

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Metallierung, oxidative C-C-Kupplung und C-N-Aktivierung mit
Zinkorganyl-Verbindungen**

Tobias Bollwein

aus

Berchtesgaden

2001

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 01. Januar 1999 von Prof. Dr. M. Westerhausen betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 31.03.2001

Tobias Bollwein

Die Dissertation wurde eingereicht am 04.04.2001

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Westerhausen
2. Gutachter: Prof. Dr. T. M. Klapötke

Mündliche Prüfung am 07.05.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1999 bis April 2001 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen danke ich sehr herzlich für sein stetes Interesse am Gelingen dieser Arbeit, für die vielen wertvollen Anregungen und für seine außerordentliche Hilfsbereitschaft.

Großer Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung in Form eines Promotionsstipendiums.

Meinen Laborkollegen Dr. Christin Birg, Cand.-Chem. Catarina Cova, Dr. Matthias Digeser, Dipl.-Chem. Christian Gückel, Dipl.-Chem. Roland König, Cand.-Chem. Alexander Kalisch, Dipl.-Chem. Mathias Krofta, Dr. Niko Makropoulos, Cand.-Chem. Manfred Oßberger, Dipl.-Chem. Stefan Schneiderbauer, Dipl.-Chem. Sabine Weinrich, Dipl.-Chem. Birgit Wienecke und Dr. Michael Wienecke danke ich für das freundschaftliche Arbeitsklima und ihre Unterstützung. Bei meiner Austauschpraktikantin Olcay Esenköylü sowie meinen Forschungspraktikanten Felix Dulich, Sven Herdin, Thomas Rotter und Christian Motzer bedanke ich mich für ihren großen Einsatz.

Für die durchgeführten Einkristallstrukturanalysen und Auswertung der Diffraktometerdatensätze möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Nöth und seinen Mitarbeitern, namentlich bei Dr. T. Habereeder, Dipl.-Chem. M. Suter und Dipl.-Chem. M. Warchhold und im gleichen Maße bei Herrn Prof. Dr. P. Klüfers und seinen Mitarbeitern Dr. H. Piotrowski, Dr. P. Mayer und Dipl.-Chem. M. Vogt ganz herzlich bedanken. Großer Dank gilt auch Prof. Dr. A. Pfitzner sowie T. Nilges an der Gesamthochschule Siegen.

Für die Berechnung der NMR-Spektren möchte ich mich bei Priv.-Doz. Dr. K. Karaghiosoff sehr herzlich bedanken.

Ferner gilt mein Dank den Herren P. Mayer, Priv.-Doz. Dr. K. Karaghiosoff, Dr. B. Krumm, Dr. N. Makropoulos und Dipl.-Chem. M. Krofta für die Messung zahlreicher NMR-Spektren. Bei den Mitarbeitern der Analytik-Abteilungen, Frau Käser, Herrn Schultz, Frau Kiesewetter, Frau Hanatschek, Frau Ewald und Herrn Dr. Fischer möchte ich mich für ihre Mithilfe bedanken. Außerdem danke ich allen namentlich nicht erwähnten Mitarbeitern des Institutes für die gute Zusammenarbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und denen, die mich in dieser Zeit unterstützt haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	9
2.	GANG DER UNTERSUCHUNGEN	12
2.1	<i>Zinkierung primärer Amine: Synthese und Strukturen dimerer Alkylzinkamide</i>	12
2.1.1	Einführung.....	12
2.1.2	Synthese, Reaktivität und spektroskopische Charakterisierung.....	13
2.1.3	Molekülstrukturen.....	17
2.1.4	Molekülstruktur von Zink-bis[κ^2 - <i>N,N'</i> -chlorzink- <i>N</i> -trimethylsilylamino-diphenylphosphoranyl]methandiid 5	22
2.2	<i>Synthese, Struktur und Reaktivität von Aminomethylpyridin-zinkdihalogeniden: Abhängigkeit des Zn-N-Abstandes vom R-Zn-R'-Winkel</i>	25
2.2.1	Einführung.....	25
2.2.2	Synthese und Reaktivität.....	26
2.2.3	Molekülstrukturen.....	29
2.2.4	Spektroskopische Charakterisierung.....	36
2.3	<i>Oxidative Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung: Reaktionen von (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)aminen mit Dialkylzink-Verbindungen</i> ...38	38
2.3.1	Einführung.....	38
2.3.2	Synthese, Mechanismus und Charakterisierung.....	40
2.3.3	Einfluss der Größe der aliphatischen Reste am Silicium- und Zinkatom.....	57
2.3.4	Rolle des Pyridylfragments: Reaktionen von <i>N</i> -tert-butyltrimethylsilylbenzylamin mit Dimethylzink.....	60
2.3.5	Einfluss des Standardpotentials $E^0(M/M^{2+})$	66

2.4	<i>Reaktionen von Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyl-dimethylsilylamido)ethan: Metallierung gegen C-N-Aktivierung</i>	68
2.4.1	Metallierung mit Triisopropylsilylphosphan und –arsan.....	68
2.4.2	Protolyse mit Acetamid	76
2.4.3	C-N-Aktivierung bei der Reaktion mit Anilin.....	86
2.5	<i>Reaktion von 2-Aminomethylpyridin mit Dimethylzink: Oxidative C-C-Kupplung und C-N-Aktivierung</i>	95
2.5.1	Synthese und spektroskopische Charakterisierung.....	95
2.5.2	Molekülstrukturen	99
3.	EXPERIMENTELLER TEIL	105
3.1	<i>Zinkierung primärer Amine: Synthese und Strukturen dimerer Alkylzinkamide</i>	106
3.1.1	Triisopropylsilylamido-zinkmethanid 1	106
3.1.2	Triisopropylsilylamido-zinkethanid 2	107
3.1.3	[1,2-Bis(dimethylamino)ethan- <i>N,N'</i>] magnesium-bis(triisopropylsilylamid) 3	108
3.1.4	(Tetrahydrofuran)methylzink-(adamantylamin)methylzink-bis(μ -adamantylamid) 4	109
3.1.5	Zink-bis[κ^2 - <i>N,N'</i> -chlorzink- <i>N</i> -trimethylsilylamino diphenylphosphoranyl]methandiid 5	110
3.2	<i>Synthese, Struktur und Reaktivität von Aminomethylpyridin-zinkdihalogeniden: Abhängigkeit des Zn-N-Abstandes vom R-Zn-R'-Winkel</i>	110
3.2.1	2-(Aminomethyl)pyridinzinkdichlorid 6	110
3.2.2	Bis[2-(aminomethyl)pyridin]zinkdibromid 7	111
3.2.3	Bis[2-(aminomethyl)pyridin]zinkdiiodid 8	112
3.2.4	2-(Aminomethyl)pyridinzinkdibromid 9	113
3.2.5	2-Propylidenaminomethylpyridinzinkdichlorid 10	113
3.2.6	2-Propylidenaminomethylpyridinzinkdibromid 11	114

