langem bekanntes zweifach lithiiertes Phosphan Li<sub>2</sub>PH [3] und Arsan Li<sub>2</sub>AsH [4] erscheinen zunächst als geeignete Edukte für die Synthese bis(alkylzink)substituierter Phosphane und Arsane, erweisen sich aber wegen ihrer Schwerlöslichkeit und ihrer Neigung zu Dismutierungsreaktionen als ungeeignet. Deswegen wurden sterisch anspruchsvolle Trialkylsilylpentelane wie beispielsweise Triisopropylsilylphosphan **1a** [5] eingesetzt. Während bis(organylzink)substituiertes Sulfan, Selan und Tellan bisher unbekannt sind, wurden bereits Beispiele für homologe Oxide beschrieben, wobei häufig tetraedrisch von Zinkatomen umgebene Sauerstoffatome beobachtet werden [6]. Thiolate des Typs RZn–SR' [7] und Zn(SR)<sub>2</sub> [8] hingegen kristallisieren oligomer, wobei Power wegen der Planarität der zentralen Zn<sub>n</sub>S<sub>n</sub>-Cyclen die Frage nach dem aromatischen Charakter dieser Ringsysteme aufwirft [9]. Selenolate [10] und Tellurolate [11] des Zinks sind wesentlich weniger gut untersucht. Im Mittelpunkt unseres Interesses stand nun die Synthese und Charakterisierung eines bis(alkylzink)substituierten Arsans sowie der Ersatz des RAs-Fragments durch ein Chalkogenatom.

## 2. Ergebnisse

### 2.1. Synthese

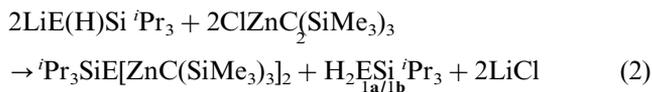
Triisopropylsilylarsan **1b** ist entsprechend Eq. (1) über die Metathesereaktion von (dme)LiAsH<sub>2</sub> [12] mit Chlor-triisopropylsilan zugänglich.



E = P (**1a**), As (**1b**)

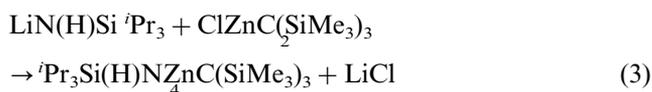
Die Metallierung von **1b** mit *n*-Butyllithium und die anschließende Umsetzung mit Tris(trimethylsilyl)methylzinkchlorid **2** führt entsprechend Eq. (2) in guter Ausbeute zu Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]triisopropylsilylarsandiid **3b**, wobei zunächst gebildetes

Lithium-triisopropylsilylarsanid sowohl als Metathesereagenz als auch als Metallierungsmittel auftritt. Ein anderer Mechanismus, der die Bildung von **3** durch Eliminierung von **1** aus dem nicht nachweisbaren <sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>Si(H)AsZnC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> erklärt, erscheint aus sterischen Gründen unwahrscheinlich.



E = P (**3a**), As (**3b**)

Die analoge Umsetzung von Lithium-triisopropylsilylamid, das durch die Metallierung von Triisopropylsilylamin [13] leicht zugänglich ist, mit Tris(trimethylsilyl)methylzinkchlorid **2** liefert fast quantitativ flüssiges Tris(trimethylsilyl)methylzink-triisopropylsilylamid **4** (Eq. (3)). Die sterische Abschirmung des Stickstoffatoms verhindert eine abermalige Metallierung und Metathesereaktion mit noch vorhandenem **2**.



### 2.2. Molekülstruktur von **3b**

Fig. 1 zeigt das Strukturmodell und das Nummerierungsschema von Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]triisopropylsilylarsandiid **3b**, das isotyp zum homologen Phosphor-Derivat **3a** [1] kristallisiert. Die beiden Tris(trimethylsilyl)methylzink-Fragmente werden durch die ersten Laufzahlen *n* = 1 und 2

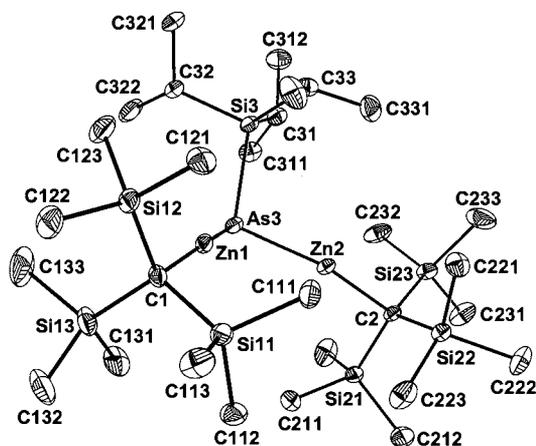


Fig. 1. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **3b**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome und der Fehlordnung des Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten an Zn1 wurde wegen der Übersichtlichkeit verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: As3–Zn1 232.56(7), As3–Zn2 232.07(7), As3–Si3 235.40(14), Zn1–C1 197.1(5), Zn2–C2 197.2(4) pm, Zn1–As3–Zn2 101.43(3)°, Zn1–As3–Si3 104.01(4)°, Zn2–As3–Si3 105.48(4)°, As3–Zn1–C1 165.13(14)°, As3–Zn2–C2 165.59(14)°.

gekennzeichnet, während beim Triisopropylsilylarsandiid dem Elementsymbol die erste Ziffer 3 folgt. Auf die Wiedergabe der in einem der Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten ( $n=2$ ) auftretenden Fehlordnung wurde verzichtet.

Die Zn–As-Bindungen sind wegen der niedrigen Koordinationszahlen mit Werten um 232 pm ungewöhnlich kurz. Im dimeren Zink-bis[bis(trimethylsilyl)arsanid] beobachtet man Zn–As<sup>a</sup>- und Zn–As<sup>b</sup>-Abstände zu den terminalen und verbrückenden Arsanid-Liganden von 238 bzw. 249 pm [14]. Das terminale, pyramidale ZnAs<sup>a</sup>Si<sub>2</sub>-Fragment im dimeren Zink-bis[bis(trimethylsilyl)arsanid] weist eine Winkelsumme von 304° auf. Die großen Substituenten in **3b** führen zu einer größeren Winkelsumme von 311° an As<sub>3</sub>, die aber deutlich kleiner ist als im homologen Phosphandiid [1]. Wegen dieser kleineren Winkelsumme von As<sub>3</sub> beobachtet man mit C–Zn–As-Bindungswinkeln von 165° eine geringfügig größere Abweichung von der erwarteten Linearität als im homologen Phosphandiid-Derivat.

