

# 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

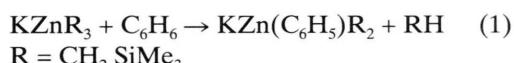
Lithium Zincate, Heteroleptic Triorganylzincate, Zincate, X-Ray, NMR Spectra

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;  $\alpha = 95,33(2)$ ;  $\beta = 100,13(2)$ ;  $\gamma = 106,91(2)$ °;  $Z = 2$ ). 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 Zn–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 Zn–N and Li–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  $\text{M}\text{ZnEt}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) 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  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -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  $^{29}\text{Si}$ -Kern eine zusätzliche NMR-Meßsonde.

Abkürzungen: Me, Methyl; Et, Ethyl; Mes, 2,4,6-Tri-methylphenyl (Mesityl); TMEDA, 1,2-Bis(dimethylamino)ethan; TMTA, 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan; 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 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, Probentemperatur 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-Tri-methyl-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<sub>8</sub>]THF): <sup>1</sup>H: δ -1,18 [ZnCH<sub>3</sub>], -1,18 [ZnCH<sub>2</sub>], -0,16 [SiMe<sub>3</sub>], 2,18 und 3,07 [TMTA]. -<sup>13</sup>C: δ -4,30 [ZnCH<sub>3</sub>]; <sup>1</sup>J(C-H) = 113,8 Hz, 2,59 [ZnCH<sub>2</sub>]; <sup>1</sup>J(Si-C) = 52,6 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 111,0 Hz], 4,55 [SiMe<sub>3</sub>; <sup>1</sup>J(Si-C) = 46,0 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 116,2 Hz], 78,18 und 40,43 [TMTA]. -<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}: δ -1,29 [SiMe<sub>3</sub>].

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<sub>2</sub>N<sub>6</sub>C<sub>21</sub>H<sub>55</sub>; 520,21 g·mol<sup>-1</sup>): 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<sub>8</sub>]THF): <sup>1</sup>H: δ -0,98 [ZnCH<sub>2</sub>], -0,10 [SiMe<sub>3</sub>], 7,71 [*ortho*-H], 6,92 [*meta*-H], 6,80 [*para*-H], 2,19 und 3,09 [TMTA]. -<sup>13</sup>C: δ -0,26 [ZnCH<sub>2</sub>; <sup>1</sup>J(C-H) = 111,3 Hz], 4,41 [SiMe<sub>3</sub>; <sup>1</sup>J(Si-C) = 46,3 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 116,3 Hz], 172,40 [*ipso*-C], 140,50 [*ortho*-C; <sup>1</sup>J(C-H) = 153,3 Hz], 125,60 [*meta*-C; <sup>1</sup>J(C-H) = 150,1 Hz], 123,40 [*para*-C; <sup>1</sup>J(C-H) = 154,3 Hz], 40,42 und 78,16 [TMTA]. -<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}: δ -0,73 [SiMe<sub>3</sub>].

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<sub>2</sub>N<sub>6</sub>C<sub>26</sub>H<sub>59</sub>; 584,30 g·mol<sup>-1</sup>): 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<sub>6</sub>]Benzol): <sup>1</sup>H: δ -0,80 [ZnCH<sub>2</sub>], 0,24 [CSiMe<sub>3</sub>], 0,39 [NSiMe<sub>3</sub>], 1,69 und 3,14 [TMTA]. -<sup>13</sup>C: δ 0,62 [ZnCH<sub>2</sub>]; <sup>1</sup>J(Si-C) = 49,3 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 108,6 Hz, 4,31 [CSiMe<sub>3</sub>; <sup>1</sup>J(Si-C) = 48,3 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 117,0 Hz], 5,59 [NSiMe<sub>3</sub>; <sup>1</sup>J(Si-C) = 53,0 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 116,6 Hz], 38,61 und 77,26 [TMTA]. -<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}: δ 0,99 [CSiMe<sub>3</sub>], -6,86 [NSiMe<sub>3</sub>].

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<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>ZnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>); 296 (3,84%; ZnNCH<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Me<sub>8</sub><sup>+</sup>); 238 (4,93%; [Zn(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>); 226 (27,94%; ZnC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>5</sub><sup>+</sup>); 161 (4,59%; HNSi<sub>2</sub>Me<sub>6</sub><sup>+</sup>); 146 (87,24%; HNSi<sub>2</sub>Me<sub>5</sub><sup>+</sup>); 129 (100%; TMTA<sup>+</sup>).

