

- 94, 857–859; g) G. L. Roberts, S. M. Kauzlarich, R. S. Glass, J. C. Estill, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1645–1650; h) T. N. Nguyen, D. M. Giaquinta, W. M. Davis, H. C. zur Loye, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1273–1276; i) V. C. Korthius, R. D. Hoffman, A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.* **1992**, 27, 1379–1384; j) M. L. Norton, H. Y. Tang, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 431–434; k) M. D. Ward in *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances* (Hrsg.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, **1989**, S. 181–312, zit. Lit.
- [3] a) S.-J. Hwu, H. Li, R. Mackay, Y.-K. Kuo, M. J. Skove, M. Mahapatro, C. K. Bucher, J. P. Halladay, M. W. Hayes, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 6–9; b) Y.-K. Kuo, M. J. Skove, D. T. Verebelyi, H. Li, R. Mackay, S.-J. Hwu, M.-H. Whangbo, J. W. Brill, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 3315–3325; c) K.-S. Lee, D.-K. Seo, M.-H. Whangbo, H. Li, R. Mackay, S.-J. Hwu, *J. Solid State Chem.* **1997**, 134, 5–9.
- [4] a) J. C. Tedennac, B. Gardes, G. Burn, E. Philippot, M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **1980**, 33, 429–433; b) K. Klepp, *Monatsh. Chem.* **1980**, 111, 1433–1436.
- [5] W. Bronger, C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 109–116.
- [6] a) C. Burschka, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 61–65; b) K. O. Klepp, *J. Less-Common Met.* **1985**, 107, 139–146.
- [7] P. T. Wood, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 235–236.
- [8] a) M. Emirdag, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, 54, 1376–1378; b) P. T. Wood, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1556–1558; c) J. Huster, *J. Alloys Compd.* **1992**, 183, 377–384.
- [9] K. O. Klepp, W. Bronger, *J. Less-Common Met.* **1985**, 106, 91–101.
- [10] K. O. Klepp, *Z. Kristallogr.* **1983**, 162, 136.
- [11] a) A. Mueller, M. Roemer, H. Boegge, E. Krickemeyer, F. W. Baumann, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 89(1), L7–L8; b) A. Mueller, J. Schimanski, M. Roemer, H. Boegge, F. W. Baumann, W. Eltzner, E. Krickemeyer, U. Billerbeck, *Chimia* **1985**, 39(1), 25–27; c) R. M. Herath Banda, D. C. Craig, I. G. Dance, M. L. Scudder, *Polyhedron* **1989**, 8, 2379–2383.
- [12] a) Kristallstrukturdaten von Ba₂Ag₁₀S₇: rotorangefarbener, säulenförmiger Kristall (0.05 × 0.05 × 0.3 mm³), $M_r = 1363.8$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pmmn* (Nr. 59), $a = 15.643(3)$, $b = 4.407(2)$, $c = 10.869(2)$ Å, $V = 749.3(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 6.044$ g cm⁻³, $\mu = 163.29$ cm⁻¹. Datensammlung: Nicolet-R3mV-Diffraktometer, ω -Scanmodus, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 295$ K. Von 1014 unabhängigen Reflexen wurden 851 ($F > 6\sigma(F)$) für die Berechnung verwendet. Es wurden Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrekturen basierend auf drei azimutalen Scans ($2\theta = 14.43, 19.31, 23.93^\circ$) auf die Intensitätsdaten angewendet (Transmissionsfaktoren: 0.5892–0.7068). Das TEXSAN-Programmpaket^[12c,d] wurde zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung benutzt. Die Atomkoordinaten der vollständig besetzten Atomlagen wurden mit dem SHELXS-86-Programm^[12e] ermittelt, die der fehlgeordneten Schwefel- und der teilweise besetzten Silberatome wurden mit einer Differenz-Fourier-Karte unter Benutzung des Programms SHELXS-93 bestimmt.^[12f] Es resultierten: $R = 0.034$, $R_w = 0.055$, $\text{GOF} = 1.44$ für 65 Parameter; min./max. Restelektronendichte $-4.69/+3.65$ e Å⁻³. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410642 angefordert werden. c) TEXSAN: Single Crystal Structure Analysis Software, Version 1.6b, Molecular Structure Corp., The Woodlands, TX, **1993**; d) „Scattering Factors for Non-hydrogen Atoms“: D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch, Birmingham, Großbritannien, **1974**, Tabelle 22A, S. 71–98; e) G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, London, **1985**, S. 175–189; f) G. M. Sheldrick, SHELXS-93, Göttingen, **1993**.
- [13] Die Absorptionsspektren wurden mit einem PC-gesteuerten UV/Vis/NIR-Spektrometer SHIMADZU UV-3100 aufgenommen. BaSO₄ diente als Reflexionsstandard. Die Daten wurden im Reflexionsmodus ($R[\%]$) aufgenommen und nach Gleichung (2) in willkürliche Absorptionseinheiten (als ; a = Absorptionskoeffizient, s = Streukoeffizient) umgerechnet: a) J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, New York, **1971**, S. 34–42, b) P. Kubelka, F. Z. Munk, *Tech. Phys. USSR* **1931**, 12, 593; c) P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38, 448–457.
- $$A = f(R) = als = (1 - R)^2/2R \quad (2)$$
- [14] Die Atome Ag(5) und Ag(6) wurden zunächst unabhängig verfeinert, was zu den Werten 0.58(1) bzw. 0.431(9) führte und zusammen etwa 1 ergibt. Danach wurden diese beiden Atome mit einer festgelegten Gesamtbesetzung von 1 verfeinert, was $x = 0.576(7)$ lieferte.
- [15] R. J. Cava, F. Reidinger, B. J. Wuensch, *J. Solid State Chem.* **1980**, 31, 69–80.
- [16] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [17] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136–1148; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1098–1110.
- [18] a) H. G. von Schnering, N.-K. Goh, *Naturwissenschaften* **1974**, 61, 272; b) I. Kawada, K. Kato, S. Yamaoka, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 2905–2906.
- [19] a) W. E. Fernelius, G. W. Watt, *Chem. Rev.* **1937**, 20, 195–258; b) Mentrel, *Bull. Soc. Chim.* **1903**, 29, 493–503; c) S. Yamaoka, J. T. Lemley, J. M. Jenks, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 129–131.
- [20] Kristallstrukturdaten von Ba₂Ag₁₀S₇: schwarze, nadelförmige Kristalle, monoklin, Raumgruppe *C2/m* (Nr. 12), $a = 14.460(3)$, $b = 4.295(2)$, $c = 13.467(3)$ Å, $\beta = 103.88(3)^\circ$, $V = 812.1(5)$ Å³, $Z = 2$.