Die Zn<sub>n</sub>–C<sub>n</sub>-Bindungen sind länger als in sterisch unbelasteten Dialkylzink-Verbindungen wie beispielsweise im gasförmigen Dimethyl-, Diethyl- oder Di-*n*-propylzink [15] oder im festem Bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-*cyclo*-hexyl)zink [16]. Diese verlängerten Zn–C-Bindungen treten immer im Zusammenhang mit dem Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest auf wie beispielsweise auch beim homoleptischen Zn[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [17] oder im heteroleptischen Alkyl- oder Phenyl-tris(trimethylsilyl)methylzink [18].

### 2.3. Reaktivität von [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C–Zn]<sub>2</sub>E–Si<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub> (E = P **3a**, As **3b**)

Verbindung **3b** und das homologe Phosphandiid **3a** fallen monomer und Lithiumchlorid-frei an. Trotz der sterischen Abschirmung der Pentelatome reagieren diese Verbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur. Dabei substituieren Chalkogenatome die <sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>SiE-Fragmente und bilden Bis[bis(trialkylsilyl)methylzink]sulfid **5**, -selenid **6** und -tellurid **7**.

Während sich die Kristalle von **6** und **7** nicht für eine Kristallstrukturbestimmung eignen, gelang die Lösung des Datensatzes von **5**, allerdings weisen die Methylkohlenstoffatome der Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppen große Thermalparameter auf [19]. Fig. 2 zeigt das Strukturmodell und das Nummerierungsschema von Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]sulfid **5**, wobei der Übersichtlichkeit wegen auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet wurde. Das zentrale Strukturelement der dimer kristallisierenden Verbindung **5** bildet eine verzerrt trigonale Zn<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Bipyramide mit den Schwefelatomen in apicaler Position und ist in Fig. 3 dargestellt. Das Schwefelatom S1 ist verzerrt tetraedrisch, S2 trigonal pyramidal umgeben. Die termi-

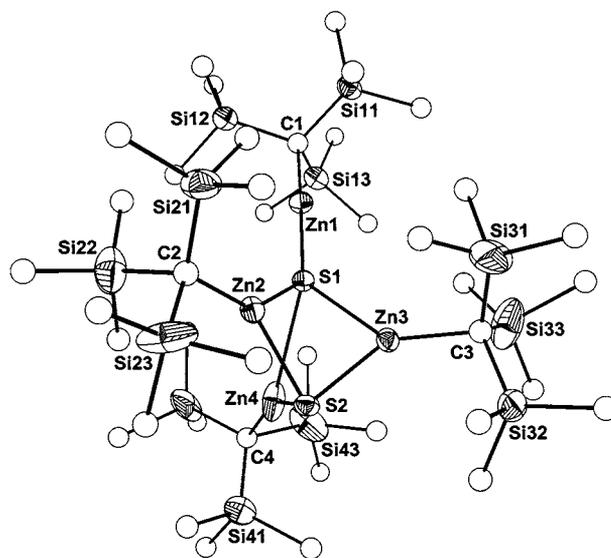


Fig. 2. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von dimerem Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]sulfid **5**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die Kohlenstoffatome wurden mit willkürlichen Radien gezeichnet. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome und der Fehlordnungen wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet.

nale Zn1–S1-Bindung ist mit 218.6 pm die kürzeste Zink-Schwefel-Bindung in diesem Molekül. Sie liegt im Bereich der Zn–S-Bindungslängen für substituierte Zink-bis(thiophenolate) mit niederkoordiniertem Metallatom [20].

Die Bindungen von Zn4 zu den Schwefelatomen S1 und S2 differieren mit Werten von 284.1 und 222.3 pm

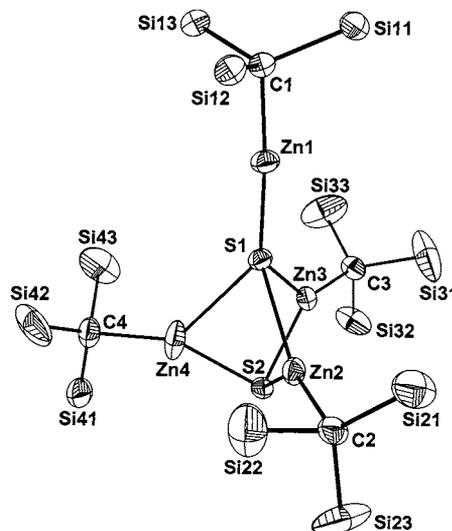
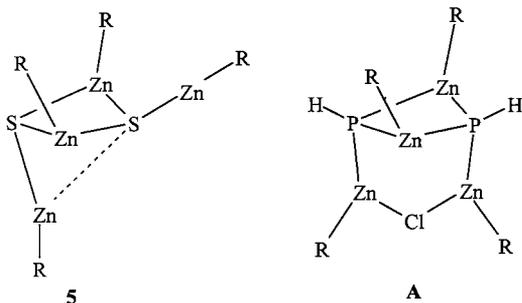


Fig. 3. Darstellung des zentralen Zn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Fragmentes in **5**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: Zn1–S1 218.7(2), Zn2–S1 243.6(2), Zn3–S1 250.0(3), Zn4–S1 284.1(3), Zn2–S2 233.2(3), Zn3–S2 232.3(3), Zn4–S2 222.3(3), Zn1–C1 195.1(9), Zn2–C2 196.6(11), Zn3–C3 199.0(11), Zn4–C4 197.3(12) pm; C1–Zn1–S1 175.5(3)°, C4–Zn4–S2 150.0(4)°, C4–Zn4–S1 131.7(4)°.