Elementaranalyse (ber. für  $ZnLiSi_4N_4C_{20}H_{55}$ ; 536,36 g · mol<sup>-1</sup>): 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 Methylolithium-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 ([D<sub>8</sub>]THF): <sup>1</sup>H: δ -0,96 [ZnCH<sub>3</sub>], -1,13 [ZnCH], -0,06 [SiMe<sub>3</sub>], 2,19 und 3,09 [TMTA]. -<sup>13</sup>C: δ -2,72 [ZnCH<sub>3</sub>; <sup>1</sup>J(C-H) = 113,7 Hz], 8,28 [ZnCH; <sup>1</sup>J(Si-C) = 47,7 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 104,8 Hz], 5,39 [SiMe<sub>3</sub>; <sup>1</sup>J(Si-C) = 47,5 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 116,6 Hz], 40,42 und 78,17 [TMTA]. -<sup>29</sup>Si[<sup>1</sup>H]: δ -5,38 [SiMe<sub>3</sub>].

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(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sup>+</sup>); 367 (74,59%; ZnC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Me<sub>11</sub><sup>+</sup>); 273 (100%); 238 (3,70%; [MeZnCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>); 223 (21,70%; [ZnCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

Elementaranalyse (ber. für  $ZnLiSi_4N_6C_{27}H_{71}$ ; 664,58 g · mol<sup>-1</sup>): 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 ([D<sub>8</sub>]THF): <sup>1</sup>H: δ -0,98 [ZnCH], -0,07 [SiMe<sub>3</sub>], 7,64 [*ortho*-H], 6,87 [*meta*-H], 6,75 [*para*-H], 2,12 und 3,01 [TMTA]. -<sup>7</sup>Li[<sup>1</sup>H]: δ -3,32. -<sup>13</sup>C: δ 7,52 [ZnCH; <sup>1</sup>J(Si-C) = 48,5 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 102,9 Hz], 5,62 [SiMe<sub>3</sub>; <sup>1</sup>J(Si-C) = 47,3 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 116,6 Hz], 173,2 [*ipso*-C], 139,70 [*ortho*-C; <sup>1</sup>J(C-H) = 152,7 Hz], 125,50 [*meta*-C; <sup>1</sup>J(C-H) = 150 Hz], 122,70 [*para*-C; <sup>1</sup>J(C-H) = 154,3 Hz], 40,45 und 78,21 [TMTA]. -<sup>29</sup>Si[<sup>1</sup>H]: δ -4,60 [SiMe<sub>3</sub>].

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  $ZnLiSi_4N_6C_{32}H_{73}$ ; 726,65 g · mol<sup>-1</sup>): 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 Methylolithium-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 ([D<sub>8</sub>]THF): <sup>1</sup>H: δ -0,94 [ZnMe], -1,08 [ZnCH], 0,00/0,02 [2,6-SiMe<sub>2</sub>], 0,00 [4-SiMe<sub>2</sub>], -0,09 und -0,51 [3,5-CH<sub>2</sub>; <sup>2</sup>J(H-H) = 13,3 Hz], 2,19 und 3,10 [TMTA]. -<sup>13</sup>C: δ -2,27 [ZnMe; <sup>1</sup>J(C-H) = 113,4 Hz], 8,27 [ZnCH; <sup>1</sup>J(Si-C) = 45,9 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 108,0 Hz], 6,87 und 7,09 [2,6-SiMe<sub>2</sub>; <sup>1</sup>J(Si-C) = 47,5 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 116,3 Hz], 3,61 und 4,23 [4-SiMe<sub>2</sub>; <sup>1</sup>J(Si-C) = 48,4 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) wegen Überlagerung mit anderen Me<sub>3</sub>Si-Gruppen nicht auswertbar], 6,26 [3,5-CH<sub>2</sub>; <sup>1</sup>J(Si-C) = 42,5 Hz; <sup>1</sup>J(C-H) = 109,6 Hz], 40,43 und 78,17 [TMTA]. -<sup>29</sup>Si[<sup>1</sup>H]: 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%; ZnSi<sub>6</sub>C<sub>18</sub>H<sub>46</sub><sup>+</sup>); 479 (25,83%; ZnSi<sub>6</sub>C<sub>17</sub>H<sub>43</sub><sup>+</sup>); 385 (100%; Si<sub>6</sub>C<sub>15</sub>H<sub>37</sub><sup>+</sup>); 201 (28,06%; Si<sub>3</sub>C<sub>8</sub>H<sub>21</sub><sup>+</sup>); 185 (74,19%; Si<sub>3</sub>C<sub>7</sub>H<sub>17</sub><sup>+</sup>).

Elementaranalyse (ber. für  $ZnLiSi_6N_6C_{31}H_{79}$ ; 776,86 g · mol<sup>-1</sup>): 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

(Et<sub>2</sub>O, *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.

