

Nur zwei der drei möglichen Donoratome sind an das Metall gebunden. Mit der Röntgenstrukturanalyse von **2** wurde zum ersten Mal nachgewiesen, daß PMDETA in dieser Weise zweizählig an Natrium gebunden sein kann. Selbst für das deutlich kleinere Lithium-Kation ist eine solche „teilweise“ Bindung bisher nur für das monomere Cyclopentadienyl-Derivat $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Li} \cdot \text{PMDETA}]$ bekannt^[10].

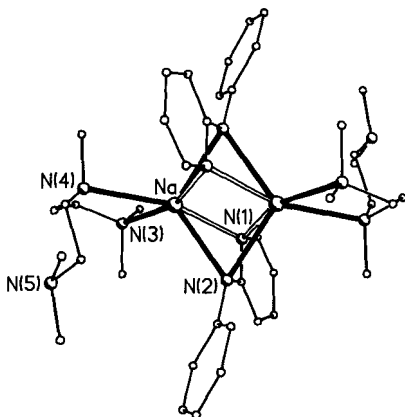


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (ohne Wasserstoffatome); wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Na-N(1) 2.546(2), Na-N(1') 2.785(3), Na-N(2) 2.552(2), Na-N(2') 2.499(2), Na-N(3) 2.580(2), Na-N(4) 2.580(2), Na...Na' 2.946(1); Na-N(1)-Na' 66.9(1), Na-N(2)-Na' 71.3(1), N(1)-Na-N(2) 52.7(1), N(1')-Na-N(2') 50.4(1), N(1)-Na-N(1') 113.1(1), N(2)-Na-N(2') 108.7(1), N(1)-Na-N(2') 92.1(1), N(2)-Na-N(1') 85.7(1), N(3)-Na-N(4) 70.7(1).

Experimentelles

1: Ein Moläquivalent Phenyl(2-pyridyl)amin wurde in einer wasser- und sauerstofffreien Argonatmosphäre zu einer gekühlten Suspension von PhNa in Hexan gegeben. Beim Rühren dieser Mischung bei 25 °C bildete sich ein fester Niederschlag, der sich bei Zugabe von zwei Moläquivalenten HMPA wieder auflöste. Aus der entstandenen orangefarbenen Lösung setzten sich beim Kühlen blaßgelbe Plättchen mit 1.5 mol HMPA pro mol Natrium ab, die als **1** identifiziert wurden [Ausbeute 72% bezogen auf das Amin, Fp = 100–102 °C, zufriedenstellende Analysenwerte (C, H, N, P, Na)].

2: Ein Moläquivalent PMDETA wurde in einer wasser- und sauerstofffreien Argonatmosphäre unter Rühren zu einer Suspension von Phenyl(2-pyridyl)natriumamid in gekühltem Hexan gegeben. Aus der resultierenden hellbraunen Lösung fielen bei Kühlung auf –20 °C hellbraune Kristalle aus, die mit Hexan gewaschen und als **2** identifiziert wurden [Ausbeute 84%, Fp = 89–91 °C, zufriedenstellende Analysenwerte (C, H, N, P, Na)].

Für die Röntgenkristallographie geeignete Einkristalle von **1** und **2** wurden vor der Messung unter Argon in Lindemann-Kapillarröhrchen eingeschmolzen.

Eingegangen am 25. Juni 1990 [Z 4032]

CAS-Registry-Nummern:

1, 130495-58-8; **2**, 130495-57-7; PMDETA, 3030-47-5; $\text{NH}(2\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{Ph}$, 6631-37-4; $\text{Na}[\text{N}(2\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{Ph}]$, 130468-98-3.

- [1] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava: *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood-Wiley, Chichester 1980, 24–44.
 [2] a) R. Grüning, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 101; b) T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2271; c) D. J. Brauer, H. Bürger, W. Geschwandtner, G. R. Liewald, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 248 (1983) 1.
 [3] K. Gregory, M. Bremer, W. Bauer, P. von R. Schleyer, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *Organometallics* 9 (1990) 1485.
 [4] Siehe beispielsweise D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4719, zit. Lit.
 [5] **1**: $M_r = 922.0$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.034(2)$, $b = 11.475(2)$, $c = 21.292(4)$ Å, $\alpha = 96.59(1)$, $\beta = 98.80(2)$, $\gamma = 91.97(1)^\circ$, $V = 2642.9$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.158$ g cm⁻³, $F(000) = 988$, $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung $\lambda = 1.54184$ Å, $\mu = 1.57$ mm⁻¹. Die Struktur wurde mit direkten Methoden bestimmt und aus 3845 beobachteten unabhängigen Reflexen – gemessen bei Raumtemperatur mit einem Stoe-Siemens-Diffraktometer

($2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$) – mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die H-Atome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren in berechneten Positionen verfeinert. $R = 0.117$, $R_w = 0.109$, $S = 1.34$ für 545 Parameter. Eine Fehlordnung wurde für eine Phenylgruppe aufgelöst und liegt wahrscheinlich, wenn auch unaufgelöst, auch in den HMPA-Liganden vor, die mit Geometrie einschränkungen verfeinert wurden [9b].