3.2.7	2-Propylidenaminomethylpyridinzinkdiiodid 12	115
3.2.8	Methylzink-2-azabenzylidenaminopropan-2-id 13	116
3.2.9	[1,2-Bis(dimethylamino)ethan- <i>N,N'</i>] trimethylsilylmethylzinkchlorid 14	116
3.2.10	[1,2-Bis(dimethylamino)ethan- <i>N,N'</i>] tert-butylzinkchlorid 15	117
3.3	<i>Oxidative Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung: Reaktionen von (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)aminen mit Dialkylzink-Verbindungen.</i> 119	
3.3.1	2-Pyridylmethyl-tert-butyl dimethylsilylamin 16a	119
3.3.2	2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin 16b	120
3.3.3	2-Pyridylmethyl-tert-butyl dimethylsilylamido-zinkmethanid 17a	121
3.3.4	2-Pyridylmethyl-Triisopropylsilylamido-zinkmethanid 17b	122
3.3.5	Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyl dimethylsilylamido)-ethan 18a	123
3.3.6	Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(triisopropylsilylamido)ethan 18b	124
3.3.7	Zink-bis(2-pyridylmethyl-tert-butyl dimethylsilylamid) 19a	125
3.3.8	Zink-bis(2-pyridylmethyl-triisopropylsilylamid) 19b	126
3.3.9	(2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamino)zinkdichlorid 20a	126
3.3.10	(2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamino)zinkdibromid 20b	127
3.3.11	2-(Amidomethyl)pyridyl-zink-tris(trimethylsilyl)methanid 21	128
3.3.12	Lithium-benzyl-(dimethyl-tert-butylsilyl)amid 22	129
3.3.13	Zink-bis[benzyl-(tert-butyl-dimethylsilyl)amid] 23	130
3.3.14	Benzyl-(tert-butyl-dimethylsilyl)amido-zinkmethanid 24	131
3.4	<i>Reaktionen von Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyl-dimethylsilylamido)ethan: Metallierung gegen C-N-Aktivierung</i>	132
3.4.1	[1,2-Dipyridyl-1,2-bis(tert-butyl dimethylsilylamido)ethan]trizink-bis(triisopropylsilylphosphandiid) 25	132
3.4.2	[1,2-Dipyridyl-1,2-bis(tert-butyl dimethylsilylamido)ethan]trizink-bis(triisopropylsilylarsandiid) 26	133
3.4.3	(<i>1S,2S</i>) und (<i>1R,2R</i>)- <i>N,N'</i> -1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl dimethylsilylamino)-ethan 27	134
3.4.4	(<i>1S,2S</i>) und (<i>1R,2R</i>)- <i>N,N'</i> -1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl dimethylsilylamino)-ethan · H ₂ O 28	135
3.4.5	(<i>1S,2R</i>)-, <i>N,N'</i> -1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl dimethylsilylamino)ethan 29	135

3.4.6	Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(phenylamido)ethan 30	136
3.4.7	1,2-Dipyridyl-1,2-di(phenylamino)ethan 31	137
3.5	<i>Reaktion von 2-Aminomethylpyridin mit Dimethylzink: Oxidative C-C-Kupplung und C-N-Aktivierung</i>	138
3.5.1	2-(Amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid 32	138
3.5.2	(Z)-1-Amino-1,2-di(2-pyridyl)ethen 33	139
3.5.3	Bis[2-(amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid]-N,N'-bis(methylzink)- 2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)-1,4-diazacyclohexan 34	140
4.	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN	141
	<i>Zu Kapitel 2.1: Verbindungen 1, 2, 3, 4 und 5</i>	<i>142</i>
	<i>Zu Kapitel 2.2: Verbindungen 7, 8, 9, 10, 12 und 14</i>	<i>146</i>
	<i>Zu Kapitel 2.3: Verbindungen 17a, 17b, 18a, 18b, 21, 22 und 24</i>	<i>149</i>
	<i>Zu Kapitel 2.4: Verbindungen 25, 27, 28 und 29</i>	<i>156</i>
	<i>Zu Kapitel 2.5: Verbindungen 32, 33 und 34</i>	<i>159</i>
5.	ZUSAMMENFASSUNG	163
6.	LITERATURVERZEICHNIS	171

LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

Ad	Adamantyl	Me	Methyl
AMP	2-Aminomethylpyridin	MS	Massenspektrometrie
Bzl	Benzyl	NMR	Kern-Spin-Resonanz
^t Bu	tert-Butyl	s	Singulett
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	d	Dublett
EI	Elektronenstoß-Ionisation	t	Triplett
Et ₂ O	Diethylether	sept.	Septett
Et	Ethyl	q	Quartett
FAB	Fast-Atom-Bombardment	m	Multiplett
HV	Hochvakuum	J	Kopplungskonstante
IR	Infrarot Spektroskopie	Hz	Hertz
vw	sehr schwach	Ph	Phenyl
w	schwach	ⁱ Pr	Isopropyl
m	mittel	Pyr	Pyridyl
s	stark	R	Rest
vs	sehr stark	R.T.	Zimmertemperatur
br	breit	THF	Tetrahydrofuran
sh	Schulter	TMEDA	1,2-Bis(dimethylamino)ethan
PE	Polyethylen		

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

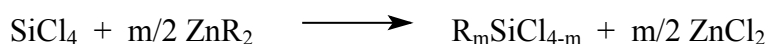
Die ersten zinkorganischen Verbindungen stellte E. FRANKLAND^[1] im Jahre 1849 dar. Diese sind von historischer Bedeutung, da sie eine der ersten metallorganischen Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindung waren.^[2] FRANKLAND versuchte ursprünglich Ethylradikale zu synthetisieren, wozu er Ethyliodid mit elementarem Zink äquimolar umsetzte.^[3]



Gleichung 1. Darstellung der ersten metallorganischen Verbindung mit Metall-Kohlenstoff-Bindung.

Nach *Gleichung 1* erhielt er jedoch eine pyrophore Flüssigkeit (Diethylzink) und einen Feststoff, bestehend aus Ethylzinkiodid und Zink(II)iodid. Bereits er vermutete eine Komplexbildung zwischen den Dialkylzinkverbindungen und Diethylether^[4], die erst wesentlich später quantifiziert werden konnte.^{[5][6]}

Über ein halbes Jahrhundert wurden die Zinkorganyle zu synthetischen Zwecken als Alkylierungsreagenzien verwendet, wie zum Beispiel 1861 von FREUND, der Dialkylzinkverbindungen mit Carbonsäuren zu Estern umsetzte^[7], oder 1863 von C. FRIEDEL und J. M. KRAFTS^[3] zur Darstellung von Organochlorsilanen (*Gleichung 2*).



Gleichung 2. Darstellung von Organochlorsilanen mit Hilfe von Alkylzinkverbindungen.