<sup>1</sup>NMR ([D<sub>8</sub>]THF): <sup>1</sup>H: δ = 0,96 [ZnCH], –0,04 [2,6-SiMe<sub>2</sub>], –0,01 [4-SiMe<sub>2</sub>], –0,34 und –0,77 [3,5-CH<sub>2</sub>; <sup>2</sup>J(H–H) = 13,2 Hz], 7,59 [*ortho*-H], 7,29 [*meta*-H], 6,87 [*para*-H]. – <sup>7</sup>Li[<sup>1</sup>H]: δ = –3,14. – <sup>13</sup>C: δ 7,65 [ZnCH; <sup>1</sup>J(Si–C) = 45,1 Hz; <sup>1</sup>J(C–H) = 106,0 Hz], 3,53 und 7,28 [2,6-SiMe<sub>2</sub>; <sup>1</sup>J(Si–C) = 47,9 Hz; <sup>1</sup>J(C–H) = 118,8 Hz], 4,29 [4-SiMe<sub>2</sub>; <sup>1</sup>J(Si–C) = 47,3 Hz; <sup>1</sup>J(C–H) = 116,8 Hz], 6,28 [3,5-CH<sub>2</sub>; <sup>1</sup>J(Si–C) = 45,5 Hz; <sup>1</sup>J(C–H) = 116,5 Hz], 174,5 [*ipso*-C], 139,5 [*ortho*-C; <sup>1</sup>J(C–H) = 152,3 Hz], 128,9 [*meta*-C; <sup>1</sup>J(C–H) = 150,6 Hz], 122,6 [*para*-C; <sup>1</sup>J(C–H) = 154,5 Hz], 40,40 und 78,17 [TMTA]. – <sup>29</sup>Si[<sup>1</sup>H]: 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 ZnLiSi<sub>6</sub>N<sub>6</sub>C<sub>36</sub>H<sub>81</sub>; 838,93 g·mol<sup>–1</sup>): 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<sub>α</sub>-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 P<sub>2</sub><sub>1</sub> der Firma Syntex, Cupertino/USA (Mo-K<sub>α</sub>-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-

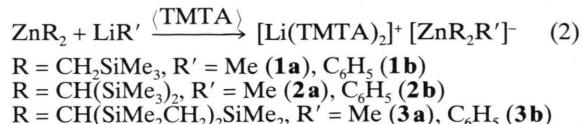
gestellt. Drei im Intervall von 50 Reflexen bzw. zwei im Intervall von 98 Reflexen für die Verbindungen **1c** und **3a** gemessene Orientierungs- und Intensitätskontrollreflexe wiesen keinen signifikanten Intensitätsabfall auf. Es wurden weder Absorptions- noch Extinktionskorrekturen durchgeführt.

Die Lösung der Strukturen gelang mit direkten Methoden, die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des Programmsystems SHELLXTL Plus [5 b], wobei die Funktion  $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$  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<sub>eq</sub> 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-Bindungs-länge von 96 pm mitgeführt.

#### Diskussion der Ergebnisse

##### Synthese

Bei der Darstellung dienen Bis(trimethylsilylmethyl)- [6], Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]- [7] und Bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclohexyl)zink [8] als Edukte. Lithium-organide LiR' (R = Methyl, Phenyl) addieren an diese Verbindungen unter Bildung der Zinkate vom Typ LiZnR<sub>2</sub>R' mit R als Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub> (**1**), (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH (**2**) und Me<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH (**3**) bei Zugabe der dreizähnigen Base 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan (TMTA) entsprechend Gl. (2).



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

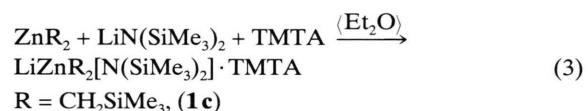
\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57663 angefordert werden.