- [6] Siehe beispielsweise D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, R. E. Mulvey, K. Wade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 2141, zit. Lit.
 [7] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 974.
 [8] Zusammenfassung über Kristallstrukturen der schwereren Organoalkalimetallverbindungen: C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1987) 169.
 [9] a) **2**: $M_r = 731.0$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.309(3)$, $b = 11.029(3)$, $c = 11.701(3)$ Å, $\alpha = 64.35(1)$, $\beta = 85.32(1)$, $\gamma = 64.22(1)^\circ$, $V = 1070.6$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.134$ g cm⁻³, $F(000) = 396$, $\text{Mo}_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 0.08$ mm⁻¹. Die Struktur wurde wie in [5] beschrieben bestimmt und verfeinert (2850 beobachtete unabhängige Reflexe mit $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$; $R = 0.038$, $R_w = 0.038$, $S = 1.01$; 251 Parameter, keine Fehlordnung). b) Weitere Einzelheiten zu Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
 [10] P. Jutz, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 994.

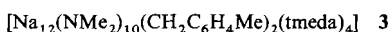
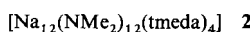
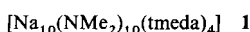
Decamere und dodecamere Natriumamide sowie ein Organonatriumamid mit Stapelstrukturen: $[\text{Na}_{10}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{tmeda})_4]$, $[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{12}(\text{tmeda})_4]$ und $[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\text{tmeda})_4]$ **

Von Nis Peter Lorenzen, Jürgen Kopf, Falk Olbrich, Uwe Schumann und Erwin Weiss*

Professor Fausto Calderazzo zum 60. Geburtstag gewidmet

Organoalkalimetallverbindungen haben eine auffallende Neigung zur Bildung oligomerer Aggregate, wobei je nach Raumbedarf der organischen Gruppen, Ionenradius des Metall-Ions und eventueller Solvation (z. B. durch Ether, Amine) verschiedene Strukturtypen auftreten^[1]. Die gleichfalls synthetisch wertvollen Alkalimetallamide zeigen viele strukturelle Ähnlichkeiten, wie besonders aus neueren Untersuchungen an Lithiumamiden hervorgeht. Monomere, Dimere, Trimere, Tetramere und auch Leiterstrukturen sind hier bekannt^[1c, 2]; ferner wurde kürzlich ein hexamerer Li-Na-Imid mit Stapelstruktur beschrieben^[2c].

Wir berichten hier über neuartige Stapelstrukturen aus Natriumdimethylamid mit den Aggregationszahlen 10 und 12 (**1–3**). Die Herstellung dieser oligomeren Amide war nicht eigentliches Ziel; sie entstanden bei Versuchen zur Metallierung von Kohlenwasserstoffen (4-Methylbiphenyl, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) und *p*-Xylol) durch *n*-Butylnatrium in Gegenwart des Chelatliganden Tetramethylethylendiamin (TMEDA).



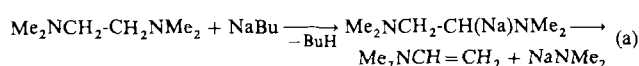
Bei dieser Methode^[3] wird TMEDA dazu benutzt, in Kohlenwasserstoffen unlösliches *n*BuNa in eine lösliche

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. N. P. Lorenzen, Priv.-Doz. Dr. J. Kopf, Dipl.-Chem. F. Olbrich, Dr. U. Schumann
 Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

[**] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen. 45. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. Volker Jordan für experimentelle Hilfe. – 44. Mitteilung: E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1629.

Form zu überführen und die entstehenden Produkte zu komplexieren. Auch wird die Aktivierungsenergie durch den solvatisierenden Liganden beträchtlich herabgesetzt, was zu erheblich verkürzten Reaktionszeiten führt. Diesen Vorzügen in den Reaktionsbedingungen steht die Fragmentierung des Liganden durch das hochreaktive *n*-Butyllithium gegenüber.

