

Lithium-zinkate mit heteroleptischem Triorganylzinkat-Anion

Lithium Zincates with Heteroleptic Triorganylzincate Anion

Matthias Westerhausen*, Bernd Rademacher, Wolfgang Schwarz

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Sonja Henkel

Institut für Organische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart

Z. Naturforsch. **49b**, 199–210 (1994); eingegangen am 9. Juli 1993

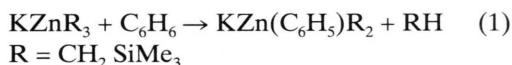
Lithium Zincate, Heteroleptic Triorganylzincate, Zincate, X-Ray, NMR Spectra

Bis(trimethylsilylmethyl)-, bis[bis(trimethylsilyl)methyl]- as well as bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl)zinc react with methyl lithium or phenyl lithium in the presence of the tridentate 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazinane (TMTA) to yield zincates of the type $\text{LiZnR}_2\text{R}' \cdot 2\text{TMTA}$. The compounds are colorless and insoluble in aliphatic or aromatic hydrocarbons. These zincates exist in solution as well as in the crystalline state as separated ions, as confirmed for lithium-methyl-bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl)-zincate $\cdot 2\text{TMTA}$ by X-ray diffraction ($P\bar{1}$; $a = 1139,5(3)$; $b = 1482,4(4)$; $c = 1528,6(5)$ pm; $\alpha = 95,33(2)$; $\beta = 100,13(2)$; $\gamma = 106,91(2)^\circ$; $Z = 2$). The lithium cation is six-coordinated by two TMTA ligands in a distorted anti-prismatic complex. The zinc atom displays a trigonal planar coordination with $\text{Zn}-\text{C}$ bond lengths of 207 pm to the 2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl ligands and of 202 pm to the methyl group. One trisila-cyclo-hexyl substituent exists in the chair, the other one in the twist conformation. The reaction of lithium bis(trimethylsilyl)amide with bis(trimethylsilylmethyl)zinc yields the benzene soluble lithium-bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylmethyl)zincate $\cdot \text{TMTA}$. The molecular structure was confirmed by X-ray diffraction ($P2_12_12_1$; $a = 1024,8(3)$; $b = 1775,4(7)$, $c = 1918,2(8)$ pm; $Z = 4$). The bridging bis(trimethylsilyl)amino ligand displays long $\text{Zn}-\text{N}$ and $\text{Li}-\text{N}$ distances of 213 and 208 pm, respectively, due to the steric inter-ligand repulsion. During the reaction of lithium bis(trimethylsilyl)amide with bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-zinc no zincate formations observed. The decomposition products lithium bis(trimethylsilyl)-methanide and the heteroleptic bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)methylzinc were detected.

Einleitung

Triorganylzinkate des Typs MZnEt_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) wurden von Wanklyn [1] bereits im letzten Jahrhundert synthetisiert, die erste röntgenographische Untersuchung erfolgte wesentlich später am Kalium-trimethylzinkat [2]. Während Natrium- und Kalium-triorganylzinkate solvensfrei isoliert werden können [3], ist für die Darstellung der Lithium-zinkate die Anwesenheit von Donorsolventien obligatorisch [4]. Das erste strukturell charakterisierte heteroleptische Triorganylzinkat-Anion publizierten Purdy und George [3] mit dem Kalium-phenyl[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat,

das sich durch die Reaktion von Kalium-tris(trimethylsilylmethyl)zinkat mit Benzol entsprechend Gl. (1) bildet.



Der Trimethylsilylmethyl-Rest weist im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum chemische Verschiebungen von $-0,94$ und $0,39$ ppm für die Methylen- bzw. Methylgruppen auf [3]. Die Kontakte zwischen Alkalimetall und Zinkat-Anion bestimmen die Struktur im Festkörper und führen zu Verzerrungen der Anion-Geometrie. Um die spektroskopischen und strukturellen Parameter des freien Zinkat-Anions vom Typ $[\text{ZnR}_2\text{R}']^\ominus$ untersuchen zu können, entschieden wir uns für die Lithium-Derivate mit einem komplexierten Lithiumkation. Das Vorhandensein von Trimethyl-Substituenten führt zur erhöhten Löslichkeit der ionischen Verbindungen in gängigen organischen Solventien und bietet mit dem ^{29}Si -Kern eine zusätzliche NMR-Meßsonde.

Abkürzungen: Me, Methyl; Et, Ethyl; Mes, 2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl); TMEDA, 1,2-Bis(dimethylamino)ethan; TMTA, 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinän; THF, Tetrahydrofuran.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. M. Westerhausen.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen
0932-0776/94/0200-0199/\$ 01.00/0

Experimenteller Teil

Allgemeines

Alle Arbeiten wurden unter sauerstofffreiem und nachgereinigtem Argon durchgeführt. Das Trocknen der Lösungsmittel erfolgte über Natrium/Benzophenon (Ether) oder Lithiumalanat (Kohlenwasserstoffe) mit anschließender Destillation unter Argon. Für die Aufnahme der NMR-Spektren standen die Geräte WP 60, AM 200 und AC 250 der Firma Bruker Physik zur Verfügung, positive Vorzeichen stehen für Tieffeldverschiebung. Die Schwingungsspektren der Substanzen wurden von Nujolverreibungen zwischen CsBr-Scheiben an Perkin-Elmer-IR-Spektrometern 684 und 883 aufgezeichnet; vom Nujol überlagerte Banden werden nicht aufgeführt. (Abschätzung der Intensitäten: sehr stark vs, stark s, mittelstark m, schwach w, sehr schwach vw, Schulter sh). Für die Elementaranalysen versetzte man die Substanzen mit V_2O_5 . Durch Ligandenverlust während der Handhabung und Bildung von Siliciumcarbid während der Verbrennung beobachtet man meistens zu niedrige C-Werte. Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurden die Verbindungen unter Argon in Kapillaren eingeschmolzen. Wir danken Herrn Dr. W. Rozdzinski und Herrn F. M. Bender für die Anfertigung der Massenspektren an einem Varian MAT 711 (Quellentemperatur QT, Proben temperatur PT).

Lithium-methyl[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat · 2 TMTA (**1a**)

Bei 0 °C tropft man 3,3 ml einer 1,8 M etherischen Methyllithium-Lösung zu 1,0 ml Bis(trimethylsilylmethyl)zink (4,5 mmol), 1,17 ml 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan (9,0 mmol) in 3 ml Diethylether. Beim Kühlen dieses Ansatzes auf –10 °C schieden sich farblose quaderförmige Kristalle ab. Ausbeute: 2,25 g (4,3 mmol); 96%. Zersetzung oberhalb von 50 °C.

NMR ($[D_8]$ THF): 1H : δ –1,18 [$ZnCH_3$], –1,18 [$ZnCH_2$], –0,16 [$SiMe_3$], 2,18 und 3,07 [TMTA]. – ^{13}C : δ –4,30 [$ZnCH_3$]; $^1J(C-H)$ = 113,8 Hz], 2,59 [$ZnCH_2$]; $^1J(Si-C)$ = 52,6 Hz; $^1J(C-H)$ = 111,0 Hz], 4,55 [$SiMe_3$]; $^1J(Si-C)$ = 46,0 Hz; $^1J(C-H)$ = 116,2 Hz], 78,18 und 40,43 [TMTA]. – $^{29}Si\{^1H\}$: δ –1,29 [$SiMe_3$].

IR: 1273 s, 1244 s, 1234 s, 1161 s, 1118 s, 1082 m, 1038 w, 1018 s, 938 s, 858 vs, 744 s, 675 m, 665 m, 601 w, 554 m, 509 m, 465 m.