| Verbindung  | <b>1c</b>  | <b>3a</b>  |
|---|--|--|
| Summenformel  | ZnSi <sub>4</sub> N <sub>4</sub> LiC <sub>20</sub> H <sub>55</sub> | ZnSi <sub>6</sub> N <sub>6</sub> LiC <sub>31</sub> H <sub>79</sub> |
| Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]   | 536,4  | 776,9  |
| Kristallabmessungen [mm]  | 0,1 × 0,15 × 0,2   | 0,2 × 0,3 × 0,3  |
| Raumgruppe [5 a]  | P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 19)            | P 1 (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 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]  | 3490(2)  | 2403(1)  |
| d <sub>ber</sub> [g · cm <sup>-3</sup> ]                                      | 1,021  | 1,073  |
| μ(Mo - K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]                                       | 0,867  | 0,694  |
| Scannodus und -breite   | Wyckoff, 2°  | Wyckoff, 2°  |
| Scangeschwindigkeit [° · min <sup>-1</sup> ]                                  | variabel, 1 bis 29   | variabel, 2 bis 29   |
| Meßbereich [°]  | 2 < 2θ < 45  | 3 < 2θ < 48  |
| Gemessener Bereich des<br>reziproken Raums                                    | 0 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 19,<br>0 ≤ l ≤ 20                              | 0 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16,<br>-17 ≤ l ≤ 17                          |
| Gemessene Reflexe   | 2621   | 7554   |
| Symmetrieunabhängige<br>Reflexe   | 2595   | 7537   |
| Meßwerte N <sub>o</sub> mit F <sub>o</sub> > nσ(F <sub>o</sub> ) <sup>a</sup> | 1549 (n = 5)   | 5131 (n = 4)   |
| Zahl N <sub>p</sub> der verfeinerten<br>Parameter                             | 272  | 722  |
| N <sub>o</sub> /N <sub>p</sub>  | 5,7/1  | 7,1/1  |
| R; R <sub>w</sub> <sup>b</sup>  | 0,0684; 0,0499   | 0,0556; 0,0563   |
| Gütefaktor s <sup>c</sup>   | 1,79   | 1,18   |
| Restelektronendichte<br>[e · 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup> ]              | 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.

<sup>a</sup> Nur diese Meßwerte wurden bei den Verfeinerungen berücksichtigt; <sup>b</sup> R = Σ(|F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|)/Σ|F<sub>o</sub>|; R<sub>w</sub> = Σw<sup>1/2</sup>(|F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|)/Σw<sup>1/2</sup>|F<sub>o</sub>| mit w<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>) + g|F<sub>o</sub>|<sup>2</sup> und g = 0,0001 für Verbindung **1c**, g = 0,0011 für Derivat **3a**; <sup>c</sup> s = [Σw(|F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|)<sup>2</sup>/(N<sub>o</sub> - N<sub>p</sub>)]<sup>1/2</sup>.

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 Lithium-tris[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, dreizähnigen Aminobase auf, wobei das Alkalimetallkation offensichtlich die niedrigere gegenüber der durch zwei TMTA-Liganden gebildeten sechsdimensionalen Koordination bevorzugt.



Die Verbindung **1c** lässt sich auch durch Anbeiten 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 [D<sub>6</sub>]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-

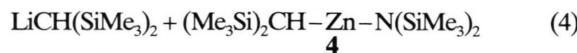
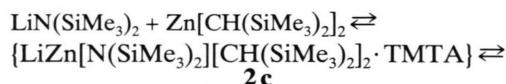
Tab. II. Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) der schweren Atome von Lithium-bis(trimethylsilyl)amino-[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat · TMTA **1c**. Äquivalente isotrope  $U_{eq}$ -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -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)    |
| N 1   | 1469(9)          | 4501(5)          | 7797(5)          | 58(4)    |
| Si 11 | 707(4)           | 4750(3)          | 7038(2)          | 77(2)    |
| C 111 | -272(16)         | 5637(8)          | 7202(7)          | 127(8)   |
| C 112 | -446(16)         | 4043(8)          | 6676(7)          | 134(8)   |
| C 113 | 1846(13)         | 4979(8)          | 6316(7)          | 136(8)   |
| Si 12 | 2281(5)          | 3667(2)          | 7915(3)          | 89(2)    |
| C 121 | 3250(16)         | 3737(7)          | 8732(9)          | 143(9)   |
| C 122 | 1245(16)         | 2820(6)          | 8025(9)          | 134(9)   |
| C 123 | 3411(19)         | 3452(8)          | 7185(9)          | 187(12)  |
| C 2   | 1013(12)         | 5649(7)          | 9168(7)          | 81(6)    |
| Si 2  | -46(5)           | 6319(2)          | 9594(2)          | 79(2)    |
| C 21  | -1217(15)        | 6708(8)          | 8948(8)          | 126(9)   |
| C 22  | -1016(18)        | 5886(9)          | 10320(7)         | 146(9)   |
| C 23  | 868(18)          | 7142(8)          | 9969(9)          | 169(11)  |
| C 3   | -1435(13)        | 4156(8)          | 8786(8)          | 106(7)   |
| Si 3  | -1601(5)         | 3533(3)          | 9549(2)          | 94(2)    |
| C 31  | -1869(22)        | 2543(9)          | 9297(9)          | 188(12)  |
| C 32  | -2970(17)        | 3814(10)         | 10125(9)         | 176(11)  |
| C 33  | -153(18)         | 3543(9)          | 10121(8)         | 149(10)  |
| Li    | 2743(21)         | 5348(12)         | 8118(12)         | 73(9)    |
| N 51  | 4746(14)         | 5565(9)          | 7515(8)          | 90(6)    |
| C 52  | 5403(15)         | 5535(10)         | 8203(10)         | 113(9)   |
| N 53  | 4418(11)         | 5762(7)          | 8729(7)          | 76(5)    |
| C 54  | 4007(14)         | 6540(8)          | 8594(8)          | 81(7)    |
| N 55  | 3348(12)         | 6535(7)          | 7920(8)          | 77(6)    |
| C 56  | 4268(18)         | 6330(11)         | 7392(9)          | 98(9)    |
| C 511 | 5669(16)         | 5306(11)         | 6984(9)          | 179(11)  |
| C 531 | 4936(17)         | 5692(8)          | 9450(7)          | 121(8)   |
| C 551 | 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 (NSi<sub>2</sub>) und – 2,13 ppm (CHSi<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten von Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)methylzink **4** ([D<sub>8</sub>]/THF, 30 °C): δ 6,13 [NSiMe<sub>3</sub>]; 7,36 [CSiMe<sub>3</sub>]; 7,01 ppm [ZnCH].