Die Metallierung von TMEDA durch Organolithiumverbindungen und anschließende Fragmentierung wurde bereits untersucht^[4]. Sie erfordert erhöhte Temperaturen und verläuft bevorzugt unter Metallierung einer endständigen Methylgruppe. Demgegenüber beobachteten wir, daß sich mit *n*-Butyllithium TMEDA unter Bildung von Amid bereits bei Raumtemperatur in erheblichem Ausmaß zersetzt (Ausbeute an Natriumdimeylamid **1** 34 %, an **2** 48 %). Damit werden die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Metallierungsreaktion deutlich. Die Zersetzungsreaktion verläuft hier offensichtlich analog zur Etherspaltung, wobei der *N*-Ligand in α -Stellung metalliert wird und anschließend unter Eliminierung des Amids zerfällt [Gl. (a)].



Die so gebildeten Amide **1** und **2** (Abb. 1, 2) haben bemerkenswerte Strukturen: Sie sind oligomer und finden ihre

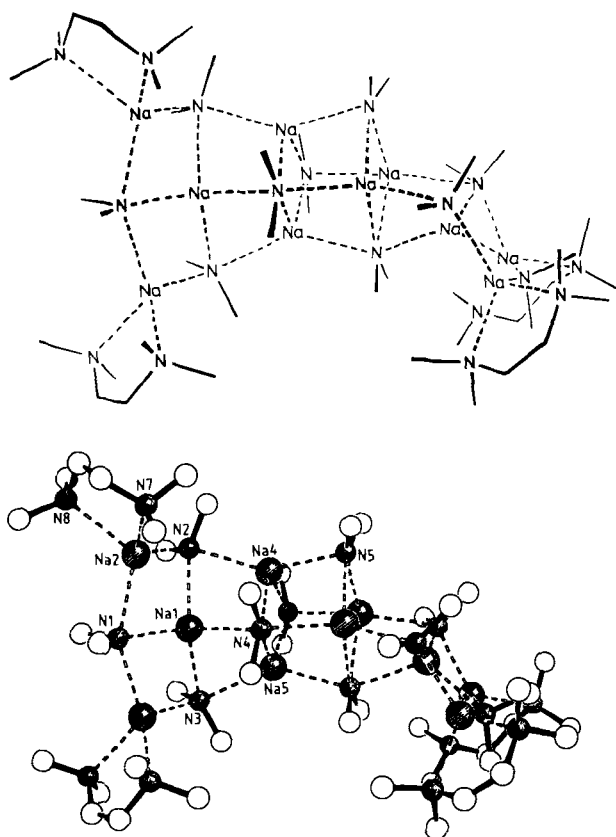


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Im Molekülschwerpunkt befindet sich eine zweizählige Drehachse [6]; die asymmetrische Einheit wird demnach durch das halbe Molekül gebildet. Das im Kristall von **1** noch enthaltene lokalisierte Durolmolekül ist nicht dargestellt [14]. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Na1-N1 235, Na1-N2 246, Na1-N3 246, Na1-N4 248, Na2-N1 248, Na2-N2 242, Na2-N7 253, Na2-N8 254, Na4-N2 252, Na4-N4 258, Na4-N5 243, N-C (NMe₂, Mittel) 144.4; N1-Na1-N2 102.2, N1-Na1-N3 102.8, N1-Na1-N4 119.4, N2-Na1-N3 141.7, N2-Na1-N4 96.9, N1-Na2-N2 99.3, N7-Na2-N8 73.0, N4-N4-N5 94.3, Na4-N4-Na5 69.8.

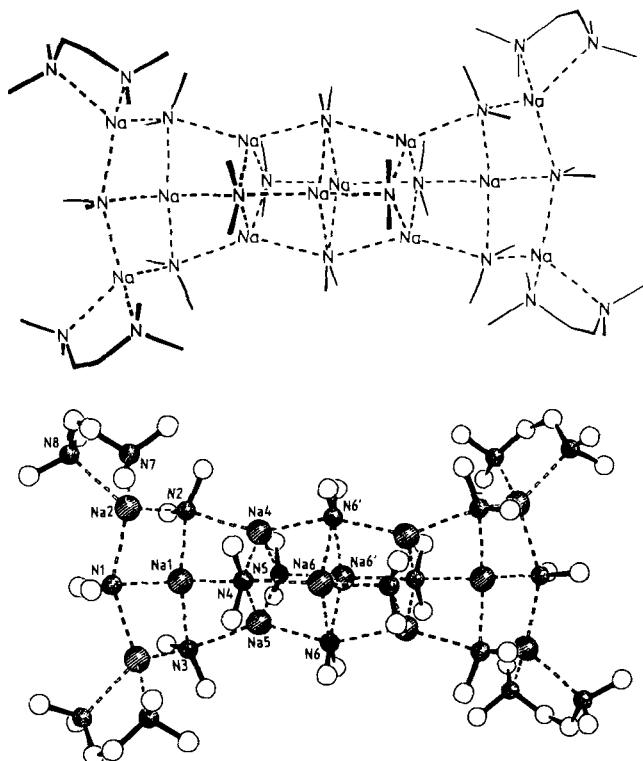
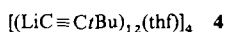