Aus historischer Sicht erwähnenswert sind auch Arbeiten von RIEHT und BEILSTEIN, die Dialkylzink mit Aceton umsetzten,^[8] die Synthese sekundärer Alkohole durch Alkylierung von Estern mit Dialkylzinkverbindungen von WAGNER und SAYTZEFF^[9] sowie Arbeiten von PAWLOW zur Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit Dialkylzink zu Alkoholen.^[10]

Ende des 19. Jahrhunderts wurden diese Reagenzien jedoch von den gerade entdeckten Grignard-Verbindungen weitgehend verdrängt, da diese besser handzuhaben und reaktiver sind. Bei einer Vielzahl organischer Synthesen werden Zinkorganyle aber weiterhin verwendet. Dazu zählt die REFORMATSKY-Reaktion, bei der α -Bromester in β -Hydroxyester übergeführt werden können.^{[11][12]} Ebenso wichtig sind Organozinkcarbenoide in der organischen Chemie, so etwa bei der Synthese von Cyclopropanringen mittels der SIMMONS-SMITH-Reaktion.^{[13][14]} Hierbei werden Alkene mit einem Carbenoid, entstanden aus

Methyleniodid und Zink, umgesetzt. Die Reaktion erfolgt konzertiert. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für zinkorganische Verbindungen ist die Ringerweiterungsreaktion nach HASHIMOTO,^[3] bei der Arene zu substituierten Cycloheptatrienen umgewandelt werden können. Heutzutage werden eine Vielzahl organischer Synthesen mit Zinkorganyle durchgeführt, vor allem wegen deren hoher Selektivität – auch im Bezug auf stereoselektive Reaktionen.^[15]

Das Element Zink spielt in einer Vielzahl von biologischen Prozessen eine wichtige Rolle.^[16] Es existieren hunderte von Enzymen, die Zink im aktiven Zentrum aufweisen. Als Beispiel sei kristallisiertes Insulin genannt, das im festen Zustand von einem zentralen Zinkatom zusammengehalten und somit im Körper gespeichert werden kann. Das Enzym Superoxid-Dismutase wandelt gefährliches Superoxid in Peroxid und Sauerstoff um. Oft sind zinkhaltige Enzyme an vermeintlich einfachen Reaktionen mit OH^- - oder H^- -Übertragung beteiligt. Ein gängiges Beispiel ist die Katalyse des $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ -Gleichgewichtes durch die Carboanhydrase in den roten Blutkörperchen (Abbildung 1).^[17]

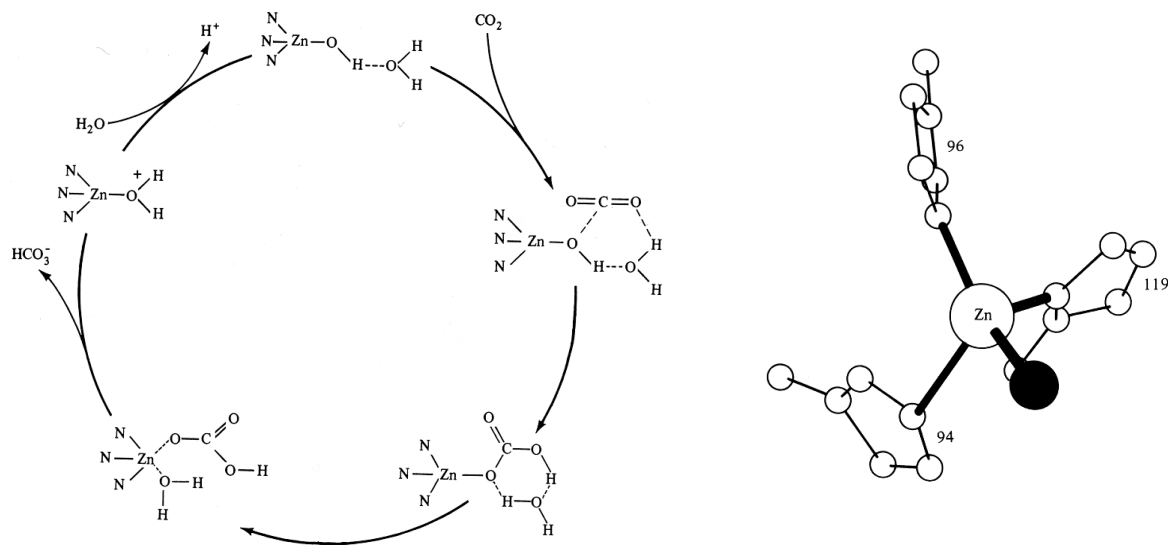


Abbildung 1. Links: Katalytischer Zyklus der Umwandlung von Kohlendioxid und Carbonaten durch die Kohlensäure-Anhydrase. Rechts: Aktives Zentrum der Kohlensäure-Anhydrase mit tetraedrisch koordiniertem Zinkatom. Die H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht wiedergegeben. Die Zahlen bezeichnen die koordinierten Histidinreste.^[17]

Mit der Carboxypeptidase und der Alkoholdehydrogenase sollen noch zwei weitere, wohlbekannte Enzyme genannt werden, die den Abbau von Peptiden bzw. von Alkohol im Körper katalysieren.

Neben den Enzymen mit einem Metallzentrum gibt es auch binukleare Komplexe, die enzymatische Reaktionen bewerkstelligen, wobei die Metallionen normalerweise durch

verbrückende Liganden in engem Kontakt gehalten werden.^[18] Ein Beispiel ist der Klasse der Aminopeptidasen zu entnehmen, wobei in der Aminopeptidase *A. proteolytica*^[19] die vorhandenen zwei Zinkionen einen Abstand von 290 pm einnehmen. In *Abbildung 2* ist die Struktur eines trinuklearen Eiweißes der Klasse der Alkaliphosphatasen^{[20][21]} dargestellt. Beide Zinkatome werden von einem Phosphat verbrückt, wobei der Zn-Zn-Abstand 410 pm beträgt. Das Magnesiumion hat einen Abstand von 480 pm von dem Zn-Atom, welches ebenfalls an Asp-51 (Aspartam) gebunden ist.^[22]

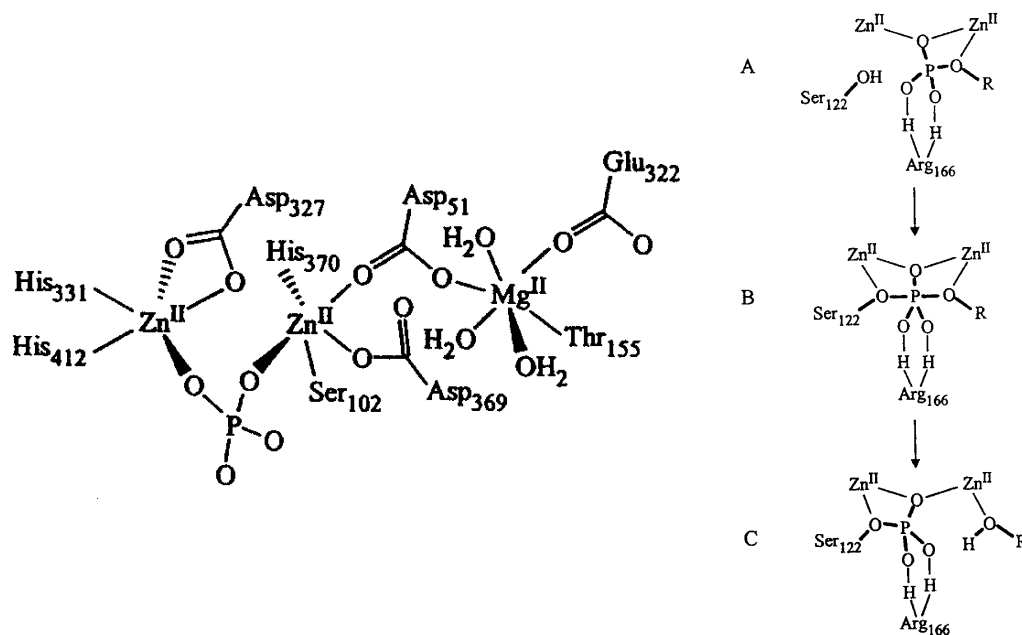


Abbildung 2. Links: Struktur des aktiven Zentrums der Alkaliphosphatase mit gebundenem Phosphat.^[20] Rechts: Schematische Zeichnung der katalytischen Umwandlung von (RO)PO₃H⁻ (A) in einen Serinphosphat (C) durch Alkaliphosphatase.