Elementaranalyse (ber. für $ZnLiSi_2N_6C_{21}H_{55}$; 520,21 g·mol^{–1}): C 47,67 (48,49); H 10,60 (10,66); N 15,18 (16,16)%.

Lithium-phenyl[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat · 2 TMTA (**1b**)

Zu einer Lösung von 1 ml Bis(trimethylsilylmethyl)zink (4,5 mmol), 1,17 ml TMTA (9,0 mmol) in 3 ml Diethylether tropft man unter Eiskühlung 2,5 ml einer 1,8 M Phenyllithium/Diethylether/cyclo-Hexan-Lösung. Nach einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur und Kühlen auf –10 °C bilden sich farblose Kristalle. Ausbeute: 2,28 g (3,9 mmol); 87%. Zersetzung oberhalb von 65 °C.

NMR ($[D_8]$ THF): 1H : δ –0,98 [$ZnCH_2$], –0,10 [$SiMe_3$], 7,71 [*ortho*-H], 6,92 [*meta*-H], 6,80 [*para*-H], 2,19 und 3,09 [TMTA]. – ^{13}C : δ –0,26 [$ZnCH_2$]; $^1J(C-H)$ = 111,3 Hz], 4,41 [$SiMe_3$]; $^1J(Si-C)$ = 46,3 Hz; $^1J(C-H)$ = 116,3 Hz], 172,40 [*ipso*-C], 140,50 [*ortho*-C]; $^1J(C-H)$ = 153,3 Hz], 125,60 [*meta*-C]; $^1J(C-H)$ = 150,1 Hz], 123,40 [*para*-C]; $^1J(C-H)$ = 154,3 Hz], 40,42 und 78,16 [TMTA]. – $^{29}Si\{^1H\}$: δ –0,73 [$SiMe_3$].

IR: 1274 s, 1243 s, 1160 s, 1117 s, 1084 m, 1056 m, 1018 s, 990 w, 938 s, 859 vs, 645 sh, 722 s, 675 m, 670 sh, 640 w, 555 m, 535 m, 510 m, 469 s, 289 w.

Elementaranalyse (ber. für $ZnLiSi_2N_6C_{26}H_{59}$; 584,30 g·mol^{–1}): C 50,73 (53,44); H 9,69 (10,17); N 14,21 (14,38)%.

Lithium-bis(trimethylsilyl)amino[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat · TMTA (**1c**)

In eine Lösung von 0,72 g Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (4,3 mmol) und 0,56 ml TMTA (4,3 mmol) in 10 ml THF tropft man unter Eiskühlung 1,03 g Bis(trimethylsilylmethyl)zink (0,96 ml; 4,3 mmol). Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur werden alle im Vakuum bei Zimmertemperatur flüchtigen Bestandteile abdestilliert und der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 1,89 g (3,5 mmol); 82%. Schmp. 83 °C.

NMR ($[D_6]$ Benzol): 1H : δ –0,80 [$ZnCH_2$], 0,24 [$CSiMe_3$], 0,39 [$NSiMe_3$], 1,69 und 3,14 [TMTA]. – ^{13}C : δ 0,62 [$ZnCH_2$]; $^1J(Si-C)$ = 49,3 Hz; $^1J(C-H)$ = 108,6 Hz], 4,31 [$CSiMe_3$]; $^1J(Si-C)$ = 48,3 Hz; $^1J(C-H)$ = 117,0 Hz], 5,59 [$NSiMe_3$]; $^1J(Si-C)$ = 53,0 Hz; $^1J(C-H)$ = 116,6 Hz], 38,61 und 77,26 [TMTA]. – $^{29}Si\{^1H\}$: δ 0,99 [$CSiMe_3$], –6,86 [$NSiMe_3$].

IR: 1268 m, 1245 sh, 1235 s, 1156 m, 1110 s, 1080 w, 1011 m, 985 s, 938 m, 850 s, 818 s, 760 sh, 745 m, 717 m, 659 m, 610 w, 582 m, 550 m, 490 m, 410 w.

MS (70 eV; QT 440 K; PT 355 K): 367 (0,61%); 311 (0,40%); [$Me_3SiCH_2ZnN(SiMe_3)_2$]⁺; 296 (3,84%); $ZnNCH_2Si_3Me_8$ ⁺; 238 (4,93%); [$Zn(CH_2SiMe_3)_2$]⁺; 226 (27,94%); $ZnC_2H_4Si_2Me_5$ ⁺; 161 (4,59%); $HNSi_2Me_6$ ⁺; 146 (87,24%); $HNSi_2Me_5$ ⁺; 129 (100%; TMTA⁺).

Elementaranalyse (ber. für $\text{ZnLiSi}_4\text{N}_4\text{C}_{20}\text{H}_{55}$; 536,36 g·mol⁻¹): C 43,31 (44,78); H 10,27 (10,33); N 10,36 (10,44)%.

Lithium-methyl[bis[bis(trimethylsilyl)methyl]]-zinkat · 2 TMTA (2a)

Man tropft zu 0,53 ml Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink (1,38 mmol) und 0,36 ml TMTA (2,76 mmol) in 3 ml Diethylether unter Eiskühlung 1,0 ml einer 1,38 M etherischen Methyllithium-Lösung. Nach dem Einengen auf etwa die Hälfte der Lösungsmittelmenge kristallisiert Verbindung **2a** bei 4 °C in Form farbloser Quader aus. Ausbeute: 0,85 g (1,28 mmol), 93%. Schmp. 85 °C.

NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): ¹H: δ -0,96 [ZnCH₃], -1,13 [ZnCH], -0,06 [SiMe₃], 2,19 und 3,09 [TMTA]. - ¹³C: δ -2,72 [ZnCH₃]; ¹J(C-H) = 113,7 Hz], 8,28 [ZnCH; ¹J(Si-C) = 47,7 Hz; ¹J(C-H) = 104,8 Hz], 5,39 [SiMe₃]; ¹J(Si-C) = 47,5 Hz; ¹J(C-H) = 116,6 Hz], 40,42 und 78,17 [TMTA]. - ²⁹Si{¹H}: δ -5,38 [SiMe₃].

IR: 1272 m, 1247 m, 1233 m, 1161 m, 1117 s, 1083 w, 1039 m, 1017 m, 938 m, 915 w, 862 vs, 825 vs, 784 m, 768 s, 736 w, 714 m, 659 s, 604 m, 579 m, 553 w, 478 m, 339 w.

MS (20 eV, QT 450 K; PT 305 K): 382 (21,25%; [Zn{CH(SiMe₃)₂}]⁺); 367 (74,59%; ZnC₂H₂Si₄Me₁₁⁺); 273 (100%); 238 (3,70%; [MeZnCH(SiMe₃)₂]⁺); 223 (21,70%; [ZnCH(SiMe₃)₂]⁺).

Elementaranalyse (ber. für $\text{ZnLiSi}_4\text{N}_6\text{C}_{27}\text{H}_{71}$; 664,58 g·mol⁻¹): C 48,06 (48,79); H 11,08 (10,76); N 11,79 (12,64)%.

Lithium-phenyl[bis[bis(trimethylsilyl)methyl]]-zinkat · 2 TMTA (2b)

Man tropft bei 0 °C 1,45 ml einer 1,8 M Phenyllithium/Diethylether/cyclo-Hexan-Lösung zu 1,0 ml Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink (2,6 mmol) und 0,66 ml TMTA (5,2 mmol) in 3 ml Diethylether. Nach beendeter Zugabe erwärmt man den Ansatz auf Zimmertemperatur und kristallisiert dann bei -20 °C Verbindung **2b** in Form farbloser Quader aus. Ausbeute: 1,77 g (2,4 mmol), 94%. Zersetzung oberhalb von 68 °C.

NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): ¹H: δ -0,98 [ZnCH], -0,07 [SiMe₃], 7,64 [ortho-H], 6,87 [meta-H], 6,75 [para-H], 2,12 und 3,01 [TMTA]. - ⁷Li{¹H}: δ -3,32. - ¹³C: δ 7,52 [ZnCH; ¹J(Si-C) = 48,5 Hz; ¹J(C-H) = 102,9 Hz], 5,62 [SiMe₃]; ¹J(Si-C) = 47,3 Hz; ¹J(C-H) = 116,6 Hz], 173,2 [ipso-C], 139,70 [ortho-C; ¹J(C-H) = 152,7 Hz], 125,50 [meta-C; ¹J(C-H) = 150 Hz], 122,70 [para-C; ¹J(C-H) = 154,3 Hz], 40,45 und 78,21 [TMTA]. - ²⁹Si{¹H}: δ -4,60 [SiMe₃].

IR: 1272 s, 1248 s, 1235 sh, 1164 s, 1116 s, 1085 m, 1037 s, 1016 s, 990 w, 940 s, 846 vs, 768 s, 739 s, 666 s, 636 m, 608 m, 600 m, 596 m, 558 m, 475 s, 457 m, 440 sh, 425 sh, 343 w.

Elementaranalyse (ber. für $\text{ZnLiSi}_4\text{N}_6\text{C}_{32}\text{H}_{73}$; 726,65 g·mol⁻¹): C 51,52 (52,89); H 10,09 (10,12); N 11,26 (11,56)%.

Lithium-methyl[bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl)]zinkat · 2 TMTA (3a)

Eine Lösung von 0,5 g Bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl)zink (1,0 mmol) und 0,25 ml TMTA (2,0 mmol) in 3 ml Diethylether versetzt man langsam mit 0,81 ml einer 1,38 M etherischen Methyllithium-Lösung (1,0 mmol). Anschließend destilliert man die Hälfte des Lösungsmittels unter vermindertem Druck im Vakuum ab. Bei 4 °C scheidet sich Verbindung **3a** in Form farbloser Quader ab. Ausbeute: 0,73 g (0,94 mmol), 94%. Schmp. 110 °C (Zers.).

NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): ¹H: δ -0,94 [ZnMe], -1,08 [ZnCH], 0,00/0,02 [2,6-SiMe₂], 0,00 [4-SiMe₂], -0,09 und -0,51 [3,5-CH₂]; ²J(H-H) = 13,3 Hz], 2,19 und 3,10 [TMTA]. - ¹³C: δ -2,27 [ZnMe; ¹J(C-H) = 113,4 Hz], 8,27 [ZnCH; ¹J(Si-C) = 45,9 Hz; ¹J(C-H) = 108,0 Hz], 6,87 und 7,09 [2,6-SiMe₂; ¹J(Si-C) = 47,5 Hz; ¹J(C-H) = 116,3 Hz], 3,61 und 4,23 [4-SiMe₂; ¹J(Si-C) = 48,4 Hz; ¹J(C-H) wegen Überlagerung mit anderen Me₃Si-Gruppen nicht auswertbar], 6,26 [3,5-CH₂; ¹J(Si-C) = 42,5 Hz; ¹J(C-H) = 109,6 Hz], 40,43 und 78,17 [TMTA]. - ²⁹Si{¹H}: δ -3,70 [2,6-Si], -0,08 [4-Si].

IR: 1273 s, 1247 s, 1160 m, 1117 s, 1083 m, 1036 s, 1016 s, 998 sh, 938 m, 832 vs, 765 m, 724 m, 667 m, 602 s, 574 w, 553 w, 521 w, 481 m, 457 w, 312 w.

Raman (am Einkristall): 1244 m, 1159 w, 1118 w, 1025 w, 1001 w, 916 m, 883 m, 861 w, 840 w, 799 w, 789 w, 765 vw, 739 w, 726 w, 700 m, 679 m, 657 w, 623 m, 572 vs, 531 vw, 488 s, 475 sh, 377 w, 358 vs, 313 w, 253 m, 234 m, 202 s, 185 s, 175 s.

MS (70 eV, QT 440 K, PT 335 K): 494 (8,35%; ZnSi₆C₁₈H₄₆⁺); 479 (25,83%; ZnSi₆C₁₇H₄₃⁺); 385 (100%; Si₆C₁₅H₃₇⁺); 201 (28,06%; Si₃C₈H₂₁⁺); 185 (74,19%; Si₃C₇H₁₇⁺).

Elementaranalyse (ber. für $\text{ZnLiSi}_6\text{N}_6\text{C}_{31}\text{H}_{79}$; 776,86 g·mol⁻¹): C 45,80 (47,92); H 10,07 (10,25); N 9,24 (10,81)%.

Lithium-phenyl[bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl)]zinkat · 2 TMTA (3b)

Zu 0,76 g Bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl)zink (1,53 mmol) und 0,39 ml TMTA (3,06 mmol) in 3 ml Diethylether tropft man bei 0 °C 0,85 ml einer 1,8 M Phenyllithium-Lösung

(Et₂O, *cyclo*-Hexan; 1,53 mmol). Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur und abermaligem Kühlen auf –20 °C kristallisiert Verbindung **3b** nahezu quantitativ aus. Ausbeute: 1,14 g (1,36 mmol), 89%. Schmp. 90–92 °C.

NMR ([D₈]THF): ¹H: δ –0,96 [ZnCH], –0,04 [2,6-SiMe₂], –0,01 [4-SiMe₂], –0,34 und –0,77 [3,5-CH₂]; ²J(H–H) = 13,2 Hz; ¹J(*ortho*-H), 7,29 [*meta*-H], 6,87 [*para*-H]. – ⁷Li{¹H}: δ –3,14. – ¹³C: δ 7,65 [ZnCH]; ¹J(Si–C) = 45,1 Hz; ¹J(C–H) = 106,0 Hz; 3,53 und 7,28 [2,6-SiMe₂]; ¹J(Si–C) = 47,9 Hz; ¹J(C–H) = 118,8 Hz; 4,29 [4-SiMe₂]; ¹J(Si–C) = 47,3 Hz; ¹J(C–H) = 116,8 Hz; 6,28 [3,5-CH₂]; ¹J(Si–C) = 45,5 Hz; ¹J(C–H) = 116,5 Hz; 174,5 [*ipso*-C], 139,5 [*ortho*-C]; ¹J(C–H) = 152,3 Hz; 128,9 [*meta*-C]; ¹J(C–H) = 150,6 Hz; 122,6 [*para*-C]; ¹J(C–H) = 154,5 Hz; 40,40 und 78,17 [TMTA]. – ²⁹Si{¹H}: δ –3,20 [2,6-Si], 0,00 [4-Si].

IR: 1265 s, 1240 s, 1225 s, 1155 m, 1109 s, 1075 w, 1030 s, 930 m, 850 vs, 730 m, 715 w, 695 m, 682 w, 666 m, 655 m, 630 w, 602 m, 588 m, 560 w, 540 w, 505 w, 472 m.

Elementaranalyse (ber. für ZnLiSi₆N₆C₃₆H₈₁; 838,93 g·mol^{–1}): C 49,93 (51,54); H 9,54 (9,73); N 10,08 (10,01)%.