NMR-spektroskopische Strukturuntersuchungen von Organozink-Reagentien: Nachweis für hochkoordinierte Zinkate**

T. Andrew Mobley und Stefan Berger*

Die interessanten, von Uchiyama und Sakamoto et al. veröffentlichten Untersuchungen zu Alkylzink-Komplexen haben unser Interesse geweckt.^[1] Unterschiede in der chemischen Reaktivität der stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen [Me₃Zn]Li und [Me₄Zn]Li₂ veranlaßten die Autoren zu der Annahme, daß ein vierfach koordinierter Zinkkomplex in Lösung existiert. ¹H-NMR-Studien ergaben, daß in den Spektren dieser Verbindungen, selbst bei sehr niedrigen Temperaturen, nur eine Art von Methylen signalen vorkommt. Die Autoren räumen jedoch ein, daß dieses Phänomen auf ein fluktuierendes Gleichgewicht verschiedener Komplexe zurückzuführen sein könnte. In analogen, ¹³C-markierten Cupraten haben wir die Zahl der am zentralen Kupferatom gebundenen Methylgruppen NMR-spektroskopisch bestimmt.^[2] Mit dieser NMR-Methode untersuchten wir die Strukturen der oben genannten Organozinkate.

Im ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum einer vollständig ¹³C-markierten Verbindung sind chemisch gleiche Kohlenstoffatome magnetisch nicht äquivalent. Dies beruht auf den verschiedenen C,H-Kopplungen zwischen den Kohlenstoff-

[*] Prof. Dr. S. Berger, Dr. T. A. Mobley
Institut für Analytische Chemie
Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität
Linnéstraße 3, D-04103 Leipzig
Fax: (+49) 341-9736115
E-mail: stberger@rz.uni-leipzig.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

atomen und ihren direkt gebundenen Protonen sowie den Protonen, die an eine andere ^{13}C -markierte Methylgruppe im gleichen Molekül gebunden sind. Da die magnetische Nicht-Äquivalenz der Kohlenstoffatome die Beobachtung der C,C-Kopplungskonstante über zwei Bindungen ermöglicht, ist die Analyse dieser Spektren eine einfache Methode, um die Zahl der an ein Metallzentrum gebundenen Methylgruppen zu bestimmen.

Als Edukt der Organozinkat-Synthese diene $(^{13}\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ **1**, das durch Erhitzen von $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ und Zinkpulver unter Zugabe einer geringen Menge Kupferkatalysator in einem geschlossenen Glassystem hergestellt wurde.^[3] Gering mit $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ verunreinigtes **1** wurde isoliert, indem der flüchtige Bestandteil des festen Reaktionsrückstands im Vakuum in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben überführt wurde. ^1H -NMR- und ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektren von **1** wurden in $[\text{D}_8]\text{THF}$ oder Hexan bei 400 bzw. 600 MHz aufgenommen. Der gespreizte Bereich der Methyl-C-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** in Hexan und in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ist in Abbildung 1a bzw. 1b wiedergegeben. Das Spektrum des analogen

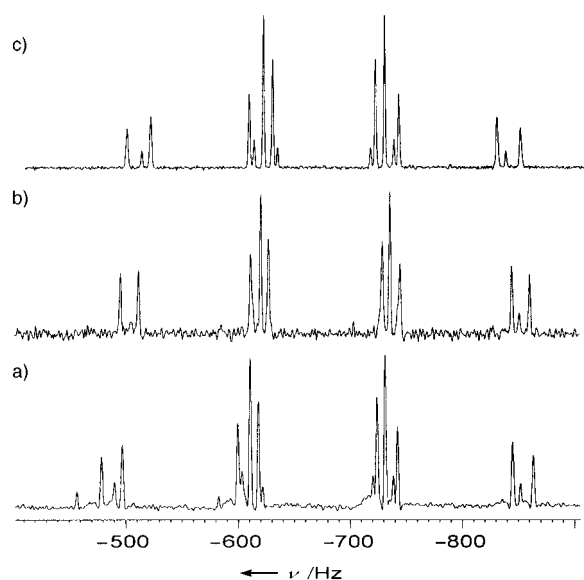


Abbildung 1. ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektren bei -80°C . a) **1** (0,08 M) in Hexan, b) **1** (0,35 M) in $[\text{D}_8]\text{THF}$, c) **2** (0,26 M) in $[\text{D}_8]\text{THF}$.

$[(^{13}\text{CH}_3)_2\text{Cu}]\text{Li}$ **2** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ist in Abbildung 1c gezeigt. Alle drei Spektren weisen ein ähnliches Kopplungsmuster auf, mit geringen, aber signifikanten Unterschieden in den Kopplungskonstanten. Die Spektren wurden auf der Grundlage eines $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}_3'$ -Spinsystems iterativ berechnet; die ermittelten Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Dime-

thylzink, das ausgehend von ZnI_2 mit zwei Äquivalenten $^{13}\text{CH}_3\text{Li}$ synthetisiert wurde, ergab bei niedriger Konzentration identische Spektren.