Trotz des vielfachen Einsatzes zinkorganischer Verbindungen in der organischen Synthese wurde nur wenig Zeit der Erforschung von Übergangszuständen gewidmet.^{[23][24]} Ein Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von bis(alkylzink)-substituierten Aminen, welche als Katalysatoren bei der technischen Polymerisation^[33] auftreten oder als Ausgangssubstanzen für den MOCVD-Prozess Verwendung finden.^[34]

Ein weiteres Augenmerk dieser Arbeit richtet sich auf Verbindungen, die als Modellsubstanzen für die Bindungssituation des Zinks in biologischer Umgebungen dienen können.^[63] Da in Enzymen oft Histidin an das Zinkatom koordiniert ist, als Beispiel sei hier die Kohlensäure-Anhydrase oder auch die Carboxypeptidase genannt, konzentriert sich die Arbeit auf Zink-Stickstoff-Bindungen. Besonderes Augenmerk soll den Bindungsverhältnissen in binuclearen Zinkkomplexen gewidmet werden, da diese oft in Enzymen anzutreffen sind und dort lebenswichtige Aufgaben übernehmen.

2. GANG DER UNTERSUCHUNGEN

2.1 Zinkierung primärer Amine: Synthese und Strukturen dimerer Alkylzink-amide ^[25]

2.1.1 Einführung

Die Zinkierung primärer Amine wurde schon 1856^[26] und 1867^[27] von FRANKLIN in der Literatur erwähnt. Nahezu ein Jahrhundert später begann die systematische Untersuchung der Zinkamide und zahlreiche Verbindungen des Typs R'-Zn-NR₂ oder Zn(NR₂)₂ wurden dargestellt.^[28] Zwei unterschiedliche Reaktionswege erlauben die Synthese dieser Verbindungen, einerseits die Metallierung (Zinkierung) von Aminen mit Alkylzinkverbindungen, andererseits die Metathesereaktion von Alkalimetallamiden mit wasserfreien Zink(II)halogeniden. Auf diesen Wegen dargestellte homoleptische Zink-bisamide sind wohlbekannt und strukturell charakterisiert worden.^[29] Untersuchungen hinsichtlich der Zinkierung primärer Amine wurde weitaus weniger nachgegangen und so gibt es nur wenige Beispiele und strukturelle Charakterisierungen von Alkylzinkamiden.

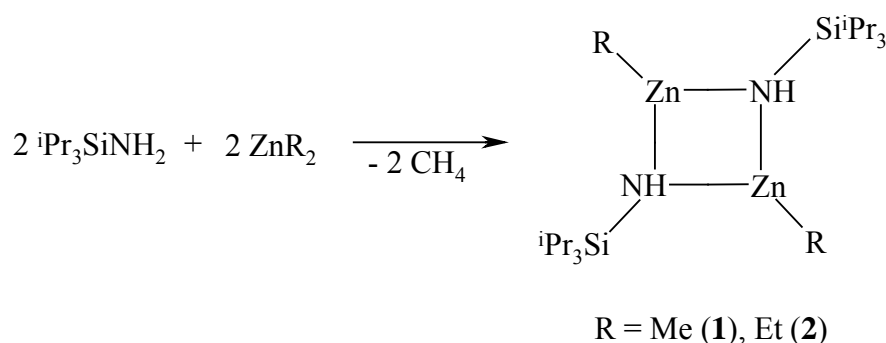
Der Oligomerisationsgrad oben genannter Verbindungen hängt stark vom sterischen Anspruch der Liganden am Zink- und Stickstoffatom ab. Ein Monomer wurde für (Me₃Si)₃CZn-N(H)SiⁱPr₃^[30] beobachtet, Dimere erhält man bei der Zinkierung von 2,4,6-Trimethylanilin und 2,6-Diisopropylanilin,^[31] während sich Trimere bei der Reaktion von Diethylzink mit tert-Butylamin^[31] oder Naphthylamin^[32] finden lassen.

In der Literatur wird nur sehr wenig über Bis(alkylzink)imide berichtet. OUNI und TANI^[33] untersuchten die Effizienz von Bis(ethylzink)tert-butylimid hinsichtlich der katalytischen Wirksamkeit bei der stereospezifischen Polymerisation von Propylenoxid. KITSUNO et al.^[34] berichteten über die Verwendung von Bis(alkylzink)-trialkylsilylimiden als Ausgangsverbindungen für den MOCVD-Prozess. Im Gegensatz zu oben genannten Bis(alkylzink)imiden konnten Imide mit elektropositiveren Metallen auch strukturell charakterisiert werden. So erhält man bei der Metallierung von Anilin^[35] und Naphthylamin^[36] mit Dimethylmagnesium in THF Magnesiumimide, wobei das hexamere (Tetrahydrofuran)-magnesium-phenylimid mit einem hexagonalen Mg₆N₆-Prisma kristallisiert. Das dimere Pentamethylcyclopentadienylaluminium-triisopropylsilylamid konnte nicht über die

Metallierung des primären Amins, jedoch über die Reaktion des tetrameren Al(I)-Derivats $[\text{AlCp}^*]_4$ mit Triisopropylsilylazid hergestellt werden.^[37]

2.1.2 Synthese, Reaktivität und spektroskopische Charakterisierung

Bei der Metallierung von Triisopropylsilylamin mit Dimethylzink und Diethylzink in Toluol erhält man dimeres Methyl- (**1**) und Ethylzink-triisopropylsilylamid **2** in Form farbloser Kristalle (*Gleichung 3*). Bei beiden Verbindungen liegen die Verschiebungen der Silylgruppe im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta(\text{SiCHMe}_2) = 1,1$ und $\delta(\text{SiCH}_2\text{Me}_2) = 1,0$. Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unterscheiden sich die Verbindungen wie erwartet kaum: $\delta(\text{SiCHMe}_2) = 18,7$; $\delta(\text{SiCH}_2\text{Me}_2) = 13,2$ (**1**) und $13,4$ (**2**). Dies wird durch die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von $\delta(\text{Si}) = 12,1$ (**1**) und $\delta(\text{Si}) = 12,0$ (**2**) unterstrichen. Im ^1H -NMR-Spektrum kann man außerdem die Amidprotonen bei $\delta(\text{NH}) = -0,77$ (**1**) und $\delta(\text{NH}) = -0,69$ (**2**) erkennen. Die Verschiebungen der Methyl- bzw. Ethylgruppen liegen im erwarteten Bereich und sind *Tabelle 1* zu entnehmen.