Kristallstrukturbestimmungen von **1c** und **3a***

Einkristalle von Lithium-bis(trimethylsilyl)-amino[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat · TMTA (**1c**) konnten durch Kühlen einer bei Zimmertemperatur gesättigten Diethylether-Lösung auf –10 °C erhalten werden. Die Sammlung des Datensatzes wurde bei Zimmertemperatur auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Nicolet P3 (Mo–K_α-Strahlung, Graphitmonochromator) durchgeführt. Für die Kristallstrukturanalysen geeignete Einkristalle von Lithium-methyl[bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-*cyclo*-hexyl)]zinkat · 2 TMTA (**3a**) schieden sich beim Kühlen einer konzentrierten THF-Lösung auf 4 °C innerhalb einer Woche ab. Die Erstellung des Datensatzes erfolgte bei –100 °C auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino/USA (Mo–K_α-Strahlung, Graphitmonochromator). Die mit den Positionen von 25 Reflexen im Bereich von 15 < 2θ < 25° für Verbindung **1c** bzw. von 32 Reflexen im Bereich von 18 < 2θ < 25° für Derivat **3a** bestimmten und verfeinerten Zellparameter sind in Tab. I zusammen-

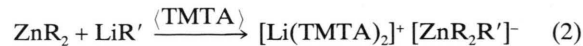
gestellt. Drei im Intervall von 50 Reflexen bzw. zwei im Intervall von 98 Reflexen für die Verbindungen **1c** und **3a** gemessene Orientierungs- und Intensitätskontrollreflexe wiesen keinen signifikanten Intensitätsabfall auf. Es wurden weder Absorptions- noch Extinktionskorrekturen durchgeführt.

Die Lösung der Strukturen gelang mit direkten Methoden, die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des Programmsystems SHELXTL Plus [5 b], wobei die Funktion Σw(|F_o| – |F_c|)² minimalisiert wurde. Es fanden die Atomformfaktoren der neutralen Atome für Zn, Si, Li, N, O und C nach Cromer und Mann [5 c] und für die Wasserstoffatome nach Stewart *et al.* [5 d] Verwendung. Alle schwereren Atome wurden anisotrop verfeinert. In den Tabellen II und III sind die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} aller Nicht-Wasserstoffatome von **1c** bzw. **3a** angegeben. Bei **3a** konnten die Wasserstoffatome einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und ihre Ortskoordinaten unter Vorgabe eines isotropen Temperaturfaktors verfeinert werden. Im Fall von Verbindung **1c** wurden die H-Atome mit dem „riding“-Modell unter Vorgabe idealer Tetraedergeometrie am entsprechenden Kohlenstoffatom und einer C–H-Bindungslänge von 96 pm mitgeführt.

Diskussion der Ergebnisse

Synthese

Bei der Darstellung dienen Bis(trimethylsilylmethyl)-[6], Bis[bis(trimethylsilylmethyl)-[7] und Bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-*cyclo*-hexyl)zink [8] als Edukte. Lithium-organide LiR' (R = Methyl, Phenyl) addieren an diese Verbindungen unter Bildung der Zinkate vom Typ LiZnR₂R' mit R als Me₃SiCH₂ (**1**), (Me₃Si)₂CH (**2**) und Me₂Si(CH₂SiMe₂)₂CH (**3**) bei Zugabe der dreizähligen Base 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan (TMTA) entsprechend Gl. (2).



R = CH₂SiMe₃, R' = Me (**1a**), C₆H₅ (**1b**)

R = CH(SiMe₃)₂, R' = Me (**2a**), C₆H₅ (**2b**)

R = CH(SiMe₂CH₂)₂SiMe₂, R' = Me (**3a**), C₆H₅ (**3b**)

Diese Zinkate fallen als farblose, in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen schwerlösliche Verbindungen an. Gibt man in eine aus Dialkylzink und Lithium-organid im äquimolaren Verhältnis bereitete Diethylether-Lösung nur ein Äquivalent der Chelatbase TMTA, so isoliert

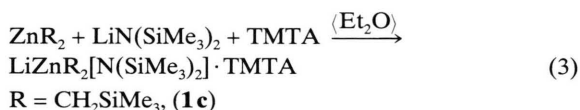
* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57663 angefordert werden.

Verbindung	1c	3a
Summenformel	ZnSi ₄ N ₄ LiC ₂₀ H ₅₅	ZnSi ₆ N ₆ LiC ₃₁ H ₇₉
Molmasse [g · mol ⁻¹]	536,4	776,9
Kristallabmessungen [mm]	0,1 × 0,15 × 0,2	0,2 × 0,3 × 0,3
Raumgruppe [5a]	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	P1̄ (Nr. 2)
Meßtemperatur [°C]	+25	–100
a [pm]	1024,8(3)	1139,5(3)
b [pm]	1775,4(7)	1482,4(4)
c [pm]	1918,2(8)	1528,6(5)
α [°]	90	95,33(2)
β [°]	90	100,13(2)
γ [°]	90	106,91(2)
Z	4	2
F(000)	1168	848
V [10 ⁶ pm ³]	3490(2)	2403(1)
d _{ber} [g · cm ⁻³]	1,021	1,073
μ(Mo – Kα) [mm ⁻¹]	0,867	0,694
Scanmodus und -breite	Wyckoff, 2°	Wyckoff, 2°
Scangeschwindigkeit [° · min ⁻¹]	variabel, 1 bis 29	variabel, 2 bis 29
Meßbereich [°]	2 < 2θ < 45	3 < 2θ < 48
Gemessener Bereich des reziproken Raums	0 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 20	0 ≤ h ≤ 13, –16 ≤ k ≤ 16, –17 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	2621	7554
Symmetrieunabhängige Reflexe	2595	7537
Meßwerte N _o mit F _o > nσ(F _o) ^a	1549 (n = 5)	5131 (n = 4)
Zahl N _p der verfeinerten Parameter	272	722
N _o /N _p ^b	5,7/1	7,1/1
R; R _w	0,0684; 0,0499	0,0556; 0,0563
Gütefaktor s ^c	1,79	1,18
Restelektronendichte [e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	0,79; –0,41	0,76; –0,34

Tab. I. Kristalldaten von Lithium-bis(trimethylsilyl)-amino[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat · TMTA **1c** und Lithium-methyl[bis-(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl)]zinkat · 2TMTA **3a** sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung.

^a Nur diese Meßwerte wurden bei den Verfeinerungen berücksichtigt; ^b $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|$; $R_w = \sum w^{1/2}(|F_o| - |F_c|)/\sum w^{1/2}|F_o|$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + g|F_o|^2$ und $g = 0,0001$ für Verbindung **1c**, $g = 0,0011$ für Derivat **3a**; ^c $s = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/(N_o - N_p)]^{1/2}$.

man ebenfalls die Derivate **1**, **2** und **3**; die Hälfte der metallhaltigen Edukte bleibt zurück, ein Mono(TMTA)-Komplex wird nicht beobachtet. Wie das komplexierte, homoleptische Lithiumtris[bis(trimethylsilyl)methyl]zinkat [4] weisen auch die bisher besprochenen heteroleptischen Zinkate sowohl in Lösung als auch im Festkörper getrennte Ionen auf und sind deshalb in Kohlenwasserstoffen schwerlöslich. Im Gegensatz hierzu isoliert man bei der Additionsreaktion von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid an Bis(trimethylsilylmethyl)zink in Anwesenheit eines Äquivalents TMTA entsprechend Gl. (3) ein in aromatischen Kohlenwasserstoffen lösliches Lithium-bis(trimethylsilyl)amino[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat · TMTA **1c**. Die Aminogruppe des Zinkats tritt hier bei der Koordination an das Lithiumatom in Konkurrenz zur dargebotenen, dreizähligen Aminobase auf, wobei das Alkalimetallkation offensichtlich die niedrigere gegenüber der durch zwei TMTA-Liganden gebildeten sechsfachen Koordination bevorzugt.