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Die Elementarzelle enthält zwei nicht symmetrieverwandte, jedoch sehr ähnliche Moleküle **1** und **2**, in deren Molekülschwerpunkten sich jeweils ein Inversionszentrum befindet. Nur das Molekül **1** ist dargestellt [7], nicht das noch enthaltene lokalisierte Hexanmolekül [14]. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] für Molekül **1** (die Werte für Molekül **2** sind sehr ähnlich): Na1-N1 238, Na1-N2 244, Na1-N3 245, Na1-N4 249, Na2-N1 248, Na2-N2 245, Na2-N7 259, Na2-N8 256, Na4-N4 255, Na4-N5 238, Na4-N2 252, Na4-N6' 260, Na5-N4 256, Na5-N5 242, Na5-N3 250, Na5-N6 250, N-C (NMe₂, Mittel) 143.9; N1-Na1-N2 104.3, N1-Na1-N3 102.7, N1-Na1-N4 118.3, N2-Na1-N4 96.4, N2-Na1-N3 138.8, N1-Na2-N2 100.9, N7-Na2-N8 72.9, N4-N4-N5 106.6, Na4-N4-Na5 71.0, N6'-Na6-N6 97.6, Na6-N6-Na6' 71.1.

Entsprechung in der von uns früher^[5] erhaltenen dodecameren Organolithiumverbindung **4** (Abb. 3). Derartige Aggre-



gate können durch Stapelung der cyclischen Grundeinheit $[(\text{R}_2\text{Li}_2)]_n$ aufgebaut werden, falls die Gruppen R sterisch nicht zu anspruchsvoll sind. Die endständigen Metallatome

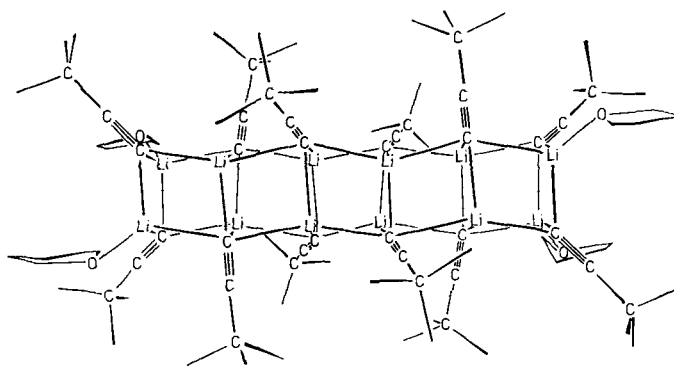


Abb. 3. Struktur von **4** im Kristall [14].

des Stapels werden durch Solvensliganden, hier durch THF, koordinativ gesättigt.

In ähnlicher Weise kann man sich **1** und **2** durch Stapelung von $\text{Na}_2(\text{NR}_2)_2$ -Ringern entstanden denken. Allerdings sind hier die Stapel nur noch in ihren zentralen Teilen geordnet mit zwei etwa parallelen Ringen (Heterocubansystem) in **1** und drei parallelen Ringen in **2**. An den Stapelenden werden die Strukturen unsymmetrischer, obgleich auch hier ringförmige Na_2N_2 -Einheiten auftreten und die Na-Atome vierfach von N-Atomen koordiniert sind. Die endständigen Na-Atome werden durch TMEDA-Liganden unter Chelatisierung koordinativ gesättigt. Diese Liganden sind sterisch anspruchsvoller als THF; wahrscheinlich resultiert hieraus die gegenüber **4** erniedrigte Symmetrie. Außerdem ergeben sich auf diese Weise für die terminalen pseudotetraedrischen NaN_4 -Struktureinheiten von **1** und **2** ausgeglichene Winkel, wogegen im Bereich der Vierringstapel starke Abweichungen vom Tetraederwinkel auftreten. Jedenfalls ist die terminale Struktureinheit $\text{Na}_3(\text{NMe}_2)_3(\text{tmeda})_2$ besonders stabil und liegt in allen hier beschriebenen Amidstrukturen vor.