Abb. 1 zeigt das gleichzeitige Auftreten dieser vier Verbindungen anhand des <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-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)    |
| C 1   | 3875(7)          | 3264(5)          | 8458(5)          | 55(3)    |
| C 21  | 3271(5)          | 914(4)           | 7224(3)          | 36(2)    |
| Si 22 | 4699(1)          | 1120(1)          | 6776(1)          | 33(1)    |
| C 221 | 4576(6)          | 1746(5)          | 5771(4)          | 44(2)    |
| C 222 | 5082(8)          | 23(5)            | 6352(5)          | 55(3)    |
| C 23  | 6064(5)          | 1871(4)          | 7685(3)          | 35(2)    |
| Si 24 | 6231(1)          | 1480(1)          | 8810(1)          | 37(1)    |
| C 241 | 6879(7)          | 457(5)           | 8802(5)          | 57(3)    |
| C 242 | 7385(8)          | 2487(6)          | 9657(5)          | 67(3)    |
| C 25  | 4683(6)          | 1118(4)          | 9143(4)          | 42(2)    |
| Si 26 | 3295(1)          | 364(1)           | 8254(1)          | 42(1)    |
| C 261 | 3398(8)          | -885(5)          | 8142(5)          | 67(3)    |
| C 262 | 1817(7)          | 257(8)           | 8674(6)          | 82(4)    |
| C 31  | 1522(5)          | 2371(4)          | 6449(4)          | 38(2)    |
| Si 32 | 1743(1)          | 3591(1)          | 6199(1)          | 43(1)    |
| C 321 | 1537(7)          | 4374(5)          | 7166(6)          | 66(3)    |
| C 322 | 3344(7)          | 4216(6)          | 6012(6)          | 67(3)    |
| C 33  | 566(7)           | 3622(5)          | 5170(5)          | 60(3)    |
| Si 34 | -973(2)          | 2652(1)          | 4959(1)          | 48(1)    |
| C 341 | -2272(7)         | 3057(6)          | 4356(6)          | 69(3)    |
| C 342 | -870(9)          | 1622(6)          | 4220(6)          | 76(4)    |
| C 35  | -1283(6)         | 2293(5)          | 6047(5)          | 58(3)    |
| Si 36 | -40(1)           | 1838(1)          | 6692(1)          | 48(1)    |
| C 361 | -587(7)          | 508(5)           | 6388(7)          | 76(4)    |
| C 362 | -16(8)           | 2129(7)          | 7915(5)          | 76(4)    |
| Li    | 2611(9)          | 3587(7)          | 2011(6)          | 52(4)    |
| N 41  | 2600(4)          | 4996(3)          | 2616(3)          | 45(2)    |
| C 411 | 3296(7)          | 5783(5)          | 3339(6)          | 66(3)    |
| C 42  | 2582(6)          | 5304(4)          | 1735(5)          | 54(3)    |
| N 43  | 2002(5)          | 4446(3)          | 1067(3)          | 51(2)    |
| C 431 | 2104(10)         | 4637(7)          | 155(6)           | 84(4)    |
| C 44  | 709(6)           | 4025(5)          | 1145(5)          | 58(3)    |
| N 45  | 728(4)           | 3749(3)          | 2031(3)          | 52(2)    |
| C 451 | -531(8)          | 3227(7)          | 2132(7)          | 85(4)    |
| C 46  | 1303(6)          | 4584(5)          | 2711(5)          | 53(3)    |
| N 51  | 2095(5)          | 2150(3)          | 1326(3)          | 59(2)    |
| C 511 | 1023(10)         | 1484(6)          | 662(7)           | 96(4)    |
| C 52  | 2203(9)          | 1816(5)          | 2183(5)          | 75(4)    |
| N 53  | 3123(7)          | 2586(5)          | 2820(3)          | 76(3)    |
| C 531 | 3253(19)         | 2350(11)         | 3738(7)          | 149(10)  |
| C 54  | 4338(10)         | 2815(7)          | 2553(6)          | 87(4)    |
| N 55  | 4179(5)          | 3133(4)          | 1673(4)          | 61(2)    |
| C 551 | 5356(10)         | 3459(9)          | 1339(8)          | 109(6)   |
| C 56  | 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)-