um mehr als 60 pm. Die Struktur des Zentralfragments läßt sich deswegen auch als ein monocyclisches Dimer mit einem viergliedrigen S1–Zn2–S2–Zn3-Cyclus auffassen, wobei das Metallatom Zn4 eine lockere Donor–Akzeptor-Bindung mit S1 eingeht. Erwartungsgemäß beobachtet man im Vergleich zum C4–Zn4–S1-Bindungswinkel einen um fast 20° größeren C4–Zn4–S2-Wert (150.0°). Die endocyclischen Zn–S1-Bindungslängen variieren zwischen 244 und 284 pm, die entsprechenden Zn–S2-Werte zwischen 222 und 233 pm. Ähnliche Streuungen der Zn–S-Abstände beobachtet man für Thiolate, wobei in den Anionen  $[\text{Zn}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$  [21] und  $[\text{Zn}_2(\text{SPh})_6]^{2-}$  [22] zwischen den verbrückend auftretenden Schwefelatomen und den Metallzentren Werte um 245 pm gefunden wurden. Sterische Belastungen im dimeren Zink-bis[2,4,6-tri(*t*-butyl)phenylthiolat] führen zu endocyclischen Zn–S-Bindungslängen von 229 und 240 pm [23]. Vierfach von Zinkatomen umgebene Schwefelatome weisen bei Verwendung von zweizähligen Chelatbasen, die über den Kanten des  $\text{Zn}_4$ -Tetraeders angeordnet sind, Zn–S-Abstände um 227 pm auf [24].

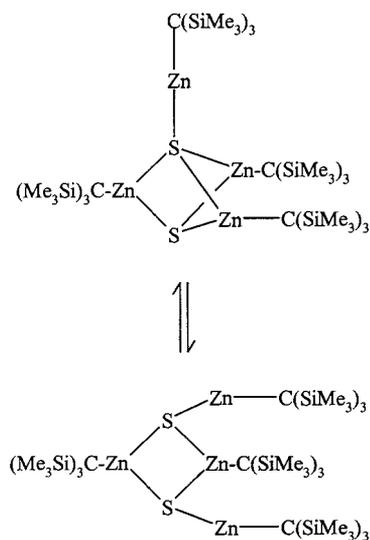
Je nach Koordinationszahl des Zinkatoms schwanken die  $\text{Znm}-\text{Cn}$ -Bindungslängen zwischen 195 und 199 pm. Das Zinkatom Zn1 ist mit einem Bindungswinkel C1–Zn1–S1 von 175.5° nahezu linear umgeben. Wegen des sterisch ausladenden terminalen Restes  $\text{ZnC}(\text{SiMe}_3)_3$  wird das Schwefelatom S1 vom Zentrum der  $\text{Zn}_3\text{S}_2$ -Bipyramide herausgerückt, wodurch sich eine Verlängerung der Zn–S1-Bindungen und Verkleinerung der endocyclischen Zn–S1–Zn-Bindungswinkel ergeben, während die exocyclischen Zn1–S1–Zn-Bindungswinkel Werte zwischen 130 und 141° annehmen. Die endocyclischen Zn–S2–Zn-Winkel liegen hingegen in einem Bereich von nur wenig unterhalb von 90°.

Während Verbindung **5** als *syn/anti*-Isomeres kristallisiert, führt der Ersatz des Schwefelatoms durch ein PH-Fragment zur Bildung des *syn/syn*-isomeren Anions **A**, wobei zwischen den exocyclischen Tris(trimethylsilyl)methylzink-Gruppen ein Chloridion gebunden ist [25].



Die Frage nach dem Oligomerisierungsgrad von **5**, **6** und **7** in Lösung läßt sich aufgrund von zu geringer

Löslichkeit in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht mit Hilfe von kryoskopischen Messungen klären. Die Dimerisierung, die für das Sulfid im Kristall nachgewiesen wurde, ist in Lösung auch für das Selenid sehr wahrscheinlich. Die Entschirmung des Selenkerns  $\{\delta(^{77}\text{Se}) = +203.0$  in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  [26] $\}$  läßt auf eine höhere Koordinationszahl als zwei schließen und damit auf ein Dimeres. Für ein monomeres Derivat wäre eine Hochfeldverschiebung im Bereich von Selan  $\{\delta(\text{H}_2\text{Se}) = -226$  [26] $\}$  oder Bis(trimethylstannyl)selan  $\{\delta(\text{Se}(\text{SnMe}_3)_2) = -547$  [26] $\}$  zu erwarten. Die Beobachtung von magnetisch äquivalenten Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren läßt auf dynamische Austauschprozesse schließen. Als Zwischenstufe kann hier ein monocyclisches Dimer mit einem  $\text{Zn}_2\text{E}_2$ -Cyclus mit zwei dreifach koordinierten Chalkogenatomen E angenommen werden (Eq. (4)).