$[(^{13}\text{CH}_3)_3\text{Zn}]\text{Li}$ **3** konnte durch die Umsetzung von Me_2Zn mit einem Äquivalent $^{13}\text{CH}_3\text{Li}$ synthetisiert werden. Hierbei wurde wegen der Verunreinigung $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ ein Überschuß an $^{13}\text{CH}_3\text{Li}$ angewandt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **3** zeigen ebenfalls Kopplungsmuster höherer Ordnung, jedoch unterscheidet sich dieses Muster wesentlich von dem des Dimethylzinks (Abbildung 2a). Diese Spektren konnten unter Annahme eines $\text{A}_3\text{XA}_3'\text{X}'\text{A}_3'\text{X}''$ -Systems iterativ berechnet werden (Abbildung 3).^[4] Das berechnete ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Abbildung 2b dargestellt, und die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

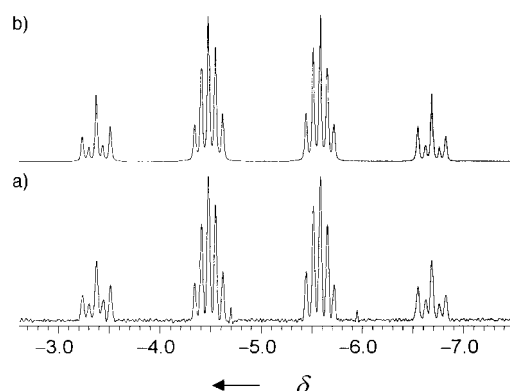


Abbildung 2. a) ^1H -gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** (0,08 M) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -80°C ; b) berechnetes Spektrum für ein $\text{A}_3\text{XA}_3'\text{X}'\text{A}_3'\text{X}''$ -Spinsystem (Kopplungskonstanten in Tabelle 1).

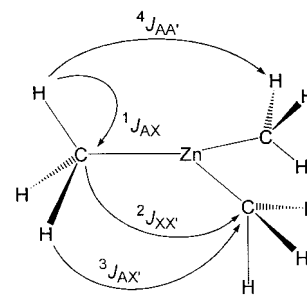


Abbildung 3. Struktur von Trimethylzinkat mit Angabe der Spin-Kopplungen, die bei der Berechnung des Spinsystems $\text{A}_3\text{XA}_3'\text{X}'\text{A}_3'\text{X}''$ verwendet wurden.

Durch die Zugabe eines Äquivalents $^{13}\text{CH}_3\text{Li}$ zu **3** wurde $[(^{13}\text{CH}_3)_4\text{Zn}]\text{Li}_2$ **4** erhalten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **4** sind mit denen von **3** identisch, außer daß zusätzlich das Signal eines Äquivalents $^{13}\text{CH}_3\text{Li}$ in seiner tetraedrisch-tetrameren Form und ein schwaches breites Signal bei

Tabelle 1. Berechnete Kopplungskonstanten der Organozink- und Organoakupferverbindungen.

Verbindung	Spinsystem	$^1J_{\text{AX}}$ [Hz]	$^2J_{\text{XX}'}$ [Hz]	$^3J_{\text{AX}'}$ [Hz]	$^4J_{\text{AA}'}$ [Hz]
Me_2Zn (1) in Hexan	$\text{A}_3\text{XA}_3'\text{X}'$	121.7	18.4	-1.0	-0.4
Me_2Zn (1) in $[\text{D}_8]\text{THF}$	$\text{A}_3\text{XA}_3'\text{X}'$	116.0	15.9	-0.6	0.4
$[(^{13}\text{CH}_3)_3\text{Zn}]\text{Li}$ (3) in $[\text{D}_8]\text{THF}$	$\text{A}_3\text{XA}_3'\text{X}'\text{A}_3'\text{X}''$	110.9	14.0	0.6	0.4
$[(^{13}\text{CH}_3)_4\text{Zn}]\text{Li}_2$ (4) in $[\text{D}_8]\text{THF}$	$\text{A}_3\text{XA}_3'\text{X}'\text{A}_3'\text{X}''\text{A}_3'\text{X}'''$	112.0	12.2	0.4	0.4
$[(^{13}\text{CH}_3)_2\text{Cu}]\text{Li}$ (2) in $[\text{D}_8]\text{THF}$	$\text{A}_3\text{XA}_3'\text{X}'$	109.5	21.0	-0.8	-