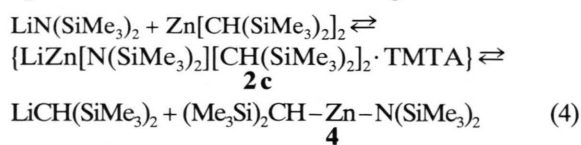
Die Verbindung **1c** läßt sich auch durch Anbieten eines zweiten Äquivalents 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan nicht in das Bis(TMTA)-Addukt überführen. Aus einer Reaktionslösung von 3 mmol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink in 3 ml Toluol in Anwesenheit eines Äquivalents TMTA scheiden sich bei –20 °C farblose quaderförmige Kristalle ab. Nach der Aufnahme in [D₆]Benzol lassen sich NMR-spektroskopisch jedoch nur die Edukte nachweisen. Führt man diese Additionsreaktion hingegen in THF durch, so läßt sich in Lösung auch hier kein Zinkat **2c** nachweisen, aber man beobachtet die Zerfallsprodukte entsprechend Gl. (4); aus diesem Zinkat können sich sowohl Lithium-bis(trimethylsilyl)amid [$\delta(^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\})$ –11,47 ppm] als auch Lithium-bis(trimethylsilyl)-methanid [$\delta(^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\})$ –9,62 ppm] abspalten. Da-

Tab. II. Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) der schweren Atome von Lithium-bis(trimethylsilyl)amino-[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat · TMTA **1c**. Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

Atom	$x/a \cdot 10^4$	$y/b \cdot 10^4$	$z/c \cdot 10^4$	U_{eq}
Zn	227(1)	4756(1)	8656(1)	61(1)
N1	1469(9)	4501(5)	7797(5)	58(4)
Si11	707(4)	4750(3)	7038(2)	77(2)
C111	-272(16)	5637(8)	7202(7)	127(8)
C112	-446(16)	4043(8)	6676(7)	134(8)
C113	1846(13)	4979(8)	6316(7)	136(8)
Si12	2281(5)	3667(2)	7915(3)	89(2)
C121	3250(16)	3737(7)	8732(9)	143(9)
C122	1245(16)	2820(6)	8025(9)	134(9)
C123	3411(19)	3452(8)	7185(9)	187(12)
C2	1013(12)	5649(7)	9168(7)	81(6)
Si2	-46(5)	6319(2)	9594(2)	79(2)
C21	-1217(15)	6708(8)	8948(8)	126(9)
C22	-1016(18)	5886(9)	10320(7)	146(9)
C23	868(18)	7142(8)	9969(9)	169(11)
C3	-1435(13)	4156(8)	8786(8)	106(7)
Si3	-1601(5)	3533(3)	9549(2)	94(2)
C31	-1869(22)	2543(9)	9297(9)	188(12)
C32	-2970(17)	3814(10)	10125(9)	176(11)
C33	-153(18)	3543(9)	10121(8)	149(10)
Li	2743(21)	5348(12)	8118(12)	73(9)
N51	4746(14)	5565(9)	7515(8)	90(6)
C52	5403(15)	5535(10)	8203(10)	113(9)
N53	4418(11)	5762(7)	8729(7)	76(5)
C54	4007(14)	6540(8)	8594(8)	81(7)
N55	3348(12)	6535(7)	7920(8)	77(6)
C56	4268(18)	6330(11)	7392(9)	98(9)
C511	5669(16)	5306(11)	6984(9)	179(11)
C531	4936(17)	5692(8)	9450(7)	121(8)
C551	2740(15)	7270(9)	7770(9)	137(10)

durch beobachtet man neben dem Edukt Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink [$\delta(^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}) - 2,22$ ppm] auch das isoelektronische, heteroleptische Bis(trimethylsilyl)amino-[bis(trimethylsilyl)methyl]zink **4** [$\delta(^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}) - 2,94$ (NSi₂) und $-2,13$ ppm (CHSi₂)]. ¹³C{¹H}-NMR-Daten von Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)methylzink **4** ([D₈]THF, 30 °C): δ 6,13 [NSiMe₃]; 7,36 [CSiMe₃]; 7,01 ppm [ZnCH].

Abb. 1 zeigt das gleichzeitige Auftreten dieser vier Verbindungen anhand des ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrums dieser Reaktionslösung.



Tab. III. Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) der schweren Atome von Lithium-methyl-[bis[2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl]]zinkat · 2 TMTA **3a**. Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

Atom	$x/a \cdot 10^4$	$y/b \cdot 10^4$	$z/c \cdot 10^4$	U_{eq}
Zn	2925(1)	2214(1)	7420(1)	35(1)
C1	3875(7)	3264(5)	8458(5)	55(3)
C21	3271(5)	914(4)	7224(3)	36(2)
Si22	4699(1)	1120(1)	6776(1)	33(1)
C221	4576(6)	1746(5)	5771(4)	44(2)
C222	5082(8)	23(5)	6352(5)	55(3)
C23	6064(5)	1871(4)	7685(3)	35(2)
Si24	6231(1)	1480(1)	8810(1)	37(1)
C241	6879(7)	457(5)	8802(5)	57(3)
C242	7385(8)	2487(6)	9657(5)	67(3)
C25	4683(6)	1118(4)	9143(4)	42(2)
Si26	3295(1)	364(1)	8254(1)	42(1)
C261	3398(8)	-885(5)	8142(5)	67(3)
C262	1817(7)	257(8)	8674(6)	82(4)
C31	1522(5)	2371(4)	6449(4)	38(2)
Si32	1743(1)	3591(1)	6199(1)	43(1)
C321	1537(7)	4374(5)	7166(6)	66(3)
C322	3344(7)	4216(6)	6012(6)	67(3)
C33	566(7)	3622(5)	5170(5)	60(3)
Si34	-973(2)	2652(1)	4959(1)	48(1)
C341	-2272(7)	3057(6)	4356(6)	69(3)
C342	-870(9)	1622(6)	4220(6)	76(4)
C35	-1283(6)	2293(5)	6047(5)	58(3)
Si36	-40(1)	1838(1)	6692(1)	48(1)
C361	-587(7)	508(5)	6388(7)	76(4)
C362	-16(8)	2129(7)	7915(5)	76(4)
Li	2611(9)	3587(7)	2011(6)	52(4)
N41	2600(4)	4996(3)	2616(3)	45(2)
C411	3296(7)	5783(5)	3339(6)	66(3)
C42	2582(6)	5304(4)	1735(5)	54(3)
N43	2002(5)	4446(3)	1067(3)	51(2)
C431	2104(10)	4637(7)	155(6)	84(4)
C44	709(6)	4025(5)	1145(5)	58(3)
N45	728(4)	3749(3)	2031(3)	52(2)
C451	-531(8)	3227(7)	2132(7)	85(4)
C46	1303(6)	4584(5)	2711(5)	53(3)
N51	2095(5)	2150(3)	1326(3)	59(2)
C511	1023(10)	1484(6)	662(7)	96(4)
C52	2203(9)	1816(5)	2183(5)	75(4)
N53	3123(7)	2586(5)	2820(3)	76(3)
C531	3253(19)	2350(11)	3738(7)	149(10)
C54	4338(10)	2815(7)	2553(6)	87(4)
N55	4179(5)	3133(4)	1673(4)	61(2)
C551	5356(10)	3459(9)	1339(8)	109(6)
C56	3271(7)	2349(5)	1027(5)	61(3)

Mit dem sterisch noch anspruchsvolleren Bis-(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl)zink reagiert Lithium-bis(trimethylsilyl)amid nicht mehr.