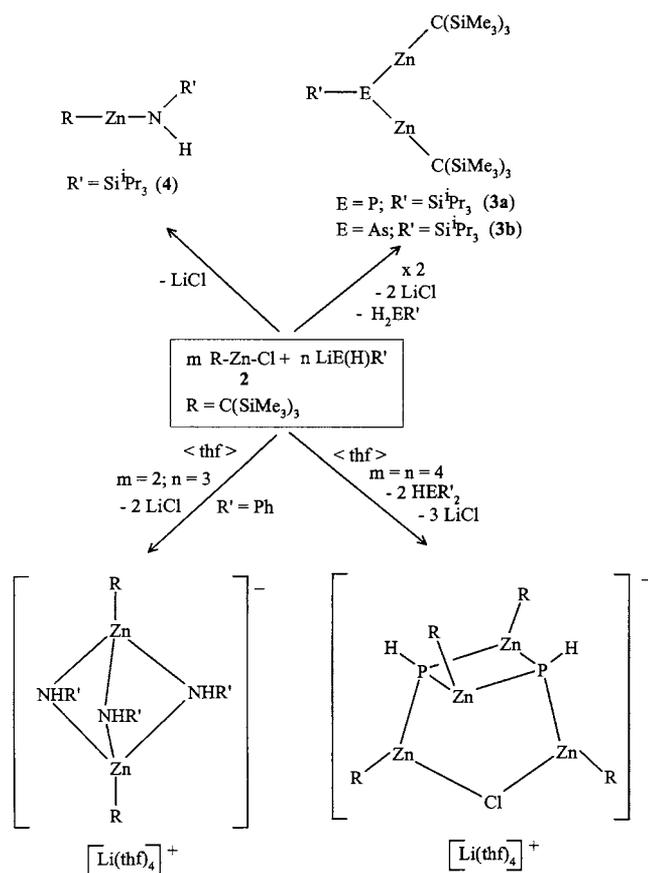


Im Gegensatz zu Verbindung **5** und **6** beobachtet man mit einem  $\delta(^{125}\text{Te})$ -Wert von  $-1012$  einen stark abgeschirmten Tellurkern wie man ihn auch für Bis(trimethylstannyl)tellan  $\{\delta(\text{Te}(\text{SnMe}_3)_2) = -1214$  [26] $\}$  findet. Das monomere Vorliegen dieser Verbindung erklärt auch den vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt (18°C niedriger als beim Selenid **6**) und die größere Flüchtigkeit von **7** im Massenspektrometer. Sowohl das Molekülion als auch das um eine Methylgruppe leichtere Kation weisen bei einer Proben temperatur von nur 90°C relative Intensitäten von über 90% auf. Trotz des monomeren Vorliegens ist die Löslichkeit für eine kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol zu gering. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten weisen keine charakteristischen Unterschiede in Abhängigkeit vom Chalkogenatom oder Oligomerisierungsgrad auf.

### 3. Schlußbemerkungen

Bei den in Schema 1 zusammengestellten Reaktionen von Tris(trimethylsilyl)methylzinkchlorid **2** mit Lithium-trialkylsilylamid, -phosphanid und -arsanid wird der Einfluß des Pentelatoms und des sterischen Anspruchs des am Pentelatom befindlichen Trialkylsilylrestes ersichtlich. Alkylzink-trialkylsilylphosphanide und -arsanide des Typs  $RZn-E(H)SiR'_3$  ( $E = P, As$ ;  $R' = iPr$ ) konnten bisher nicht isoliert werden, sondern es wird die Bildung von bis(alkylzink)substituierten Phosphandiiden und Arsanidiiden beobachtet. Im Gegensatz zu diesen Befunden zeigen Alkylzink-trialkylsilylamide wegen der sterischen Abschirmung der NH-Funktion eine wesentlich geringere Reaktivität. Bei geringerer sterischer Belastung tritt Dimerisierung auf, wobei in Tetrahydrofuran gleichzeitig Pseudohalogenid- oder Halogenid-Anionen gebunden und mehrkernige, solvensgetrennte Zinkate gebildet werden können [25]. Die Lithiumkationen sind dann tetraedrisch von vier Tetrahydrofuran-Molekülen umgeben.

Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]triisopropylsilylphosphandiid **3a** und -arsandiid **3b** kristallisieren isotyp und weisen eine vergleichbare Reaktivität gegenüber



den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur auf. In allen Fällen wird die  $iPr_3SiP$  bzw.  $iPr_3SiAs$ -Einheit durch das Chalkogenatom ersetzt.

### 4. Experimenteller Teil

#### 4.1. Allgemeines

Alle Arbeiten fanden in einer Atmosphäre von nachgereinigtem und getrocknetem Argon (BTS-Katalysator,  $P_4O_{10}$ ) statt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren getrocknet und unter Argon destilliert, deuterierte Solventien entgast und mit Argon gesättigt. Die Synthese von  $(dme)LiAsH_2$  [12], *Triisopropylsilylamin* [13], Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]triisopropylsilylphosphandiid **3a** [1] und  $(thf)_4Li\{[(Me_3Si)_3CZn]_2Cl_3\}$  [18] erfolgte nach Literaturvorschriften. Bei der Interpretation der an Nujolverreibungen zwischen CsBr-Scheiben angefertigten Schwingungsspektren blieben die vom Nujol überlagerten Banden unberücksichtigt (Abschätzung der Intensität: vs sehr stark, s stark, m mittelstark, w schwach, sh Schulter, br breit). Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Spektrometern Bruker AM200 und AC250 sowie Jeol GSX270 and EX400, positives Vorzeichen steht für Tieffeldverschiebung. Bei der Elementaranalyse wurde  $V_2O_5$  beigegeben, wegen Carbidbildung und Ligandenverlust während der Handhabung und Verbrennung treten oft zu kleine Kohlenstoffwerte auf.

#### 4.2. Triisopropylsilylarsan **1b**

Zu 20 ml einer 0.51M Lösung von Lithiumarsanid in 1,2-Dimethoxyethan tropft man bei  $-20^\circ C$  die stöchiometrische Menge von Chlortriisopropylsilan. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur wird das Lösemittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Ausgefallenes Lithiumchlorid wird entfernt, bevor eine Feindestillation 1.8 g Triisopropylsilylarsan (7.7 mmol; 75%) liefert. Sdp.:  $50^\circ C/0.1$  torr. IR (kapillar): 2957 sh, 2941 vs, 2888 s, 2864 vs, 2752 w, 2724 w, 2095 vs ( $\nu_{AsH}$ ), 1383 m, 1366 m, 1230 m, 1069 m, 1018 m, 1011 m, 993 s, 953 m, 918 m, 881 vs, 676 s, 653 s, 610 m, 582 s, 559 m, 501 m, 463 m, 360 w. Raman (flüssig): 2957 w dp, 2940 m tp, 2920 m tp, 2888 m tp, 2862 vs tp-p, 2855 sh tp, 2773 w p, 2755 w p, 2097 sh dp, 2086 vs tp, 1468 s dp, 1443 m dp, 1384 w dp, 1366 w dp, 1290 m dp, 1233 sh dp, 1228 s tp, 1152 w dp, 1067 m dp, 1059 sh dp, 1018 w tp, 987 w tp, 966 w dp, 945 w dp, 917 w dp, 877 vs tp, 676 w dp, 650 w dp, 601 w dp, 580 sh p, 560 m tp, 497 m tp, 461 s tp, 418 m p, 401 sh p, 375 m tp, 320 w tp, 278 m dp, 238 vs p. MS (70 eV, Probertemp. 300 K, Quellentemp. 390 K) (%): 234 (49,  $M^+$ ), 191 (33,  $M^+ - Pr$ ), 157 (100,  $SiPr_3^+$ ), 115 (64,  $HSiPr_2^+$ ), 73 (67), 59 (93).  $^1H$ -NMR ( $D_8$ -thf):  $\delta$  1.01 (s, Me), 1.00 (s, CH), 0.35 (s,  $H_2As$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $D_8$ -thf):  $\delta$  19.5 (q, Me,  $^1J(C,H) = 126.1$  Hz), 13.8 (d, CH,  $^1J(C,H) = 119.7$  Hz,  $^1J(Si,C) =$

48.6 Hz).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{D}_8\text{-thf}$ ):  $\delta$  27.0. Elementaranalyse für  $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{AsSi}$  (%): ber.: C 46.14; H 9.90; gefunden: C 46.24; H 9.59.