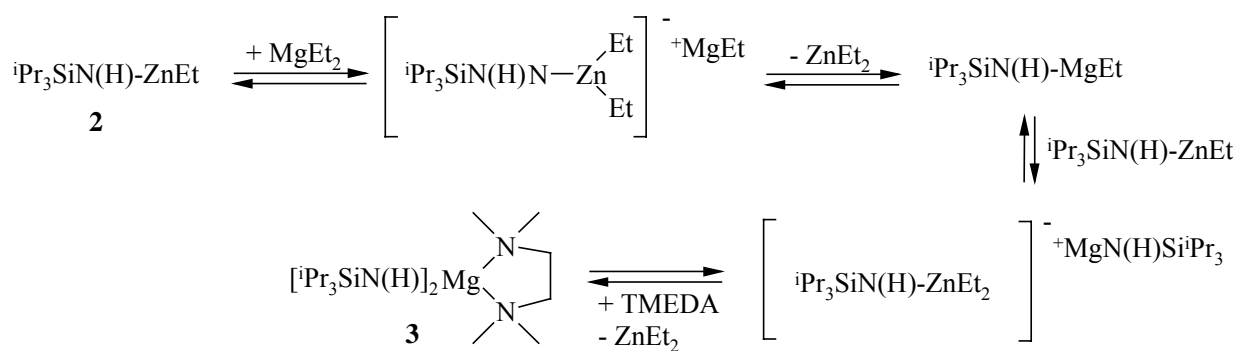
Gleichung 3. Metallierung von Triisopropylsilylamin mit Dialkylzinkverbindungen ZnR_2 zu Methyl- (**1**) und Ethylzink-triisopropylsilylamid **2**.

Die intramolekulare Eliminierung von Methan und somit die Bildung eines Zinkimids konnte selbst in siedendem Toluol nicht beobachtet werden. Auch die Zugabe eines weiteren Äquivalents Dialkylzink zu Verbindung **1** oder **2** in siedendem Toluol ergab nicht die gewünschte Bildung einer Bis(alkylzink)imid-Verbindung. Wenn man unter drastischeren Bedingungen Methylzink-triisopropylsilylamid **1** erhitzt (in Substanz, 120°C) kann man eine Methanabspaltung mittels Massenspektrometrie nachweisen. Jedoch erhält man, wie die NMR-Spektroskopie zeigt, ein Gemisch mehrerer Verbindungen, die nicht weiter charakterisiert werden konnten.

Der Versuch, Tri(tert-butyl)silylamin^{[38][39]} einfach oder zweifach mit Dimethylzink zu metallieren, schlug fehl. Da kein großer elektronischer Unterschied zu Triisopropylsilylamin zu

erwarten ist, muss es sich hier um sterische Effekte handeln. Die Aminfunktion des Supersilylamins ist weitgehend durch die drei tert-Butylgruppen abgeschirmt. Leider konnte diese Verbindung noch nicht strukturell charakterisiert werden.

Da die NH-Bindungen von **1** und **2** nicht mit Dimethylzink reagieren, wurden Versuche mit Lithium-methanid und Diethylmagnesium durchgeführt. Allerdings kommt es hier nicht zur Metallierung, sondern im ersten Schritt zur Bildung von Zinkaten. Dies sei am Beispiel der Reaktion von Ethylzink-triisopropylsilylamid **2** und Diethylmagnesium veranschaulicht. Werden beide Verbindungen unter Zugabe von TMEDA bei R.T. gerührt, kann man nach dem Einengen aus dem öligen Rückstand das TMEDA-Addukt von Magnesium-bis(triisopropylsilylamid) kristallisieren. Dies lässt sich über den Mechanismus in Gleichung 4 erklären. Zunächst kommt es zu einer Magnesium-Zinkat-Bildung mit anschließender $ZnEt_2$ -Abspaltung. Hierdurch entsteht ein heteroleptisches Alkylmagnesiumamid, welches mit der in Lösung befindlichen heteroleptischen Zinkverbindung **2** erneut zu einem Zinkat reagieren kann. Durch wiederholte Abspaltung von Diethylzink resultiert Magnesium-bis(triisopropylsilylamid). Alle genannten Verbindungen stehen miteinander im Gleichgewicht. Durch Zugabe von TMEDA, das als zweizählige Base bevorzugt an das härtere Metall Magnesium koordiniert, kann das Gleichgewicht durch Auskristallisieren von **3** nach rechts verschoben werden.

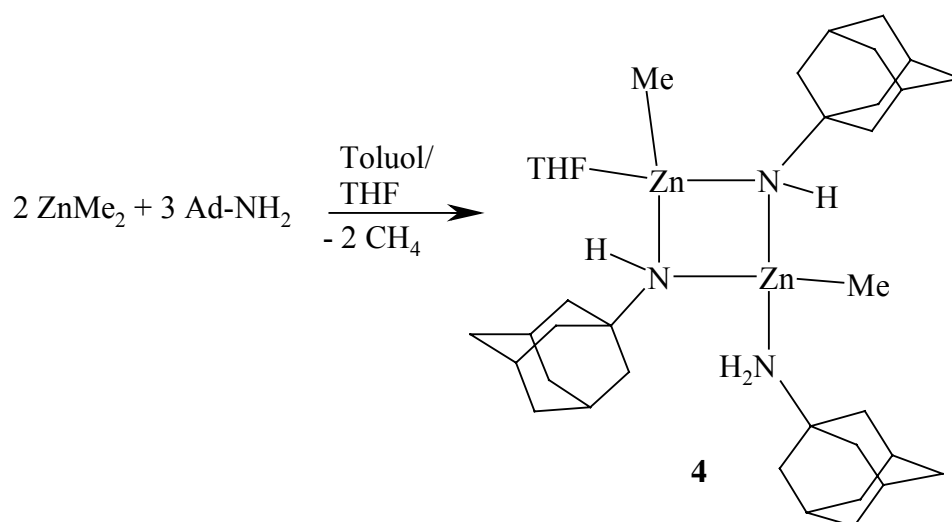


Gleichung 4. Entstehung von Magnesium-bis(triisopropylsilylamid) **3** durch Ligandenaustausch über Magnesium-Zinkate.

Die chemischen Verschiebungen von **3** liegen im erwarteten Bereich und sind Tabelle 1 zu entnehmen. Im Vergleich zum Edukt **2** zeigt sich eine deutliche Hochfeldverschiebung im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 8 ppm.

Die Zinkierung von Adamantylamin mit Dimethylzink führt zu einer klaren Lösung, aus der nach ein paar Minuten Rühren bei R.T. ein farbloser Niederschlag ausfällt. Wird dieser aus

THF umkristallisiert, erhält man nach *Gleichung 5* (Tetrahydrofuran)methylzink-(adamantylamin)methylzink-bis(μ -adamantylamid) **4**. Die Metallierung des Adamantylamins hat nahezu keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Kerne im ^1H - sowie im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die zusätzliche Koordination eines Adamantylamin-Liganden konnte mittels Elementaranalyse zweifelsfrei nachgewiesen und durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.



Gleichung 5. Darstellung von (Tetrahydrofuran)methylzink-(adamantylamin)methylzink-bis(μ -adamantylamid) **4**.

Neben dem Verhältnis Dimethylzink : Adamantylamin von 3 : 2 führt auch die Umsetzung im molaren Verhältnis von 1 : 1 zum obigen Komplex **4**. Dimethylzink ist weder in der Lage, den Adamantylamidsubstituenten noch den koordinierten Adamantylaminliganden zu metallieren. Des weiteren konnte keine Bildung von Zink-bis(adamantylamid) durch intramolekulare Metallierung oder Dismutierung ausgehend von **4** beobachtet werden. Verbindung **4** zeigt somit eindeutig die reduzierte Reaktivität der am Zink gebundenen Methylgruppe, der NH-Gruppe des Amids wie auch des am Zink koordinierten Aminliganden (Ad-NH_2). Die Beschreibung, dass Bis(alkylzink)-tert-butylimid durch Metallierung von tert-Butylamin mit Dialkylzink^{[33][34]} darstellbar ist, steht nicht im Einklang mit unseren Untersuchungen.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **1** bis **4** (Verschiebungen δ).