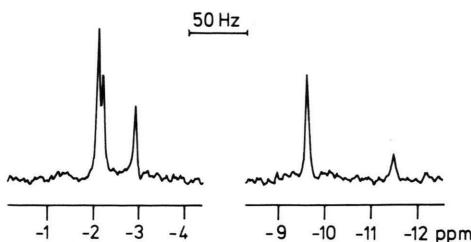


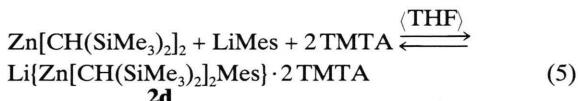
Abb. 1.  $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von Lithium-bis(trimethylsilyl)methylamid mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink in THF ([D<sub>8</sub>]THF; 30 °C; 39,761 MHz). Man erkennt neben den Edukten Lithium-bis(trimethylsilyl)methylamid [ $\delta$  -11,47 ppm] und Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink [ $\delta$  -2,22 ppm] auch Lithium-bis(trimethylsilyl)methanid [ $\delta$  -9,62 ppm] und das heteroleptische Bis(trimethylsilyl)amino-[bis(trimethylsilyl)methyl]zink **4** [ $\delta$  -2,94 (NSi<sub>2</sub>) und -2,13 ppm (CHSi<sub>2</sub>)]; 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 Me-Zn-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Zn[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> detektieren.

Die Additionsreaktion von Mesyllithium an das sterisch anspruchsvollere Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink führt in THF zur Einstellung eines Gleichgewichts, bei dem die Edukte und das Lithium-mesyl{bis[bis(trimethylsilyl)methyl]}zinkat · 2 TMTA **2a**

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

NMR-Daten von Lithium-mesityl-bis[trimethylsilyl)methyl]zinkat · 2 TMTA **2d** ([D<sub>8</sub>]THF, 30 °C):  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ :  $\delta$  5,61 [ $J(\text{Si}-\text{C}) = 47,3$  Hz; SiMe<sub>3</sub>]; 6,51 [ $J(\text{Si}-\text{C}) = 47,4$  Hz; ZnCHSi<sub>2</sub>]; 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]. –  $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ :  $\delta$  -3,58 ppm.



#### NMR-Spektroskopie

Die anionische Ladung auf dem Triorganylzinkat-Anion führt zu einer starken Hochfeldverschiebung der Signale der  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Kohlenstoffatome der Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>-, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH- und Me<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH-Liganden sind im Vergleich

Tab. IV. Ausgewählte NMR-Daten der heteroleptischen Triorganylzinkate mit dem RZn(CH<sub>x</sub>Si<sub>3-x</sub>)-Fragment. Zum Vergleich sind die entsprechenden NMR-Parameter vom Dialkylzink angegeben<sup>a</sup>.

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

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen (ppm), Kopplungskonstanten (Hz); <sup>b</sup> Kation [Li · TMTA · THF]<sup>+</sup>; <sup>c</sup> Kation K<sup>+</sup>; keine Angabe k. A.; <sup>d</sup> Zinkat liegt im Gleichgewicht mit Mesyllithium und Dialkylzink vor; <sup>e</sup>  $\delta(^{29}\text{Si}\{\text{H}\})$ -Wert des (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-Substituenten.

zu den Dialkylzink-Edukten deutlich zu hohem Feld verschoben. Gleichzeitig beobachtet man eine deutliche Zunahme der  $^1J(\text{Si}-\text{C})$ -Kopplungskonstanten. Auch die  $^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR-Verschiebungen sind gegenüber dem homoleptischen Dialkylzink zu hohem Feld verschoben, eine Ausnahme stellt abermals das Lithium-bis(trimethylsilyl)amino[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat · TMTA **1c** dar.