#### 4.3. *Tris(trimethylsilyl)methylzinkchlorid 2*

Das durch die Metathesereaktion von 36.4 mmol Lithium-tris(trimethylsilyl)methanid und der äquimolaren Menge  $\text{ZnCl}_2$  zugängliche Zinkat  $[(\text{thf})_4\text{Li}]\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Zn}]_2\text{Cl}_3\}$  [21] wird im Vakuum bei  $100^\circ\text{C}$  zersetzt. Dabei sublimiert farbloses, solvensfreies *Tris(trimethylsilyl)methylzinkchlorid 2* (3.1 g; 9.3 mmol; 26%). Schmp.:  $211^\circ\text{C}$ . IR (Nujol): 1262 s, 1250 s, 861 vs, 842 vs, 784 w, 725 w, 673 m, 661 m, 630 w, 614 w.-MS (70 eV, Proben temp. 360 K, Quellentemp. 470 K,  $m/z$ ): 315 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 13%), 201 ( $\text{CSi}_3\text{Me}_7^+$ , 100%), 73 ( $\text{SiMe}_3^+$ , 27%).  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  0.19.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  6.4 ( $\text{SiMe}_3$ ,  $^1J(\text{Si},\text{C}) = 49.8$  Hz),  $\text{ZnC}$  nicht beobachtbar.  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  -2.7. Elementaranalyse für  $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{ClSi}_3\text{Zn}$  (%): ber.: C 36.13, H 8.19; gefunden: C 34.57, H 8.19.

#### 4.4. *Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]triisopropylsilylarsandiid 3b*

*Triisopropylsilylarsan 1* (0.73 g; 3.12 mmol) wird in 15 ml *n*-Pentan und 0.3 ml Tetrahydropyran vorgelegt und mit der äquimolaren Menge einer 1 M Lösung von Dibutylmagnesium in Heptan metalliert. Diese Lösung tropft man langsam bei  $0^\circ\text{C}$  zu 2.07 g (6.24 mmol) in *n*-Pentan gelöstem *Tris(trimethylsilyl)methylzinkchlorid 2* und rührt 12 Stunden bei Zimmertemperatur. Nachdem sich das Lithiumchlorid abgesetzt hat, pipettiert man die überstehende Lösung ab und engt sie weitgehend ein. Die bei  $-60^\circ\text{C}$  ausfallende Verbindung **3** (1.30 g; 1.57 mmol; 50%) wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Schmp.:  $148^\circ\text{C}$  (reversibel). IR (Nujolverreibung): 1366 m, 1287 w, 1259 vs, 1249 vs, 1158 w, 1072 w, 1015 m, 981 w, 850 vs, 845 vs, 780 s, 723 m, 672 s, 656 s, 625 s, 613 m, 572 m, 554 m, 499 s, 461 w, 425 w, 387 w, 304 m.-MS (70 eV, Proben temp, 420 K, Quellentemp 445 K): 826 (21,  $\text{M}^+$ ), 783 (14,  $\text{M}^+ - \text{Pr}$ ), 295 (21,  $\text{ZnCSi}_3\text{Me}_9^+$ ), 217 (7,  $\text{HCSi}_3\text{Me}_8^+$ ), 201 ( $\text{CSi}_3\text{Me}_7^+$ ), 157 (8,  $\text{SiPr}_3^+$ ), 115 (13), 87 (12), 73 (42,  $\text{SiMe}_3^+$ ), 59 (21).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.19 ( $\text{CHMe}_2$ ), 1.18 ( $\text{CHMe}_2$ ), 0.35 ( $\text{SiMe}_3$ ,  $^2J(\text{Si},\text{H}) = 6.0$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  24.2 ( $\text{CZn}$ ,  $^1J(\text{Si},\text{C}) = 28.6$  Hz), 20.6 [q,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^1J(\text{C}-\text{H}) = 119.0$  Hz], 16.6 (d,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 126.0$  Hz,  $^1J(\text{Si},\text{C}) = 48.6$  Hz), 6.7 (q,  $\text{SiMe}_3$ ,  $^1J(\text{C}-\text{H}) = 118.2$  Hz,  $^1J(\text{Si}-\text{C}) = 50.6$  Hz).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  39.0 ( $\text{AsSi}$ ), -5.5 ( $\text{CSi}_3$ ). Elementaranalyse für  $\text{C}_{29}\text{H}_{75}\text{AsSi}_7\text{Zn}_2$  (%): ber.: C 42.16, H 9.15; gefunden: C 41.56, H 9.12.