	1	2	3		4
Solvens	[D ₈]Toluol	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol		[D ₆]Benzol
<i>¹H-NMR:</i>					
$\delta(\text{ZnCH}_3)$	-0,24	-	-	$\delta(\text{ZnCH}_3)$	0,77 / -0,09
$\delta(\text{ZnCH}_2\text{CH}_3)$	-	0,62	-	$\delta(\text{CH}(\text{Ad}))$	1,95
$\delta(\text{ZnCH}_2\text{CH}_3)$	-	1,52	-	$\delta(\text{CH}_2(\text{Ad}))$	1,53
$\delta(\text{SiCHMe}_2)$	0,98	1,02	1,18	$\delta(\text{thf})$	3,57
$\delta(\text{SiCHMe}_2)$	1,07	1,08	1,35	$\delta(\text{thf})$	1,41
$\delta(\text{NH})$	-0,77	-0,69	2,10	$\delta(\text{NH})$	n.b. ^[a]
<i>¹³C{¹H}-NMR:</i>					
$\delta(\text{ZnCH}_3)$	-8,97	-	-	$\delta(\text{ZnCH}_3)$	-0,77 / -6,73
$\delta(\text{ZnCH}_2\text{CH}_3)$	-	4,55	-	$\delta(\text{C}_q(\text{Ad}))$	46,25
$\delta(\text{ZnCH}_2\text{CH}_3)$	-	12,50	-	$\delta(\text{CH}(\text{Ad}))$	36,38
$\delta(\text{SiCHMe}_2)$	13,17	13,38	14,42	$\delta(\text{CH}_2(\text{Ad}))$	30,02
$\delta(\text{SiCHMe}_2)$	18,68	18,70	19,69	$\delta(\text{thf})$	67,56 / 25,56
<i>²⁹Si{¹H}-NMR:</i>					
$\delta(\text{Si})$	12,06	11,9	3,91		-

^[a] nicht beobachtet (n.b.)

Bei den Verbindungen **1** – **4** kann man im Infrarot-Spektrum die jeweiligen NH-Schwingungen beobachten. Man findet jeweils drei Banden im Bereich zwischen 3487 und 3165 cm⁻¹, die auf die dimere Struktur der Verbindungen in Lösung zurückzuführen ist. Man beobachtet die antisymmetrische Schwingung der beiden möglichen Isomeren (*trans* und *cis*) sowie die symmetrische Schwingung des *cis*-Isomeren. Die symmetrische Schwingung des *trans*-Isomeren tritt im IR-Spektrum nicht auf.

2.1.3 Molekülstrukturen

Molekülstrukturen von Methyl- (**1**) und Ethylzink-triisopropylsilylamid **2**

Die Verbindungen **1** und **2** kristallisieren monoklin mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülhälften pro asymmetrischer Einheit. Beide Moleküle werden durch das kristallographische Inversionszentrum vervollständigt. Damit befinden sich vier Moleküle in einer Elementarzelle.

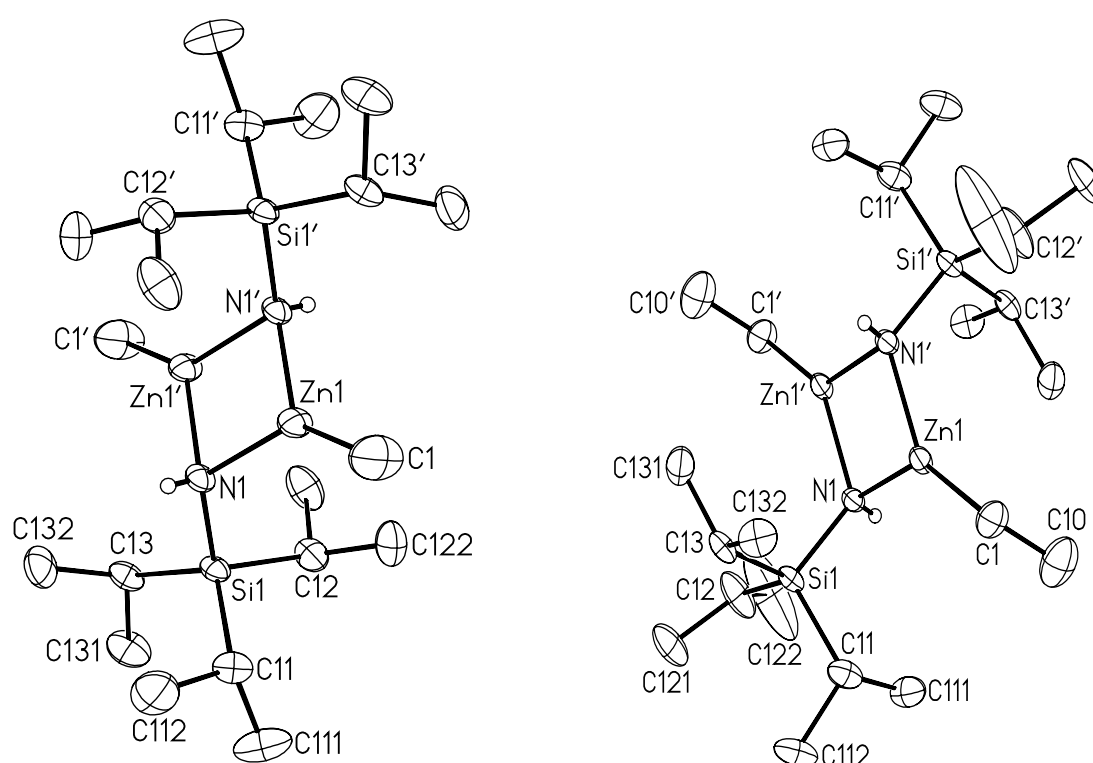


Abbildung 3. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **1** (links) und **2** (rechts). Es wurden nur die Moleküle aus Tabelle 2 mit $n = 1$ dargestellt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die durch Inversionssymmetrie erzeugten Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Die Stickstoff-gebundenen H-Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt, alle anderen Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben.

Der zentrale, planare Zn_2N_2 -Ring von **1** und **2** ist nahezu rechtwinklig und zeigt nur unerhebliche Abweichungen von einem Quadrat. Die Koordinationssphäre des Zinkatoms ist planar und die Bindungslängen liegen im charakteristischen Bereich.^{[31][40]} Bei diesen Verbindungen beobachtet man den seltenen Fall eines dreifach koordinierten Zinkatoms.^[41] Die Stickstoffatome sind leicht verzerrt tetraedrisch umgeben, die N-Si-Bindung ist mit 174 pm nur etwas länger als im vergleichbaren $[Cp^*Al-NSi^iPr_3]_2$ (173,0(2) pm).^[37] Die N-Zn-

Bindungen liegen bei ca. 202 pm. Alle Strukturparameter schließen eine intramolekulare sterische Spannung aus, somit ist es um so überraschender, dass es nicht möglich ist, die vorhandene NH-Gruppe ein zweites Mal zu zinkieren, um ein Imid zu erhalten. Somit muss es sich hier um elektronische Effekte handeln, bedingt durch die hohe Elektronendichte am Stickstoffatom auf Grund der elektronenschiebenden Silyl- sowie Alkylzinkgruppe.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen **1** und **2**. Die kristallographisch über Inversionszentrum erzeugten Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet.