Weitere systematische Untersuchungen ergaben, daß bei gezielter Synthese aus Dimethyl-, Diethyl- oder Diphenylamin mit *n*-Butyllithium (oder *n*-Butyllithium) in Gegenwart von TMEDA (oder PMDTA = Pentamethyldiethylentriamin) solvatisierte Metallamide in hohen Ausbeuten gebildet werden. Die bisher röntgenographisch untersuchten Verbindungen erwiesen sich aber fast ausschließlich als Dimere: z. B. $[\text{Na}_2(\text{NET}_2)_2(\text{tmeda})_2]$, $[\text{Na}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{pmdta})_2]$, $[\text{Na}_2(\text{NPh}_2)_2(\text{tmeda})_2]$, $[\text{Li}_2(\text{NPh}_2)_2(\text{tmeda})_2]$. Bei Verwendung von Dimethylamin im Überschuß wurde auch ein Oligomer $[\text{Na}_8(\text{NMe}_2)_8(\text{HNMe}_2)_2(\text{pmdta})_2]$ mit einer komplizierteren Struktur erhalten (HNMe_2 koordiniert an einen zentralen $\text{Na}_2(\text{NMe}_2)_2$ -Vierring)^[8].

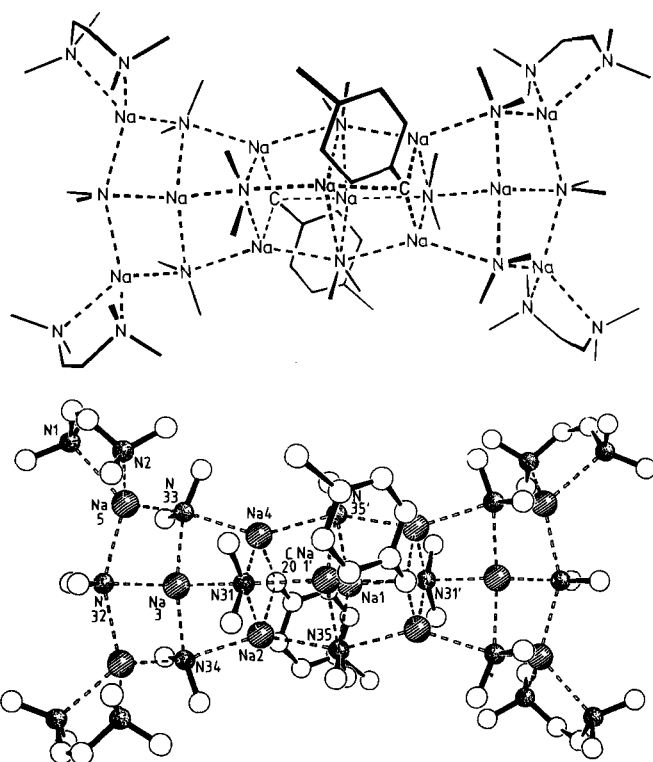


Abb. 4. Struktur von **3** im Kristall. Die *p*-Xylyl- und TMEDA-Gruppen sind fehlgeordnet, weshalb hierfür nur ungenaue Atomlagen angegeben werden können [9, 14]. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Na1-C20 258, Na2-C20 259, Na4-C20 250, Na1-N35 253, Na1-N35' 257, Na1-N31' 244, Na2-N31 260, Na2-N35 254, Na3-N31 251, Na3-N33 245, Na3-N34 244, Na4-N35' 252, Na4-N33 246, Na5-N33 241, Na5-N32 248, Na5-N1 256, Na5-N2 254; N35-Na1-N35' 108.6, Na1-N35-Na1' 71.5, C20-Na4-N31 108.2, C20-Na2-N31 103.5, Na2-N31-Na4 73.8; übrige Werte ähneln sehr denen von **1** und **2**.

Eine weitere Variante bietet $[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\text{tmeda})_4]$ **3**, in das neben Amidogruppen auch zwei *p*-Xylylreste eingebaut sind. **3** entstand beim Versuch *p*-Xylol mit *n*BuNa in Gegenwart von TMEDA zu metallieren. Seine Struktur ähnelt weitgehend der von **2** (Abb. 4). Nach unserem Wissen handelt es sich damit um das erste Beispiel eines Alkalimetallkomplexes mit Organo- und Amidoliganden; hingegen sind einige gemischte Aggregate aus Alkaliamid und Enolat^[15a] oder Nitril^[15b] bekannt.

Mit den vorgestellten Verbindungen wird gezeigt, daß Natriumamide auch nach dem „Ringstapelprinzip“ aufgebaut sein können. Derartig gebaute Lithiumamide wurden bisher noch nicht gefunden. Gestützt durch theoretische Modellrechnungen wurde postuliert^[16], daß die weitere Aggregation von Lithiumamidringen vorzugsweise zu Leiterstrukturen (ladder structures) und nicht zu Stapelstrukturen (stacks) führen soll. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen ist dieses Postulat für Natriumamide nicht gültig.