Im Massenspektrum von Verbindung **1c** beobachtet man neben dem homoleptischen Bis(trimethylsilylmethyl)zink auch das heteroleptische Bis(trimethylsilyl)-

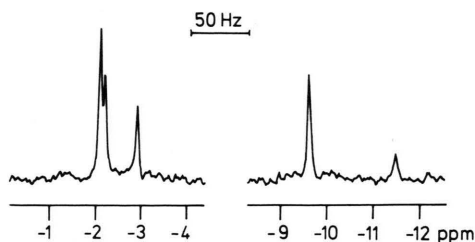


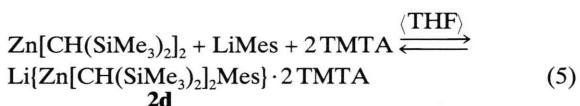
Abb. 1. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink in THF ($[\text{D}_8]\text{THF}$; 30 °C; 39,761 MHz). Man erkennt neben den Edukten Lithium-bis(trimethylsilyl)amid [δ –11,47 ppm] und Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink [δ –2,22 ppm] auch Lithium-bis(trimethylsilyl)methanid [δ –9,62 ppm] und das heteroleptische Bis(trimethylsilyl)amino-[bis(trimethylsilyl)methyl]-zink **4** [δ –2,94 (NSi_2) und –2,13 ppm (CHSi_2)]; siehe Text.

amino-trimethylsilylmethylzink, so daß der Zerfall eines Zinkats entsprechend Gl. (4) auch für dieses Derivat nachgewiesen ist. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung von Lithium-methyl[bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinkat · 2 TMTA **2a** lassen sich die Verbindungen $\text{Me-Zn-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Zn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ detektieren.

Die Additionsreaktion von Mesityllithium an das sterisch anspruchsvollere Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink führt in THF zur Einstellung eines Gleichgewichts, bei dem die Edukte und das Lithium-mesityl[bis[bis(tri-

methylsilyl)methyl]zinkat · 2 TMTA **2d** bei Zimmer-temperatur entsprechend Gl. (5) im Verhältnis 1:3 vorliegen.

NMR-Daten von Lithium-mesityl-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinkat · 2 TMTA **2d** ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 30 °C): $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ 5,61 [$^1J(\text{Si-C}) = 47,3$ Hz; SiMe_3]; 6,51 [$^1J(\text{Si-C}) = 47,4$ Hz; ZnCHSi_2]; 170,39 [*ipso*-C]; 144,12 [*ortho*-C]; 124,71 [*meta*-C]; 131,36 [*para*-C]; 28,28 [*ortho*-Me]; 21,53 ppm [*para*-Me]. – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: δ –3,58 ppm.



NMR-Spektroskopie

Die anionische Ladung auf dem Triorganylzinkat-Anion führt zu einer starken Hochfeldverschiebung der Signale der α -CH-Protonen der Trimethylsilyl-substituierten Methylgruppen im Vergleich zu den entsprechenden Diorganylzink-Verbindungen (Tab. IV). Ausnahmen sind hier die bereits durch ihre gute Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen aufgefallenen Zinkate, die den Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten enthalten. Auch die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der α -Kohlenstoffatome der Me_3SiCH_2 -, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ - und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{CH}$ -Liganden sind im Vergleich

Tab. IV. Ausgewählte NMR-Daten der heteroleptischen Triorganylzinkate mit dem $\text{RZn}(\text{CH}_x\text{Si}_{3-x})$ -Fragment. Zum Vergleich sind die entsprechenden NMR-Parameter vom Dialkylzink angegeben^a.

	x	$\text{CH}_x\text{Si}_{3-x}$ $\delta(\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$^1J(\text{Si-C})$	$^1J(\text{C-H})$	$\delta(\text{Si})$	R $\delta(\alpha\text{-C})$	Lit.
ZnMe_2	3	–0,26	–4,7	–	121,6	–	–	[9]
$\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	2	–0,64	3,2	47,2	115,4	–0,3	–	[6, 7, 10]
$\text{Zn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	1	–0,60	14,0	41,9	102,8	–2,5	–	[7]
$\text{Zn}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$	0	–	18,5	32,1	–	–5,0	–	[7]
$\text{Zn}[\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2]_2$	1	–0,63	13,1	40,1	105,2	–1,7	–	[8]
$\{\text{Zn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3\}^-$ ^b	1	–1,06	7,2	45,9	97,4	–3,5	7,2	[4]
$\{\text{MeZn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}^-$	1a	2	–1,18	2,6	52,6	111,0	–1,3	–4,3
$\{\text{MeZn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}^-$	2a	1	–1,13	8,3	47,7	104,8	–5,4	–2,7
$\{\text{MeZn}[\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2]_2\}^-$	3a	1	–1,08	8,3	45,9	108,0	–3,7	–2,3
$\{\text{PhZn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}^-$ ^c	2	–0,94	3,1	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	[3]
$\{\text{PhZn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}^-$	1b	2	–0,98	–0,26	50	111,3	–0,7	172,4
$\{\text{PhZn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}^-$	2b	1	–0,98	7,5	48,5	102,9	–4,6	173,2
$\{\text{PhZn}[\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2]_2\}^-$	3b	1	–0,96	7,7	45,1	106,0	–3,2	174,5
$\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_2\}^-$	1c	2	–0,80	0,6	49,3	108,6	1,0	–6,9 ^e
$\{\text{MesZn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}^-$ ^d	2d	1	–1,13	6,5	47,4	102,0	–3,6	170,4

^a Chemische Verschiebungen (ppm), Kopplungskonstanten (Hz); ^b Kation $[\text{Li} \cdot \text{TMTA} \cdot \text{THF}]^+$; ^c Kation K^+ ; keine Angabe k. A.; ^d Zinkat liegt im Gleichgewicht mit Mesityllithium und Dialkylzink vor; ^e $\delta(^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\})$ -Wert des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Substituenten.

schen den zwei großen Alkylgruppen auftritt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem VSEPR-Modell, da diese Methylgruppe eine wesentlich kürzere Zn–C-Bindung von 202 pm aufweist. Die Zn–C-Abstände zu den silylsubstituierten Methylresten betragen 206 bzw. 208 pm (Tab. V) und sind durch die höhere Koordinationszahl am Zinkatom einerseits und die elektrostatische Abstoßung der drei anionischen Alkyl-Substituenten untereinander andererseits stark aufgeweitet (Dimethylzink: Zn–C 193 pm [15], Bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-*cyclo*-hexyl)zink: Zn–C 194 pm [8]). Der Trisila-*cyclo*-hexyl-Ligand dieses Anions mit $n = 2$ liegt mit der Torsionswinkelabfolge von +50, –44, +44, –49, +56 und –56° in der Sessel-Konformation vor, der andere Ligand hingegen tritt mit einer Diederwinkelabfolge von –29, +59, –29, –32, +61 und –29° in der Twist-Konformation auf. Das Muster der Torsionswinkelabfolge in sechsgliedrigen Ringen erlaubt eine eindeutige Zuordnung zu den Konformeren [16]: Sessel: –60, +60, –60, +60, –60 und +60°; Wanne: –60, 0, +60, –60, 0 und +60°; Twist: –33,2, +70,7, –33,2, –33,2, +70,7 und –33,2°.