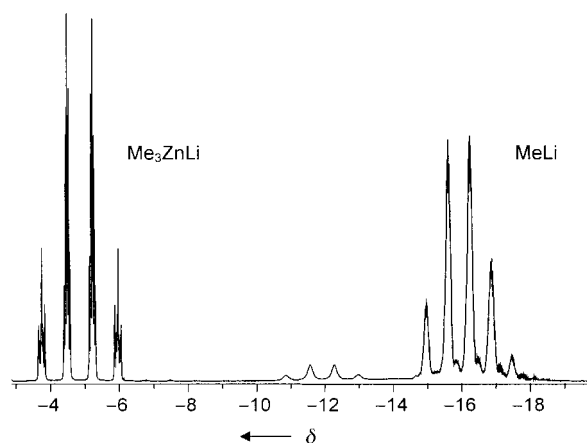


Abbildung 4. ^1H -gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** (0.08 M) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -80°C .

$\delta = -12$ auftritt (Abbildung 4). Weiterhin konnten nach einer ^{13}C -NMR-Langzeit-Messung ($> 12\text{ h}$, 600 MHz) einige sehr schwache Signale beobachtet werden, die angesichts ihrer Multiplizität wahrscheinlich **4** zuzuordnen sind. Eine Spreizung mit hoher Verstärkung ist in Abbildung 5 dargestellt.

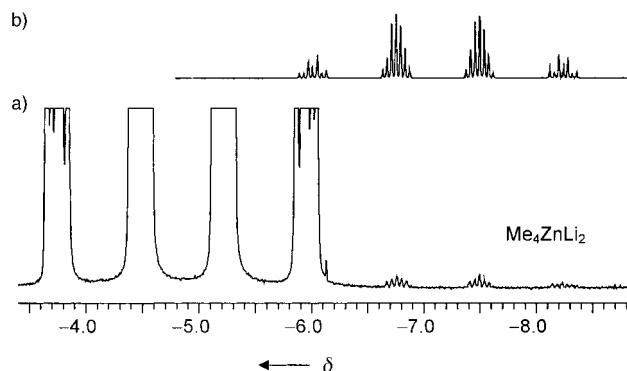


Abbildung 5. a) Spreizung des ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums von **4** (0.08 M) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -80°C mit einem sehr schwachen Signalsatz, der dem Tetramethylzinkat zugeschrieben wird; b) berechnetes Spektrum für das Spinsystem $\text{A}_3\text{XA}_3'\text{X}'\text{A}_3''\text{X}'''$ (Kopplungskonstanten in Tabelle 1).

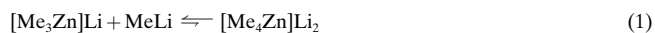
Eine Simulation entsprechend eines $\text{A}_3\text{XA}_3'\text{X}'\text{A}_3''\text{X}'''$ -Systems bestätigt, daß die Identifizierung dieser Resonanzen als $[(^{13}\text{CH}_3)_4\text{Zn}]\text{Li}_2$ -Signale vertretbar ist (Abbildung 5b). Die Kopplungskonstanten dieser Spezies sind in Tabelle 1 angegeben; durch die Beschränkungen infolge des großen Spinsystems waren jedoch keine iterativen Rechnungen möglich.

3 und **4** wurden auch nach der Methode von Uchiyama und Sakamoto et al.^[1] synthetisiert. Die NMR-Spektren der konzentrierten Proben (0.1 M), die ausgehend von ZnCl_2 mit drei Äquivalenten $^{13}\text{CH}_3\text{Li}$ hergestellt wurden, waren den von Uchiyama und Sakamoto et al. erhaltenen ähnlich. Dagegen zeigten die tiefgekühlten (-80°C) und stark verdünnten Proben (0.005 M) wesentlich kompliziertere Spektren, die auf ein Gemisch aus $[(^{13}\text{CH}_3)_3\text{Zn}]\text{Li}$, $(^{13}\text{CH}_3)_2\text{Zn}$, $(^{13}\text{CH}_3)\text{ZnCl}$ und $^{13}\text{CH}_3\text{Li}$ hindeuten. Diese Unterschiede stimmen mit der Verlangsamung von schnellen Austauschprozessen überein, wie sie bei konzentrierten Proben beobachtet wird.