	1		2	
	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1	Molekül 2
<i>Bindungslängen [pm]:</i>				
Zn(n)-C(n) ^[a]	194,3(3)	194,4(3)	196,4(4)	196,2(4)
Zn(n)-N(n)	201,5(2)	202,2(2)	204,5(3)	204,2(3)
Zn(n)-N(n)'	204,0(2)	203,4(2)	201,5(3)	201,1(3)
N(n)-Si(n)	173,8(2)	173,8(2)	174,3(3)	174,1(3)
N(n)-H(n)	61(4)	79(4)	74(5)	85(4)
Si(n)-C(n1)	189,3(3)	189,2(2)	189,0(4)	187,7(4)
Si(n)-C(n2)	189,1(3)	188,6(2)	188,7(4)	188,8(4)
Si(n)-C(n3)	188,6(2)	188,7(2)	188,2(4)	189,4(4)
<i>Bindungswinkel [°]:</i>				
C(n)-Zn(n)-N(n)	136,8(1)	135,8(1)	136,7(2)	130,9(2)
C(n)-Zn(n)-N(n)'	133,1(1)	134,4(1)	133,6(2)	139,3(2)
N(n)-Zn(n)-N(n)'	89,95(8)	89,77(7)	89,7(1)	89,7(1)
Zn(n)-N(n)-Si(n)	123,6(1)	121,0(1)	118,1(2)	117,8(2)
Zn(n)'-N(n)-Si(n)	118,6(1)	120,1(1)	122,6(2)	123,4(2)
Zn(n)-N(n)-Zn(n)'	90,05(8)	90,23(7)	90,3(1)	90,3(1)
Zn(n)-N(n)-H(n)	110(4)	114(3)	111(4)	113(3)
Zn(n)'-N(n)-H(n)	110(4)	103(3)	111(4)	110(3)
Si(n)-N(n)-H(n)	104(4)	107(3)	103(4)	102(3)

^[a] Der Koeffizient n unterscheidet zwischen den Molekülen n = 1 und n = 2.

Molekülstruktur von [1,2-Bis(dimethylamino)ethan] magnesium-bis(triisopropylsilyl-amid) 3.

Die Molekülstruktur und ausgewählte Parameter von **3** sind in *Abbildung 4* dargestellt. Das Magnesiumatom ist verzerrt tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben. Während die Mg-N1-Bindung mit 196,1 pm angegeben werden kann, liegt die koordinative Bindung von Magnesium zu N2A bei 223,9 pm und ist damit wie erwartet deutlich länger.

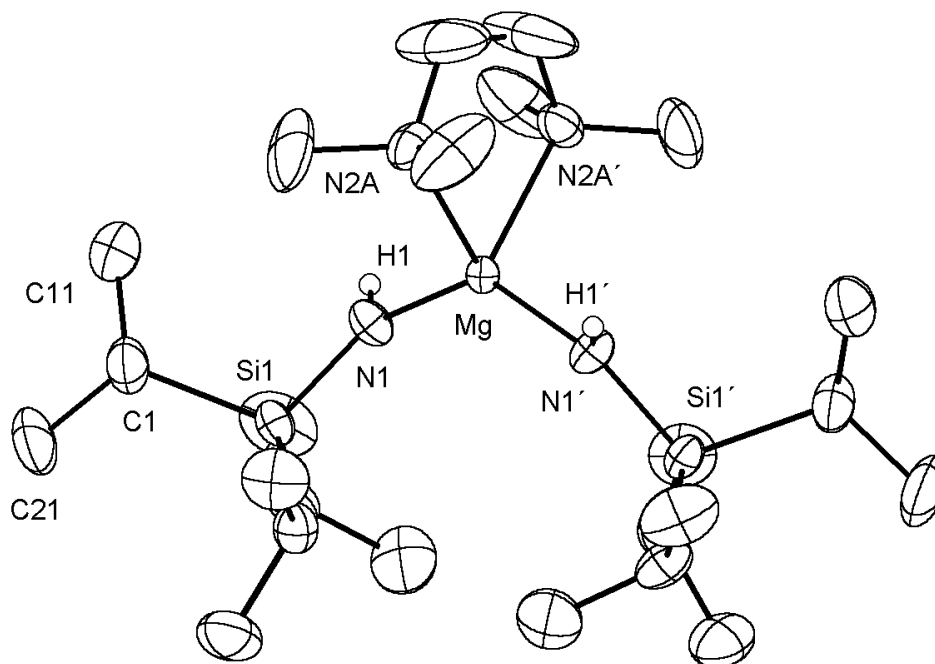


Abbildung 4. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **3**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die Stickstoff-gebundenen H-Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt. Alle anderen Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mg1-N1 196,1(17), Mg1-N2A 223,9(17), N2A-N2A' 82,31(10), N1-Si1 169,1(17), N1-H1 0,73(3), Si1-C3 189,3(2), Si1-C2 190,2(2), Si1-C1 191,0(3), N2A-C2A 145,3(4), N2A-C12A 145,2(3), N2A-C22A 144,3(4); Bindungswinkel [°]: N1-Mg-N1' 134,61(12), N1-Mg-N2A 109,80(7), N1-Mg-N2A' 104,02(7), Si1-N1-Mg 139,15(11), Mg-N1-H1 110(2), Si1-N1-H1 111(2).

Im Vergleich zu den Verbindungen **1** und **2** bzw. dem dimeren Bis[(tetrahydrofuran)-methylmagnesium-triisopropylsilylamid]^[42] findet man bei **3** eine um 5 bzw. 4 pm verkürzte N-Si-Bindung von 169 pm. Dies lässt sich auf eine sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffatoms (N1) zurückführen. Dadurch besitzt dieser eine trigonal planare Umgebung (Winkelsumme von 360°). Die Umhybridisierung wird durch den bei der Hyperkonjugation gewonnen Energiebetrag ermöglicht. Durch diese Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom (p -Orbital) in die freien σ^* -Orbitale der Si-C-Bindungen verlängern sich diese erkennbar. C1 hat mit einem Torsionswinkel von 69° die am ehesten parallele Ausrichtung der drei σ^* -Orbitale zum p -Orbital des Stickstoffs und somit auch die längste Si-C-Bindung mit 191 pm. Die Si-C3-Bindung liegt fast senkrecht zum p -Orbital an N1 (Torsionswinkel von 8°)

und hat somit die geringste Wechselwirkung mit diesem. Dadurch begründet sich die vergleichbar kürzere Bindungslänge von 189 pm. Die Länge der Si-C2-Bindung (190 pm) liegt zwischen den beiden vorher genannten (Torsionswinkel von 54°).