Während die meisten Moleküle mit einem *cyclo*-Si₃C₃-Fragment in der Sessel-Konformation vorliegen [17], wurde die Twist-Form jedoch beispielsweise im 1,1,3,5,5,7,7-Heptamethyl-1,3,5,7-tetrasila-[2,2,2]-barrelan [18] oder 1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-1,3,5-trisila-*cyclo*-hexan [19] nachgewiesen.

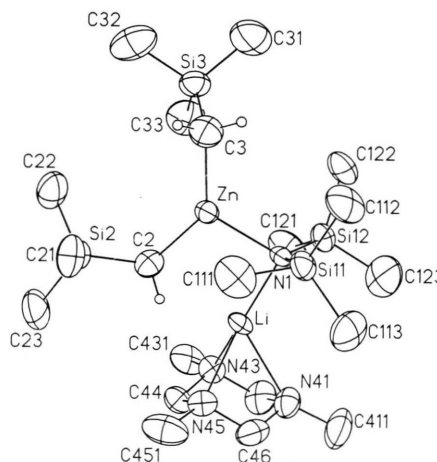
Während die Anhäufung von anionischer Ladung auf den Trisila-*cyclo*-hexyl-Liganden durch elektrostatische Abstoßung zu einer Zn–C-Bindungsaufweitung führt, beobachtet man andererseits eine Bindungsverkürzung der Abstände zwischen dem α -Kohlenstoffatom C(n1) und den Siliciumatomen Si(n2) bzw. Si(n6). Sowohl dieser Befund als auch die im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtete Hochfeldverschiebung deutet auf eine partielle Übertragung der Ladung auf die benachbarten Siliciumatome hin.

Molekülstruktur von **1c**

Während Verbindung **3a** im Festkörper in Form getrennter Ionen vorliegt, zeigt Abb. 4 das Strukturmodell des molekular auftretenden Lithium-bis(trimethylsilyl)amino-[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkats·TMTA **1c** sowie das Nummerierungsschema. Die Liganden am Zinkatom werden durch die erste Laufzahl n ($n = 1$ Bis(trimethyl-

silyl)amino, $n = 2$ und 3 Trimethylsilylmethyl) unterschieden, während die weiteren Ziffern einer Zählung innerhalb des Substituenten dienen.

Mit einer Winkelsumme von 359,9° ist das Zinkatom trigonal planar koordiniert. Die Zn–C-Bindungslängen liegen mit Werten von 203 pm im unteren Bereich der für Triorganylzinkate beobachteten Abstände. Aufgrund der zwei Metallatome verbrückenden Position der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe beobachtet man einerseits lange Zn–N-Bindungen im Vergleich zum monomeren Bis[bis(trimethylsilyl)amino]zink (182 pm [20], Elektronenbeugung an der Gasphase), Bis(*tert*-butyl-trimethylsilylamino)zink (182 pm [21], Festkörper) und Bis[bis(methyl-diphenylsilyl)amino]zink (185 pm [22], Festkörper) und andererseits große Li–N-Abstände, verglichen mit trimerem (200 pm [23], Festkörper) oder dimerem Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (199 pm [24], Elektronenbeugung an der Gasphase). Selbst in Komplexen des Typs $\text{XZn}[\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2](\mu\text{-X})\text{ZnX}$ mit dem Rest X als C₅H₅ [25] oder 2,4,6-(H₉C₄)₃C₆H₂–S [26] mit einem verbrückend auftretenden Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten beobachtet man mit Zn–N-Abständen um 201 pm deutlich kleinere Werte. Die Aufweitung der



a) Bindungslängen

Anion:	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3
Zn–C(n) 1	201,7(6)	208,3(6)	206,3(6)
C(n) 1–Si(n) 2	–	183,1(6)	183,9(6)
Si(n) 2–C(n) 21	–	187,2(6)	188,3(9)
Si(n) 2–C(n) 22	–	189,0(8)	187,6(8)
Si(n) 2–C(n) 3	–	188,0(5)	189,2(8)
C(n) 3–Si(n) 4	–	186,1(6)	186,9(6)
Si(n) 4–C(n) 41	–	186,9(9)	188,3(9)
Si(n) 4–C(n) 42	–	188,0(7)	185,7(10)
Si(n) 4–C(n) 5	–	186,5(7)	185,3(8)
C(n) 5–Si(n) 6	–	187,9(5)	190,3(8)
Si(n) 6–C(n) 61	–	188,4(8)	187,2(7)
Si(n) 6–C(n) 62	–	187,6(9)	187,3(8)
Si(n) 6–C(n) 1	–	183,8(6)	184,4(6)
Kation:	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 5	
Li–N(n) 1	220,9(11)	214,9(10)	
Li–N(n) 3	216,6(12)	215,9(13)	
Li–N(n) 5	223,3(13)	220,6(13)	
N(n) 1–C(n) 11	145,9(8)	147,4(9)	
N(n) 1–C(n) 2	145,9(9)	144,0(10)	
C(n) 2–N(n) 3	145,9(7)	144,5(9)	
N(n) 3–C(n) 31	146,5(11)	147,0(14)	
N(n) 3–C(n) 4	145,4(8)	146,6(14)	
C(n) 4–N(n) 5	144,9(9)	146,6(11)	
N(n) 5–C(n) 51	146,1(10)	148,4(13)	
N(n) 5–C(n) 6	144,5(7)	145,7(7)	
C(n) 6–N(n) 1	146,8(8)	145,0(10)	

b) Bindungswinkel

Anion:	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3			
C 11–Zn–C(n) 1	124,0(3)	121,3(3)			
C 21–Zn–C(n) 1		114,7(2)			
Zn–C(n) 1–Si(n) 2	107,6(2)	115,4(2)			
Zn–C(n) 1–Si(n) 6	111,0(3)	111,4(3)			
Si(n) 6–C(n) 1–Si(n) 2	115,4(3)	111,6(3)			
Kation:	<i>m</i> = 43	<i>m</i> = 45	<i>m</i> = 51	<i>m</i> = 53	<i>m</i> = 55
N 41–Li–N(m)	64,7(3)	63,7(4)	164,8(6)	122,0(5)	129,9(4)
N 43–Li–N(m)	–	64,5(4)	108,1(4)	173,0(5)	111,9(5)
N 45–Li–N(m)	–	–	101,2(4)	115,8(5)	164,5(4)
N 51–Li–N(m)	–	–	–	65,0(4)	65,8(4)
N 53–Li–N(m)	–	–	–	–	64,8(4)

c) Torsionswinkel^a

	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3
C(n) 1–Si(n) 2–C(n) 3–Si(n) 4	50,2(4)	29,1(5)
Si(n) 2–C(n) 3–Si(n) 4–C(n) 5	–44,4(4)	28,8(6)
C(n) 3–Si(n) 4–C(n) 5–Si(n) 6	43,5(4)	–59,4(5)
Si(n) 4–C(n) 5–Si(n) 6–C(n) 1	–49,2(5)	28,7(4)
C(n) 5–Si(n) 6–C(n) 1–Si(n) 2	56,2(4)	31,5(4)
Si(n) 6–C(n) 1–Si(n) 2–C(n) 3	–56,2(3)	–61,4(4)

Tab. V. Bindungslängen (pm) und ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°) im Lithium-methyl-[bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclohexyl)]zinkat · 2 TMTA **3a**.

^a Das Vorzeichen des Torsionswinkels $\vartheta(A-B-C-D)$ ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird.