Arbeitsvorschriften

1 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ = 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, Durol): *n*-Butyllithium (1.2 g, 15 mmol) wird in 100 mL Hexan suspendiert und durch Zugabe von TMEDA (9 mL, 60 mmol, getrocknet über CaH_2) weitgehend gelöst (Schutzgas). Zur dunkelbraunen, trüben Lösung gibt man 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (1.3 g, 10 mmol) und rührt weitere 30 min bei 20 °C. Unter Farbaufhellung verschwindet die Trübung, und es scheidet sich ein gelber, feinkristalliner Niederschlag ab, von dem abfiltriert wird. Aus der auf – 30 °C gekühlten Lösung kristallisiert nach wenigen Tagen **1** in farblosen, luftempfindlichen Quadern mit bis zu 1 cm Kantenlänge, Ausbeute 0.74 g (34 %) bezogen auf *n*BuNa, korrekte Analysen für Na,C,H,N.

2 $0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (C_6H_{14} = Hexan): *n*-Butyllithium (0.8 g, 10 mmol) wird in 60 mL Hexan suspendiert und durch Zugabe von TMEDA (6 mL, 40 mmol) weitgehend gelöst. Zur dunkelbraunen Lösung gibt man 4-Methylbiphenyl (0.7 g, 4 mmol), gelöst in 20 mL Hexan, und rührt, wobei unter Farbaufhellung ein orangefarbener Feststoff (0.5 g) ausfällt, der abfiltriert wird. Aus der auf – 30 °C gekühlten Lösung kristallisiert nach einigen Tagen **2** in farblosen Quadern. Ausbeute 0.53 g (48 %), korrekte Analysen für Na,C,H,N.

3: *n*-Butyllithium (1.6 g, 20 mmol) werden in 100 mL Benzol durch Zugabe von TMEDA (3 mL, 20 mmol) gelöst und über Nacht gerührt. Nun wird *p*-Xylol (2.4 mL, 19.4 mmol) zugefügt, wobei die gelbbraune Lösung in eine orangefarbene Suspension übergeht. Man rührt über Nacht und filtriert den uneinheitlichen, braungrünen Niederschlag (2.2 g) ab. Aus dem rotbraunen Filtrat kristallisiert nach längerem Stehen bei 8 °C **3** in braunen Quadern, Ausbeute 0.16 g (1.2 %), korrekte Analysen für Na,C,H,N; das uneinheitliche Hauptprodukt hat eine davon abweichende Zusammensetzung.

Eingegangen am 19. Juli 1990 [Z 4075]

CAS-Registry-Nummern:

1, 130120-94-4; **1** · $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, 130120-95-5; **2**, 130120-96-6; **2** · $0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$, 130120-97-7; **3**, 130145-29-8; NaNMe₂, 14314-59-1; BuNa, 3525-44-8.

- [1] Übersichtsartikel: a) W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353; b) C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* **27** (1987) 169; c) R. Snaith, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A* **82** (1985) 3; *ibid.* **A 83** (1986) 3; *ibid.* **A 84** (1987) 3, zit. Lit.
- [2] a) D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 869; b) D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, G. R. Lammie, R. Mulvey, A. J. Scott, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1241; c) D. Barr, W. Clegg, R. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 57.
- [3] a) H. Köster, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **168** (1979) 273; b) C. Schade, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *ibid.* **295** (1985) C25.
- [4] W. N. Smith, *Adv. Chem. Ser.* **130** (1974) 23, zit. Lit.
- [5] M. Geissler, J. Kopf, B. Schubert, E. Weiss, W. Neugebauer, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **99** (1987) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 587.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1**: $[\text{Na}_{10}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{tmeda})_4] \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}$, C2/c, $a = 2929(2)$, $b = 1271(1)$, $c = 2296(1)$ pm, $\beta = 91.10(5)^\circ$, $V = 8544(1) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{calc}} = 0.987$ g cm⁻³, $Z = 4$, vermessener Kristall $0.3 \times 0.5 \times 0.3$ mm³, 293 K, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Enraf-Nonius CAD4, Meßbereich $2.25 < \theta < 60^\circ$, 4077 symmetrieunabhängige und signifikante Reflexe ($|F| > 4\sigma|F|$), Strukturlösung durch Direktmethoden (SHELXS 86 [10]), 502 verfeinerte Parameter, $R = 0.056$, $R_w = 0.052$ ($[\sigma^2(F) + 0.0001 F^2]^{-1}$), alle Nicht-H-Atome mit anisotropen, H in berechneten Lagen mit isotropen Temperaturfaktoren [13].