#### 4.5. *Tris(trimethylsilyl)methylzink-triisopropylsilylamid 4*

Bei  $0^\circ\text{C}$  tropft man die stöchiometrische Menge einer 1.6 M Methylithium/Diethylether-Lösung zu 0.90 g *Triisopropylsilylamin* (5.21 mmol) in 10 ml Diethylether. Diese so bereitete Lithium-triisopropylsilylamid-Lösung tropft man zu 1.73 g *Tris(trimethylsilyl)methylzinkchlorid* (5.21 mmol) in 10 ml Diethylether. Man rührt weitere 12 Stunden bei Zimmertemperatur, bevor die farblose Lösung vom ausgefallenen  $\text{LiCl}$  abgetrennt wird. Alle flüchtigen Anteile werden im Vakuum abdestilliert, wobei 1.52 g **4** (3.24 mmol; 62%) als ein in allen gängigen organischen Lösemitteln gut lösliches, zähes Öl anfallen. IR (kapillar): 3366 w, 1544 w, 1463 m, 1381 w, 1364 w, 1287 w, 1261 s, 1201 s, 1159 w, 1084 m, 1010 w, 990 w, 915 m, 862 vs, 843 vs, 787 m, 748 w, 728 w, 673 s, 614 w, 491 w, 459 w, 314 w. MS (70 eV, Proben temp. 298 K) (%): 467 (2,  $\text{M}^+$ ), 309 (8,  $\text{M}^+ - \text{SiPr}_3$ ), 295 (62,  $\text{ZnCSi}_3\text{Me}_9^+$ ), 217 (98,  $\text{CSi}_3\text{Me}_8^+$ ), 173 (93,  $\text{NHSiPr}_3^+$ ), 130 (100,  $\text{NHSiPr}_2^+$ ), 102 (90), 88 (80), 74 (95,  $\text{HSiMe}_3^+$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.12 (d,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$  Hz), 1.08 (breit,  $\text{CHMe}_2$ ), 0.25 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), die NH-Gruppe konnte nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  19.0 ( $\text{CHMe}_2$ ), 13.7 ( $\text{CHMe}_2$ ), 6.2 ( $\text{SiMe}_3$ ,  $^1J(\text{Si},\text{C}) = 50.6$  Hz), die  $\text{ZnC}$ -Gruppe konnte nicht lokalisiert werden.  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -4.5 ( $\text{SiPr}_3$ ), -4.9 ( $\text{SiMe}_3$ ).

#### 4.6. *Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]sulfid 5*

Zu einer Lösung von 1.13 g *Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]triisopropylsilylarsandiid* (1.37 mmol) in 10 ml Benzol gibt man 0.15 g Schwefel und rührt zwei Tage bei Zimmertemperatur, bis  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch kein Edukt **3** mehr nachweisbar ist. Nach dem Abfiltrieren des farblosen Feststoffes wird die Lösung eingeeengt. Bei  $4^\circ\text{C}$  kristallisiert Verbindung **5** (0.31 g; 0.50 mmol; 37%) aus, auf die Aufarbeitung der Mutterlauge wird verzichtet. Schmp.:  $250^\circ\text{C}$ . IR (Nujolverreibung): 1347 w, 1289 w, 1252 vs, 1009 w, 863 vs, 841 vs, 782 m, 750 w, 727 w, 675 s, 659 s, 631 sh, 616 m, 418 w, 362 w, 352 w.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.4.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.2 ( $\text{SiMe}_3$ ), 17.0 ( $\text{CSi}_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -4.2. MS (70 eV, Proben temp. 393 K,  $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ,  $m/z$ ): 626 ( $\text{M}^+$ , 77%), 611 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , 100%), 596 ( $\text{M}^+ - 2\text{Me}$ , 12%), 526 ( $\text{R}_2\text{Zn}^+$ , 15%), 511 ( $\text{R}_2\text{Zn}^+ - \text{Me}$ , 9%), 441 (40%), 422 (11%), 407 (95%), 395 ( $\text{RZn}^+$ , 98%), 280 ( $\text{RZn}^+ - \text{Me}$ , 78%), 231 ( $\text{R}^+$ , 73%), 216 ( $\text{R}^+ - \text{Me}$ , 91%), 201 ( $\text{R}^+ - 2\text{Me}$ , 83%), 186 ( $\text{R}^+ - 3\text{Me}$ , 80%), 73 ( $\text{SiMe}_3^+$ , 54%), 58 ( $\text{SiMe}_2^+$ , 61%). Die Einkristalle von **5** waren außerordentlich klein, so daß die vorläufige Struktur keine detaillierte Strukturdiskussion erlaubt. Einige

kristallographische Daten: monoklin,  $P2_1/c$ , Meßtemp. 193 K, Messung des Datensatzes an einem Siemens P4-Diffraktometer mit SMART-CCD-Flächenzähler,  $a = 2188.70(4)$ ,  $b = 1425.73(2)$ ,  $c = 2236.70(1)$  pm,  $\beta = 101.12^\circ$ ,  $V = 6848.5(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 8$  Monomere,  $d_{\text{ber}} = 1.214$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.679$  mm<sup>-1</sup>.

#### 4.7. Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]selenid **6**

Zu einer Lösung von 0.76 g Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]triisopropylsilylphosphandiid (0.97 mmol) in 15 ml Benzol gibt man 0.10 g graues Selen (1.27 mmol). Nach viertägigem Rühren bei Zimmertemperatur, wobei der Reaktionsverlauf <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch überwacht wird, wird die Lösung eingengt und von Feststoffen befreit. Bei der Lagerung bei 4°C scheidet sich **6** ab (0.15 g; 0.23 mmol; 24%). Schmp.: 272°C. IR (Nujolverreibung): 1288 m, 1255 vs, 1097 w, 862 vs, 840 vs, 781 s, 750 w, 727 w, 675 s, 658 s, 621 m, 616 sh, 314 w, 300 w. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  0.41 (<sup>2</sup>J(Si,H) = 6.0 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  6.9 (SiMe<sub>3</sub>), 18.0 (CSi<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  -4.2. <sup>77</sup>Se{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  203.0. MS (70 eV, Probestemp. 403 K,  $m/z$ ): 670 (M<sup>+</sup>, 29%), 655 (M<sup>+</sup>-Me, 100%), 439 [M<sup>+</sup>-C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, 10%], 295 [ZnC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, 95%], 216 [C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>-Me, 84%], 201 [C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>-2Me, 94%], 73 (SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, 82%).