Wir schließen aus unseren Ergebnissen, daß die Zugabe von MeLi zu Me_2Zn sofort zur Bildung von $[\text{Me}_3\text{Zn}]\text{Li}$ führt,

in dem alle drei Methylgruppen an das Zinkatom gebunden sind. Auf der NMR-Zeitskala sind die drei Methylgruppen chemisch äquivalent.

Dies kann durch die hohe Struktursymmetrie (z. B. C_{3v} oder D_{3h}) oder den schnellen Austausch der Methylgruppen in einer niedrigeren Struktursymmetrie (z. B. C_{2v}) begründet sein. Bei höheren Temperaturen führt intermolekularer Austausch zum Verlust des Kopplungsmusters höherer Ordnung. Bei Zugabe eines zweiten Äquivalents MeLi steht $[\text{Me}_3\text{Zn}]\text{Li}$ mit $[\text{Me}_4\text{Zn}]\text{Li}_2$ im Gleichgewicht, das allerdings weit auf der Seite von $[\text{Me}_3\text{Zn}]\text{Li}$ liegt [Gl. (1)].



Diese Feststellungen sind mit unseren Untersuchungen der analogen Cuprate im Einklang und werden durch ein einfaches Coulomb-Abstoßungs-Modell erklärt. Die Anionen $[\text{Me}_3\text{Zn}]^-$ oder $[\text{Me}_2\text{Cu}]^-$ bilden sich leicht, aber beim Versuch, $[\text{Me}_4\text{Zn}]^{2-}$ oder $[\text{Me}_3\text{Cu}]^{2-}$ durch die Anlagerung einer weiteren negativen Gruppe an das Metallzentrum zu bilden, tritt eine zu große Coulomb-Abstoßung auf, und die Reaktion ist thermodynamisch ungünstig. Im festen Zustand kommt es jedoch vor, daß die Coulomb-Abstoßung überwunden wird; $[\text{Me}_4\text{Zn}]\text{Li}_2$ konnte ja isoliert und durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.^[5] Das breite Signal bei $\delta = -12$ konnte bisher nicht zugeordnet werden. Der chemischen Verschiebung und Linienbreite nach, die eventuell von einer nicht aufgelösten Kopplung zwischen ^6Li und ^{13}C stammt, könnte dieses Signal von einer Verbindung herrühren, die eine MeLi-ähnliche Struktur hat. Unsere Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch zu der chemischen Reaktivität dieser Organozinkate.^[1] Selbst wenn die Grundstrukturen der „Higher-order“-Zinkate und -Cuprate sich als mono-anionisch erweisen, könnten als reaktive Form natürlich das energiereichere vierfach koordinierte Zinkat bzw. das dreifach koordinierte Cuprat vorkommen.

Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen den Anionen und dem Gegenion Li^+ und der Reaktivität von **1**, **3** und **4** gegenüber Reaktionspartnern werden zur Zeit durchgeführt.

Eingegangen am 27. Mai 1999 [Z13472]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3070–3072

Stichwörter: Metallorganische Verbindungen • NMR-Spektroskopie • Strukturaufklärung • Zink

- [1] a) M. Uchiyama, M. Kameda, O. Mishima, N. Yokoyama, M. Koike, Y. Kondo, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8733–8734; b) M. Uchiyama, M. Koike, M. Kameda, Y. Kondo, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8733–8734.
- [2] T. A. Mobley, F. Müller, S. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1333–1334.
- [3] N. K. Hota, C. J. Willis, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 169–170.
- [4] Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem WIN-DAISY-Simulationsprogramm (Bruker-Franzen Analytik GmbH, Version 4.0) iterativ berechnet.
- [5] E. Weiss, R. Wolfrum, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 35–40.