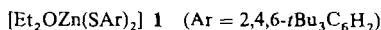
- [7] Kristallstrukturanalyse von **2**: $[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{12}(\text{tmeda})_4] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_4$, $P\bar{1}$, $a = 1364.1(6)$, $b = 1645.6(13)$, $c = 2046.1(14)$ pm, $\alpha = 91.53(6)$, $\beta = 97.58(5)$, $\gamma = 104.90(5)^\circ$, $V = 4391(5) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}} = 0.993$ g cm⁻³, $Z = 2$, vermessener Kristall $0.4 \times 0.4 \times 0.4$ mm³, 293 K, MoK_α -Strahlung, Syntex P2, Meßbereich $2.25 < \theta < 20^\circ$, 2975 symmetrieunabhängige und signifikante Reflexe ($|F| > 4\sigma|F|$), Strukturlösung durch Direktmethoden (SHELXS 86 [10]) und ergänzende Differenzfourier- und LSQ-Rechnungen (SHELX 76 [11]), 429 verfeinerte Parameter, $R = 0.090$, $R_w = 0.076$ ($[\sigma^2(F) + 0.0002 F^2]^{-1}$), alle Nicht-H-Atome mit anisotropen, H in berechneten Lagen mit isotropen Temperaturfaktoren [13].
- [8] V. Jordan, E. Weiss, unveröffentlicht.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **3**: $[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\text{tmeda})_4]$, $P2_1/n$, $a = 1337.3(6)$, $b = 1822.6(9)$, $c = 1970.2(13)$ pm, $\beta = 101.27(5)^\circ$, $V = 4709(4) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}} = 0.98$ g cm⁻³, $Z = 2$, vermessener Kristall $0.4 \times 0.5 \times 0.7$ mm³, 293 K, MoK_α -Strahlung, Syntex P2, Meßbereich $2 < \theta < 22^\circ$, 2012 symmetrieunabhängige und signifikante Reflexe ($|F| > 5\sigma|F|$), Strukturlösung durch Direktmethoden (MULTAN [12]) und ergänzende Differenzfourier- und LSQ-Rechnungen (SHELX 76 [11]), 491 verfeinerte Parameter, $R = 0.074$, $R_w = 0.094$ ($[\sigma^2(F) + 0.002 F^2]^{-1}$), alle Nicht-H-Atome mit anisotropen, H in berechneten Lagen mit isotropen Temperaturfaktoren. Die $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -Gruppen zeigen (mit Ausnahme der CH_2 -Gruppe) starke thermische Bewegungen bzw. Fehlordnung, was durch ein spezielles Modell mit verdoppelten C-Atomlagen bei halber Besetzung berücksichtigt wurde. Entsprechendes gilt für die Nicht-N-Atome der TMEDA-Liganden, ein häufig beobachtetes Phänomen [13].
- [10] G. M. Sheldrick, *SHELXS 86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen 1986.
- [11] G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge 1975.
- [12] P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 78, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, University of York, England 1978.
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54819, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] Strukturzeichnungen: *SCHAKAL*, a Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, [E. Keller, *J. Appl. Cryst.* 22 (1989) 19].
- [15] a) P. G. Williard, M. Hintze, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5539; b) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1392.
- [16] D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4719.

Synthese und Struktur von $[\text{Et}_2\text{OZn}(\text{SC}_6\text{H}_4t\text{Bu}_3)_2]$, dem ersten T-förmigen Zink-Komplex **

Von Philip P. Power* und Steven C. Shoner

Bei der Suche nach Strukturmodellen für die Metall-Schwefel-Bindung in Zink-Cystein-Metalloproteinen wurden viele Zinkthiolate studiert^[1–3]. Weitere Impulse erhielt dieses Forschungsgebiet durch die Entdeckung der „Zinkfinger“-Zentren in Nucleinsäure-bindenden Proteinen^[4, 5]. Zinkthiolate haben die charakteristische Eigenschaft, Aggregate oder Käfigstrukturen zu bilden, die $[\text{Zn}_4\text{S}_4]$ -Einheiten enthalten^[1–3]. Die Assoziation kann durch voluminöse Liganden verhindert werden, wie vor kurzem am Beispiel des monomeren Ions $[\text{Zn}(2,3,5,6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{HS})_3]^{2+}$ demonstriert wurde. Dieses Ion hat eine trigonal-planare Zn-Koordination und Zn-S-Abstände von ca. 2.23 Å. Im Gegensatz dazu sind für neutrale Zinkthiolate nur wenige Strukturdaten verfügbar. Normalerweise sind $\text{Zn}(\text{SR})_2$ -Komplexe polymer mit tetraedrisch koordinierten Zink-Zentren, die durch SR-Brücken verbunden sind^[7]. Monomere Komplexe werden