Li–N-Bindung hingegen läßt sich auf die höhere Koordinationszahl des Lithiumatoms zurückführen; bei zweifacher Koordination beobachtet man Li–N-Abstände von 200 pm [23, 24], bei dreifacher von 203 bis 206 pm [27, 28] und bei der hier beschriebenen vierfachen von sogar 208 pm. Am Stickstoffatom beobachtet man M–N1–Si(1m)-Tetraederwinkel, während der Zn–N1–Li-Winkel auf 90° verengt und der Si11–N1–Si12-Bindungswinkel auf 124° aufgeweitet ist. Dieser große Wert resultiert vor allem aus der sterischen Abstoßung der beiden Me₃Si-Reste, da der Si...Si-Kontakt von 302 pm bei einer N1–Si(1m)-Bindungslänge von 171 pm diesen aufgeweiteten Winkel erzwingt.

Die Zn–C(n)–Si(n)-Bindungswinkel weisen mit Werten von 120° starke Winkelaufweitungen auf, die die sterische Inter-Liganden-Abstoßung widerspiegeln.

Das Lithiumatom ist verzerrt tetraedisch von vier Stickstoffatomen umgeben, weist aber noch einen weiteren, lockeren Kontakt zum carbanionischen Kohlenstoffatom C2 von 274 pm auf, der zu einer N1–Zn–C2-Winkelverkleinerung auf 108° führt. Mit einem Li–N1–Zn–C2-Torsionswinkel von 2,9° liegt dieses Fragment nahezu planar vor. Die Li–N(4m)-Abstände von 220 bis 239 pm sind deutlich größer als im Li(TMTA)₂-Kation der Verbindung **3a** mit Werten von 215 bis 224 pm. Sowohl diese langen Bindungen als auch die große Streuung der Bindungslängen werden durch den sterischen Anspruch der Trimethylsilyl-Gruppen verursacht.

Schlußbemerkung

Bei der Zinkatbildung durch Addition eines Lithium-organids an ein silylsubstituiertes Dialkylzink treten je nach sterischem Anspruch der Liganden ein vollständiger Umsatz zum Organyldialkylzinkat, ein Gleichgewicht zwischen Lithiumorganid/Diorganylzink und Zinkat oder aber keine Reaktion auf. Nach früheren Untersuchungen [4], nach denen auch der Basenstärke des Lösungsmittels und der an das Lithiumatom koordinierten Liganden eine ähnliche Bedeutung zukommt, beschränkten wir uns hier auf die Zugabe der dreizähligen Chelatbase 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan. Diese Zinkate liegen in Form getrennter Ionen vor und sind in Kohlenwasserstoffen schwerlöslich. Eine Ausnahme bildet hier das Lithium-bis(trimethylsilyl)amino[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat·TMTA, in dem der Bis(trimethylsilyl)amino-Substituent die Metallatome Lithium und Zink verbrückt. Auch beim Anbieten weiterer Base bildet sich nicht der Bis(TMTA)-Komplex. Neben dem schon vor 25 Jahren charakterisierten Dilithiumtetramethylzinkat [29] liegt hier ein weiteres Zinkat vor, in dem die Lithiumatome an das Zinkatanion koordinieren, wie es im allgemeinen bei den homologen Alkalimetallen beobachtet wird [2, 3, 30].

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

a) Bindungslängen

	<i>m</i> = 1	<i>m</i> = 2		<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3
Zn–N1	213,1(9)		Zn–C(n)	203,0(13)	202,5(14)
N1–Si1(m)	171,0(10)	171,4(9)	C(n)–Si(n)	180,7(13)	184,2(15)
Si1(m)–C1(m)1	189,3(15)	185,9(18)	Si(n)–C(n)1	185,9(16)	184,5(17)
Si1(m)–C1(m)2	185,9(16)	185,4(14)	Si(n)–C(n)2	187,6(16)	185,4(18)
Si1(m)–C1(m)3	185,5(14)	185,6(19)	Si(n)–C(n)3	187,8(17)	184,5(18)
N1–Li	208,3(23)		N41–Li	238,7(26)	
N43–Li	220,5(25)		N45–Li	223,0(25)	

b) Bindungswinkel

Li–N1–Zn	89,5(7)	N1–Zn–C2	107,6(4)
Li–N1–Si11	110,6(8)	N1–Zn–C3	119,1(5)
Li–N1–Si12	106,3(8)	C2–Zn–C3	133,2(5)
Zn–N1–Si11	109,3(5)	Zn–C2–Si2	119,7(7)
Zn–N1–Si12	111,8(5)	Zn–C3–Si3	119,5(7)

Tab. VI. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) im Lithium-bis(trimethylsilyl)-amino-[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat·TMTA **1c**.

- [1] a) J. A. Wanklyn, *Proc. R. Soc. London* **1858**, 341;
b) J. A. Wanklyn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 67.
- [2] P. v. R. Schleyer, C. Schade, *Adv. Organomet. Chem.* **27**, 169 (1987).
- [3] A. P. Purdy, C. F. George, *Organometallics* **11**, 1955 (1992).
- [4] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 675 (1993).
- [5] a) T. Hahn (Herausg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2. Aufl., D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht (NL) (1984);
b) SHELXTL Plus, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, USA (1989);
c) D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, 321 (1968);
d) R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
- [6] a) S. Moorhouse, G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **52**, C5 (1973);
b) S. Moorhouse, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2187.
- [7] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Poll, *J. Organomet. Chem.* **421**, 175 (1991).
- [8] M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* **443**, 25 (1993).
- [9] a) F. J. Weigert, M. Winokur, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1566 (1968);
b) C. R. McCoy, A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 1219 (1963).
- [10] D. M. Heinekey, S. R. Stobart, *Inorg. Chem.* **17**, 1463 (1978).
- [11] M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **618**, 131 (1992).
- [12] P. W. J. de Graaf, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **127**, 391 (1977).
- [13] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, S. 284, G. Thieme, Stuttgart (1984).
- [14] A. J. Jones, D. M. Grant, J. G. Russel, G. Frenkel, *J. Phys. Chem.* **73**, 1624 (1969).
- [15] A. Almenningen, T. U. Helgaker, A. Haaland, S. Samdal, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **36**, 159 (1982).
- [16] W. Höhle, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464**, 139 (1980).
- [17] a) G. Fritz, E. Matern, *Carbosilanes: Syntheses and Reactions*, Springer Verlag, Berlin (1986);
b) E. Lukevics, O. Pudova, R. Sturkovich, *Molecular Structure of Organosilicon Compounds*, Ellis Horwood Limited, Chichester (1989).
- [18] A. Lipka, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419**, 20 (1976).
- [19] K. Peters, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502**, 55 (1983).
- [20] A. Haaland, K. Hedberg, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **23**, 1972 (1984).
- [21] W. S. Rees, D. M. Green, W. Hesse, *Polyhedron* **11**, 1697 (1992).
- [22] P. P. Power, K. Ruhlandt-Senge, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **30**, 5013 (1991).
- [23] a) D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem.* **81**, 398 (1969);
b) R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* **157**, 229 (1978).
- [24] a) T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 822;
b) T. Fjeldberg, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Mol. Struct.* **125**, 265 (1984).
- [25] P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, *Organometallics* **3**, 1187 (1984).
- [26] H. Grützmacher, M. Steiner, H. Pritzkow, L. Zsolnai, G. Huttner, A. Sebald, *Chem. Ber.* **125**, 2199 (1992).
- [27] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **39**, 1337 (1986).
- [28] L. M. Engelhardt, A. S. May, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1671.
- [29] E. Weiss, R. Wolfrum, *Chem. Ber.* **101**, 35 (1968).
- [30] E. Weiss, H. Plass, *J. Organomet. Chem.* **14**, 21 (1968).