Das durch zwei TMTA-Liganden komplexierte Lithium-Kation weist eine chemische  $^7\text{Li}[^1\text{H}]$ -Verschiebung um  $-3$  ppm in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösungen auf. Mit einem  $\delta(^{29}\text{Si}[^1\text{H}])$ -Wert von  $-6,9$  ppm für den Bis(trimethylsilyl)amino-Rest in dem Derivat **1c** liegt man im schmalen Bereich der chemischen Verschiebungen der homoleptischen Tris[bis(trimethylsilyl)amino]zinkate von Lithium und Calcium [11].

Die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenyl- und 2,4,6-Trimethylphenyl-Substituenten der Zinkate deuten mit ihren chemischen Verschiebungen zwischen 170 und 175 ppm auf die Übernahme negativer Ladung hin. Im Diphenylzink beobachtet man  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des *ipso*-Kohlenstoffatoms von 148,6 ppm [12], während man ähnliche Tieffeldverschiebungen im Phenyllithium (186,6 [13], 171,7 ppm [14]) oder Phenylmagnesiumbromid (164,3 ppm [14]) registriert.

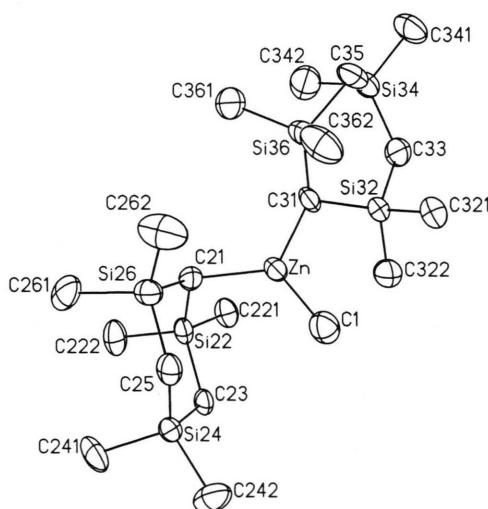


Abb. 2. Strukturmodell vom Methyl[bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl)]zinkat-Anion von Verbindung **3a**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Es wurden nur die Wasserstoffatome an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen mit einer willkürlichen Größe eingezeichnet.

Da Bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclohexyl)zink nicht mit Lithium-bis(trimethylsilyl)-amid reagiert, interessierten wir uns für die sterischen Verhältnisse im Lithium-methyl-bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclohexyl)zinkat · 2 TMTA (**3a**).

### Molekülstruktur von **3a**

Abb. 2 zeigt das Strukturmodell des Methyl-bis(2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclohexyl)zinkat-Anions sowie sein Numerierungs-schema. Die erste Laufzahl  $n$  gibt die Zugehörigkeit der Atome zu den jeweiligen Resten Methyl ( $n = 1$ ) oder 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-2,4,6-trisila-cyclo-hexyl ( $n = 2$  oder 3) an. In Abb. 3 ist das Kation  $\text{Li}(\text{TMTA})_2^+$  sowie sein Numerierungs-schema dargestellt. Die beiden Triazinan-Liganden werden durch die ersten Ziffern  $n = 4$  und 5 unter-schieden. Das Lithiumatom befindet sich in trigonal antiprismatischer Umgebung von sechs Stick-stoffatomen; die Flächennormalen der aus den Atomen N(4m) bzw. N(5m) berechneten Ebenen schließen einen Winkel von  $14,0^\circ$  ein. Diese Ver-kippung der TMTA-Liganden ist auf einen gering-fügig zu engen Biß (N ··· N 234,5 pm) zurückzu-führen.

Das Zinkatom ist trigonal planar koordiniert, wobei allerdings der kleinste Bindungswinkel zwi-

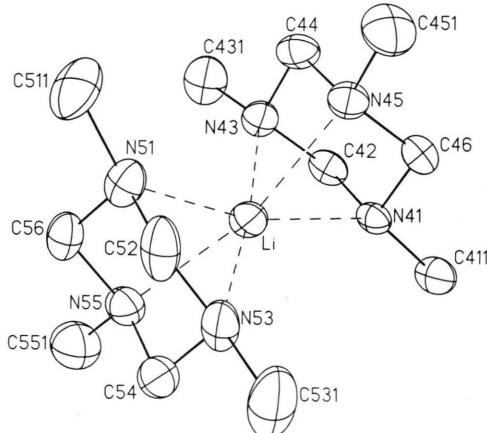


Abb. 3. Strukturmodell des  $\text{Li}(\text{TMTA})_2^+$ -Kations von Verbindung **3a**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde der Über-sichtlichkeit wegen verzichtet.