#### 4.8. Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]tellurid **7**

Zu einer Lösung von 0.24 g Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]triisopropylsilylphosphandiid (0.31 mmol) in 10 ml Benzol gibt man 0.2 g Tellur. Die Lösung wird acht Tage unter Rückfluß erhitzt und der Reaktionsablauf <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch überwacht. Danach trennt man die Feststoffe ab und engt die Lösung auf wenige Milliliter ein. Bei 4°C kristallisiert Verbindung **7** aus (0.08 g; 0.11 mmol; 35%). Schmp.: 254°C. IR (Nujolverreibung): 1287 w, 1256 s, 1246 s, 860 vs, 837 vs, 780 m, 763 w, 724 w, 706 w, 673 m, 656 m, 622 w, 615 w. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  0.41. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  6.9 (SiMe<sub>3</sub>), 17.9 (CSi<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  -4.4. <sup>125</sup>Te{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  -1012.0. MS (70 eV, Probestemp. 363 K, R = C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  $m/z$ ): 720 (M<sup>+</sup>, 92%), 705 (M<sup>+</sup>-Me, 96%), 690 (M<sup>+</sup>-2Me, 3%), 490 (RZnTeZn<sup>+</sup>, 46%), 425 (RZnTe<sup>+</sup>, 6%), 410 (RZnTe<sup>+</sup>-Me, 81%), 361 (95%), 345 (57%), 315 (25%), 295 (RZn<sup>+</sup>, 90%), 231 (R<sup>+</sup>, 29%), 216 (R<sup>+</sup>-Me, 95%), 201 (R<sup>+</sup>-2Me, 100%), 186 (R<sup>+</sup>-3Me, 90%), 171 (R<sup>+</sup>-4Me, 38%), 141 (R<sup>+</sup>-6Me, 80%), 128 (R<sup>+</sup>-SiMe<sub>3</sub>-2Me, 84%), 73 (SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, 70%).

#### 4.9. Molekülstruktur von **3b** [27]

Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden auf dem automatischen Diffraktometer P4 der

Table 1

Kristalldaten von Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]triisopropylsilylarsandiid **3b** sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>75</sub> AsSi <sub>7</sub> Zn <sub>2</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	826.18
Meßtemperatur [K]	173
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2 [28])
<i>a</i> [pm]	1198.68(8)
<i>b</i> [pm]	1377.58(8)
<i>c</i> [pm]	1628.8(2)
$\alpha$ [°]	91.434(6)
$\beta$ [°]	108.340(7)
$\gamma$ [°]	113.767(4)
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	2300.5(3)
<i>Z</i>	2
<i>d</i> <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.193
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.955
Scanmodus, -breite [°]	Wyckoff, 1.6
Scangeschwindigkeit [° min <sup>-1</sup> ]	variabel; 2.0 bis 29.3
Meßbereich [°]	1.6 < $\theta$ < 25.0
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	0 ≤ $h$ ≤ 15; -17 ≤ $k$ ≤ 16; -21 ≤ $l$ ≤ 20
Gemessene Reflexe	8497
Symmetrie-unabhängige Reflexe	8076 ( $R_{\text{int}} = 0.0353$ )
Verwendete Reflexe $N_o$	7787
Restraints	0
Zahl der Parameter $N_p$	464
$N_o/N_p$	16.8/1
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <sup>a</sup>	
$wR_2$ an $F^2$	0.1305
$R_1$	0.0682
<i>R</i> -Werte <sup>a</sup> mit $I > 2\sigma(I)$ : Daten	6199
$wR_2$ an $F^2$	0.1116
$R_1$	0.0455
Gütefaktor <sup>b</sup> <i>s</i> an $F^2$	1.064
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	500; -600

<sup>a</sup>  $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ ;  $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / \sum [w(F_o^2)]\}^{1/2}$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$ .

<sup>b</sup>  $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$ .

Firma Siemens zentriert (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm, Graphitmonochromator). Die auf dem Diffraktometer bestimmten und bei -90°C verfeinerten Zellparameter sind in Table 1 zusammengestellt. Alle 98 Reflexe wurden zwei Intensitäts- und Orientierungskontrollreflexe gemessen, die einen Intensitätsabfall von 8% aufwiesen. Eine semiempirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan) führte zur Verbesserung des Strukturmodells (max./min. Transmission: 0.9593/0.6251).

Die Strukturlösung gelang mit dem Programmsystem SHELXTL Plus (PC-Version) ([29]a), die Verfeinerungen erfolgten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach Gauß mit dem Programmpaket SHELXL-93 ([29]b), wobei die Funktion  $\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]$  minimalisiert wurde. Es fanden die Atomformfaktoren der neutralen Elemente für Zn, As, Si und C nach Cromer und Mann [30] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [31] Verwendung.

Die schweren Atome von Verbindung **3** konnten anisotrop, die Wasserstoffatome auf eine gemeinsame Bindungslänge unter Vorgabe idealer Tetraedergeometrie am entsprechenden Kohlenstoffatom zum Teil gruppenweise isotrop oder aber unter Vorgabe des 1,2-fachen  $U_{eq}$ -Wertes vom entsprechenden C-Atom verfeinert werden. Eine der Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppen weist eine Fehlordnung der Siliciumatome auf zwei Lagen mit dem Besetzungsverhältnis von 78.6(3)/21.4(3) auf.

## Acknowledgements

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für die finanzielle Förderung dieser Arbeiten. Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Nöth und Herrn W. Ponikvar für die Erstellung des Datensatzes von Verbindung **5**.