nur beobachtet, wenn Hilfs- oder Chelatliganden verwendet werden. Das wurde am Beispiel von $\text{Zn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ gezeigt, in dem das Zn-Atom vierfach koordiniert ist^[8]. Bei der Synthese von quasi-aromatischen Ringsystemen $(\text{RZnSR}')_3$ (R und R' = voluminöse Alkyl- oder Arylgruppen)^[9, 10] interessierten wir uns für die Reaktionen von Alkylzinkverbindungen mit voluminösen Thiolen. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des ungewöhnlichen Zink-Komplexes **1**, bei dem das Zn-Atom fast T-förmig koordiniert ist.



Der Komplex **1** wurde durch die Reaktion von $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ^[11] mit zwei Äquivalenten HSAr in Anwesenheit von Ether synthetisiert. In Abwesenheit von Ether entstand $\text{Zn}(\text{Sar})_2$ als weißer Niederschlag. **2** löst sich in warmem Toluol gut, in warmem Hexan nur geringfügig. ¹H-NMR-spektroskopische und kryoskopische Befunde deuten auf eine monomere Struktur in C_6D_6 hin. Leider konnten bis heute keine für röntgenkristallographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden. Die anscheinend monomere Natur von **2** paßt zu kürzlich mitgeteilten Befunden über $\text{Cd}(\text{EAr})_2$ (E = S oder Se)^[12], Verbindungen, die auch im Festkörper dimer sind und EAr-Brücken haben.

Die monomere Struktur von **1** (Abb. 1) ist durch ein planares, dreifach koordiniertes Zn-Zentrum charakterisiert.

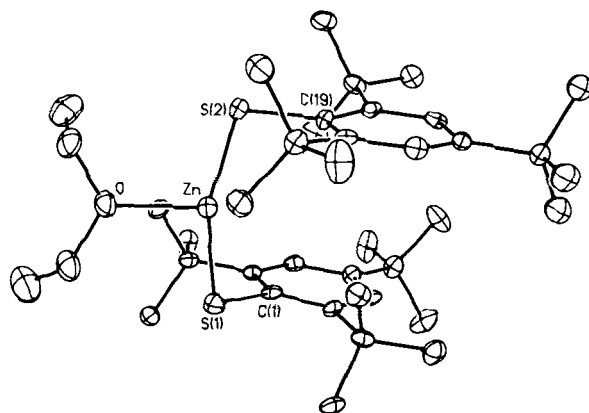


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [13]. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn-S1 2.194(2), Zn-S2 2.197(2), Zn-O 2.133(5), S1-C1 1.810(7), S2-C19 1.805(7); S1-Zn-S2 159.6(1), S1-Zn-O 99.6(2), S2-Zn-O 100.8(2), Zn-S1-C1 102.6(2), Zn-S2-C19 103.2(2).

Die Winkel am Zn-Atom rechtfertigen es, die Koordination als T-förmig zu beschreiben. Die Zn-S-Abstände von ca. 2.196 Å sind die kürzesten, die bisher für eine Zn-S-Bindung beobachtet wurden, und sie nähern sich dem Wert von 2.133(5) Å der Zn-O-Bindung. Die kurzen Zn-S-Bindungen legen nahe, daß die bindenden Orbitale der Zn-S-Bindung annähernd sp-hybridisiert sind. Die relativ lange Zn-O-Bindung (vgl. 2.077 Å für Zn-O_{thr} in vierfach koordiniertem $[\text{Zn}(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2(\text{thf})_2]$ ^[14]) ist mit dieser Beschreibung vereinbar und ein Hinweis auf die Beteiligung eines p-ähnlichen Zn-Orbitals an der Zn-O-Bindung. Die schwächere Natur der Zn-O-Bindung ist in Übereinstimmung damit, daß der Ether unter vermindertem Druck schon bei ca. 100 °C relativ leicht abgegeben wird.

Die ungewöhnliche Struktur von **1** ist wahrscheinlich das Ergebnis des Zusammenwirkens mehrerer Faktoren. So ist z. B. bemerkenswert, daß die aromatischen Ringe sowohl intra- als auch intermolekular fast parallel sind. Diese fast

[*] Prof. P. P. Power, S. C. Shoner
Department of Chemistry
University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.