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-Si<sub>3</sub>C<sub>3</sub>*-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  $\alpha$ -Kohlenstoffatom C(n1) und den Siliciumatomen Si(n2) bzw. Si(n6). Sowohl dieser Befund als auch die im <sup>29</sup>Si-[<sup>1</sup>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 Numerierungsschema. 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-trimethylsilylarnino)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 XZn[μ-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](μ-X)ZnX mit dem Rest X als C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> [25] oder 2,4,6-(H<sub>9</sub>C<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-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

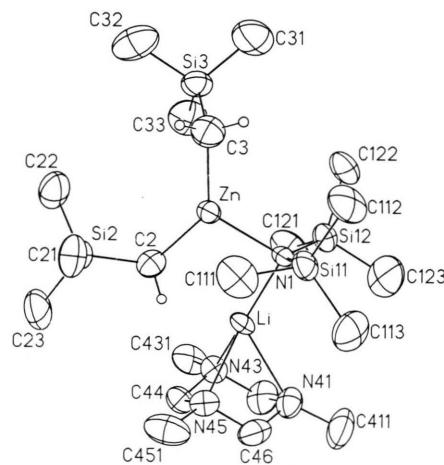


Abb. 4. Strukturmodell von Lithium-bis(trimethylsilyl)amino-[bis(trimethylsilylmethyl)]zinkat·TMTA **1c**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Es werden nur die an die  $\alpha$ -Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome mit willkürlicher Größe wiedergegeben. Die Numerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

## 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: *n* = 4      *n* = 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 |
|------------------------|--------------|--------------|
| C11–Zn–C(n) 1          | 124,0(3)     | 121,3(3)     |
| C21–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<sup>a</sup>

|                               | <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**.

<sup>a</sup> 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–N 1–Si(1 m)-Tetraederwinkel, während der Zn–N 1–Li-Winkel auf 90° verengt und der Si 11–N 1–Si 12-Bindungswinkel auf 124° aufgeweitet ist. Dieser große Wert resultiert vor allem aus der sterischen Abstoßung der beiden Me<sub>3</sub>Si-Reste, da der Si … Si-Kontakt von 302 pm bei einer N 1–Si(1 m)-Bindungslänge von 171 pm diesen aufgeweiteten Winkel erzwingt.

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

Das Lithiumatom ist verzerrt tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben, weist aber noch einen weiteren, lockeren Kontakt zum carbanionischen Kohlenstoffatom C 2 von 274 pm auf, der zu einer N 1–Zn–C 2-Winkelverkleinerung auf 108° führt. Mit einem Li–N 1–Zn–C 2-Torsionswinkel von 2,9° liegt dieses Fragment nahezu planar vor. Die Li–N(4 m)-Abstände von 220 bis 239 pm sind deutlich größer als im Li(TMTA)<sub>2</sub>-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 Organyl-dialkylzinkat, ein Gleichgewicht zwischen Lithium-organid/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 dreizähnigen Chelatbase 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triaziinan. 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 Dilithium-tetramethylzinkat [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–N 1           | 213,1(9)     |              | Zn–C(n)      | 203,0(13)    | 202,5(14)    |
| N 1–Si 1(m)      | 171,0(10)    | 171,4(9)     | C(n)–Si(n)   | 180,7(13)    | 184,2(15)    |
| Si 1(m)–C 1(m) 1 | 189,3(15)    | 185,9(18)    | Si(n)–C(n) 1 | 185,9(16)    | 184,5(17)    |
| Si 1(m)–C 1(m) 2 | 185,9(16)    | 185,4(14)    | Si(n)–C(n) 2 | 187,6(16)    | 185,4(18)    |
| Si 1(m)–C 1(m) 3 | 185,5(14)    | 185,6(19)    | Si(n)–C(n) 3 | 187,8(17)    | 184,5(18)    |
| N 1–Li           | 208,3(23)    |              | N 41–Li      | 238,7(26)    |              |
| N 43–Li          | 220,5(25)    |              | N 45–Li      | 223,0(25)    |              |

#### b) Bindungswinkel

|              |          |             |          |
|--------------|----------|-------------|----------|
| Li–N 1–Zn    | 89,5(7)  | N 1–Zn–C 2  | 107,6(4) |
| Li–N 1–Si 11 | 110,6(8) | N 1–Zn–C 3  | 119,1(5) |
| Li–N 1–Si 12 | 106,3(8) | C 2–Zn–C 3  | 133,2(5) |
| Zn–N 1–Si 11 | 109,3(5) | Zn–C 2–Si 2 | 119,7(7) |
| Zn–N 1–Si 12 | 111,8(5) | Zn–C 3–Si 3 | 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, <sup>13</sup>C-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 Schnerring, 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 Schnerring, Z. Anorg. Allg. Chem. **419**, 20 (1976).
- [19] K. Peters, H.-G. von Schnerring, 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).