## References

- [1] M. Westerhausen, M. Wieneke, K. Doderer, W. Schwarz, *Z. Naturforsch.* 51b (1996) 1439.
- [2] (a) A.M. Arif, A.H. Cowley, R.A. Jones, A. Richard, S.U. Koschmieder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 1319. (b) B.L. Benac, A.H. Cowley, R.A. Jones, C.M. Nunn, T.C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4986. (c) S.C. Goel, M.Y. Chiang, W.E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5636. (d) S.C. Goel, M.Y. Chiang, D.J. Rauscher, W.E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 160. (e) A.J. Edwards, M.A. Paver, P.R. Raithby, C.A. Russell, D.S. Wright, *Organometallics* 12 (1993) 4687. (f) A. Eichhoefer, J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 619 (1993) 1360. (g) M.A. Matchett, M.Y. Chiang, W.E. Buhro, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1109. (h) B. Rademacher, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621 (1995) 287. (i) J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621 (1995) 1681. (j) M.G. Davidson, A.J. Edwards, M.A. Paver, P.R. Raithby, C.A. Russell, A. Steiner, K.L. Verhorevoort, D.S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1989. (k) A. Eichhöfer, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 762.
- [3] (a) C. Legoux, *Bull. Soc. Chim.* 7 (1940) 545. (b) C. Legoux, *Ann. Chim.* 17 (1942) 100.
- [4] C. Legoux, *Bull. Soc. Chim.* 7 (1940) 549.
- [5] M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 513 (1996) 213.
- [6] (a) H. Kovama, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 27 (1954) 112. (b) M. Corbett, B.F. Hoskins, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 6 (1970) 261. (c) D. Attanasio, G. Dessy, V. Fares, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1979) 28. (d) L. Hiltunen, M. Leskela, M. Makela, L. Niinisto, *Acta Chem. Scand.* A41 (1987) 548. (e) A. Belforte, F. Calderazzo, U. Englert, J. Strähle, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 3778. (f) W. Clegg, D.R. Harbron, C.D. Homan, P.A. Hunt, I.R. Little, B.P. Straughan, *Inorg. Chim. Acta* 186 (1991) 51. (g) C.-F. Lee, K.-F. Chin, S.-M. Peng, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 467. (h) R. Castro, J.A. Garcia-Vazquez, J. Romero, A. Sousa, Y.D. Chang, J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta* 237 (1995) 143.
- [7] (a) G.W. Adamson, H.M.M. Shearer, C.B. Spencer, *Acta Crystallogr.* A21 (1966) 135. (b) G.W. Adamson, H.M.M. Shearer, *J. Chem. Soc. D* (1969) 897. (c) G.W. Adamson, N.A. Bell, H.M.M. Shearer, *Acta Crystallogr.* B38 (1982) 462. (d) M.M. Olmstead, P.P. Power, S.C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3379. (e) D.M. Knotter, M.D. Janssen, D.M. Grove, W.J.J. Smeets, E. Horn, A.L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 4361. (f) M. Bochmann, G. Bwembya, R. Grinter, J. Lu, K.J. Webb, D.J. Williamson, M.B. Hursthouse, M. Mazid, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 532. (g) D. Zeng, M.J. Hampden-Smith, E.N. Duesler, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5376. (h) K.M.A. Malik, M. Motevalli, J.R. Walsh, P. O'Brien, A.C. Jones, J. Mater. Chem. 5 (1995) 731. (i) M.D. Nyman, M.J. Hampden-Smith, E.N. Duesler, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 802.
- [8] (a) H. Grützmacher, M. Steiner, H. Pritzkow, L. Zsolnai, G. Huttner, A. Sebald, *Chem. Ber.* 125 (1992) 2199. (b) M. Bochmann, G. Bwembya, R. Grinter, J. Lu, K.J. Webb, D.J. Williamson, M.B. Hursthouse, M. Mazid, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 532.
- [9] P.P. Power, *J. Organomet. Chem.* 400 (1990) 49.
- [10] (a) M. Bochmann, K.J. Webb, M.B. Hursthouse, M. Mazid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 1735. (b) M. Bochmann, G.C. Bwembya, A.K. Powell, *Polyhedron* 12 (1993) 2929. (c) K. Ruhlandt-Senge, P.P. Power, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 4505. (d) D. Labahn, F.M. Bohnen, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, H.W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620 (1994) 41. (e) M. Bochmann, G.C. Bwembya, R. Grinter, A.K. Powell, K.J. Webb, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, M.A. Mazid, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2290. (f) J.J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, H.H. Hope, P.P. Power, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 49.
- [11] (a) P.J. Bonasia, J. Arnold, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 2508. (b) M. Bochmann, G.C. Bwembya, A.K. Powell, X. Song, *Polyhedron* 14 (1995) 3495.
- [12] (a) G. Becker, M. Schmidt, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 607 (1992) 101. (b) G. Becker, D. Käshammer, O. Mundt, M. Westerhausen, in: H.H. Karsch (Hrsg.), *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, vol. 3, Herrmann/Brauer, G. Thieme, Stuttgart, 1996, S. 189.
- [13] (a) D. Gudat, H.M. Schiffner, M. Nieger, D. Stalke, A.J. Blake, H. Grondey, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 8857. (b) H.-J. Goetze, B. Bartylla, M. Ismeier, *Spectrochim. Acta* 49 (1993) 497.
- [14] B. Rademacher, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621 (1995) 1439.
- [15] A. Almenningen, T.U. Helgaker, A. Haaland, S. Samdal, *Acta Chem. Scand.* A36 (1982) 159.
- [16] M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* 443 (1993) 25.
- [17] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Poll, *J. Organomet. Chem.* 421 (1991) 175.
- [18] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, J. Weidlein, S. Henkel, *J. Organomet. Chem.* 469 (1994) 135.
- [19] Vorläufige Kristallstrukturbestimmung von **5** siehe im experimentellen Teil. Durch Variation der Alkylreste am Zinkatom soll versucht werden, kristalline Derivate zu erhalten, deren Molekülstrukturen nicht durch Fehlordnungen beeinträchtigt sind.
- [20] (a) P.P. Power, S.C. Shoner, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1403. (b) J.J. Ellison, P.P. Power, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 4231.
- [21] A.D. Watson, C.P. Rao, J.R. Dorfman, R.H. Holm, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2820.
- [22] (a) J.L. Hencher, M. Khan, F.F. Said, D.G. Tuck, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 17 (1981) 287. (b) I.L. Abrahams, C.D. Garner, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) 1577. (c) W.P. Chung, J.C. Dewan, M.A. Walters, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 4280.
- [23] M. Bochmann, G. Bwembya, R. Grinter, J. Lu, K.J. Webb, D.J. Williamson, M.B. Hursthouse, M. Mazid, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 532.

- [24] (a) D. Johnstone, J.E. Fergusson, W.T. Robinson, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 3721. (b) P.G. Harrison, M.J. Begley, T. Kikabhai, F. Killer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 925.
- [25] M. Wieneke, M. Westerhausen, in: N. Auner, J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry IV—From Molecules to Materials*, Wiley-VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1999; im Druck.
- [26] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, 1987, p. 421.
- [27] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-Eggenstein-Leopoldshafen (E-Mail: [crysdata@fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdata@fiz-karlsruhe.de)) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-408956 angefordert werden.
- [28] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, vol. A, *Space Group Symmetry*, 2. Aufl., Reidel, Dordrecht, 1984.
- [29] (a) SHELXTL Plus (PC-Version), Siemens Analytical X-Ray Instruments, 1989. (b) G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [30] D.T. Cromer, J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A* 24 (1968) 321.
- [31] R.F. Stewart, E.R. Davidson, W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.* 42 (1995) 3175.