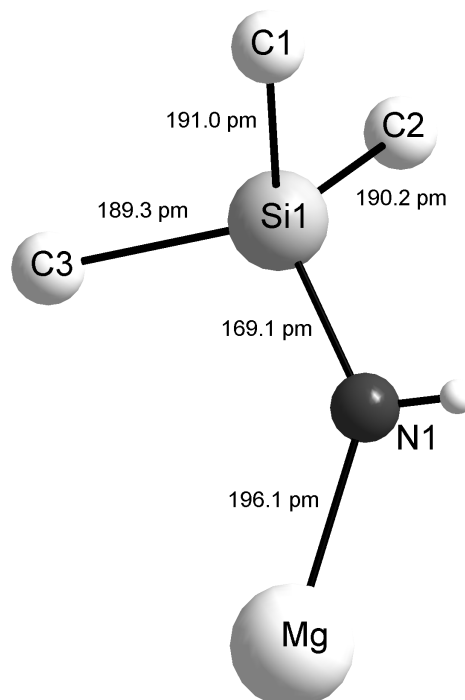


Abbildung 5. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **3**. Die Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt. Erkennbar sind die Abhängigkeiten der Si-C-Bindungslängen von der Anordnung der Si-C-Bindung zum p-Orbital des Stickstoffs (senkrecht zur Papierebene).

*Molekülstruktur von (Tetrahydrofuran)methylzink-(adamantylamin)methylzink-bis(μ -adamantylamid) **4**.*

Die Molekülstruktur von **4** und deren ausgewählte Strukturparameter sind in *Abbildung 6* wiedergegeben. Auf Grund sterischer Gründe ergibt sich eine transannulare *cis*-Anordnung im Molekül. Die im Vergleich zu **1** und **2** höhere Koordinationszahl von vier an den Zinkatomen führt zu einer Zn-C-Bindungslänge von etwa 198 pm. Die koordinative Umgebung der beiden Zinkatome ist unterschiedlich. Ein Metallzentrum (Zn2) ist an ein Tetrahydrofuranmolekül gebunden, während an das andere (Zn1) ein Adamantylamin-Ligand koordiniert ist. Daraus folgt ein Unterschied der Zn-N-Abstände von etwa 4 pm (Zn1-N3 207,3(1), Zn1-N4 208,0(1), Zn2-N3 204,0(1), Zn2-N4 203,9(1) pm). Der Zn2-O6-Abstand von 240,1(1) pm ist extrem groß. In vergleichbaren Ethylzinkamiden wie [EtZn(NHMe)(THF)]₂ (224 und 232 pm)^[31] oder [EtZnN(H)naphthyl(THF)]₃ (Durchschnittswert von 220 pm)^[32] wurden wesentlich kürzere Zn-O-Bindungen beobachtet. Im monomeren Bis(tetrahydrofuran)zink-bis(diphenylamid) wurden Zink-Sauerstoff-Abstände von annähernd 210 pm gefunden.^[43] Der

lockere Kontakt zwischen dem Zinkatom (Zn2) und dem THF-Liganden führt zu einer leichten Abweichung von der Planarität des ZnN₂C-Fragments (Winkelsumme an Zn2: 357,1°). Der Adamantylamin-Ligand weist einen Zn1-N5-Abstand von 220,4(1) pm auf und liegt somit im üblichen Bereich von Verbindungen mit zentralem Zinkatom, an das ein Amin gebunden ist.^{[44][45]} Die Winkelsumme an Zn1 beträgt, unter Vernachlässigung von N5, 343,9° und bestätigt die verzerrt tetraedrische Umgebung dieses Metallzentrums.

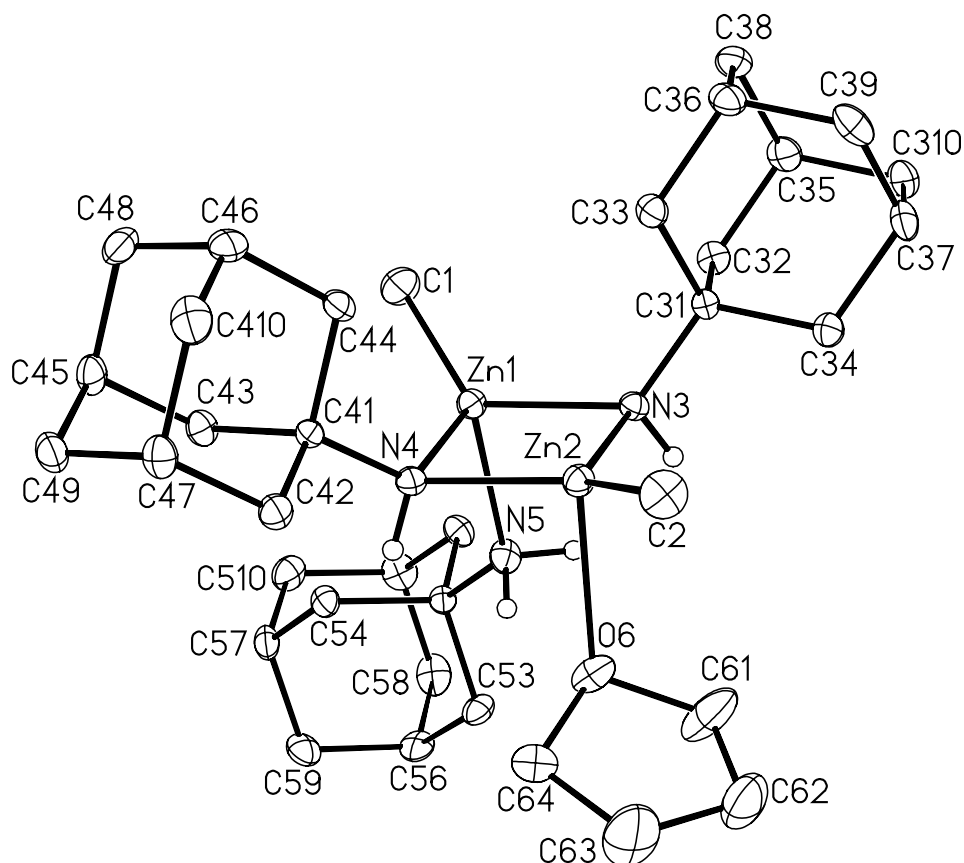


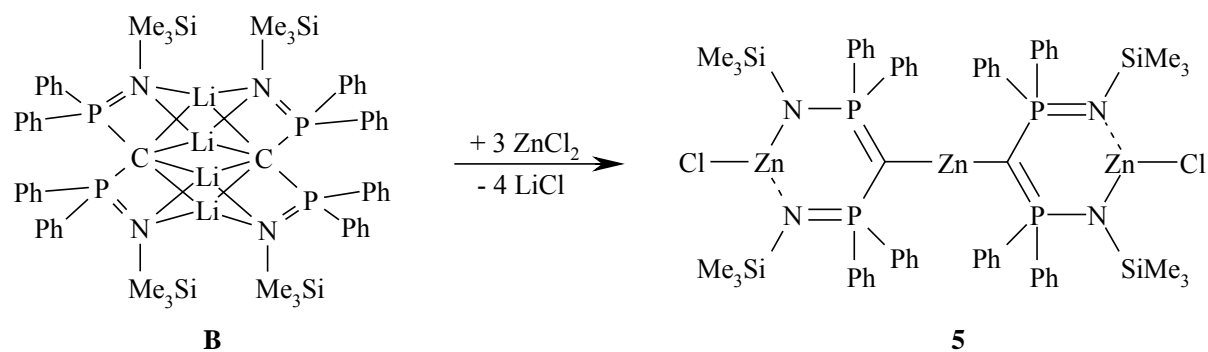
Abbildung 6. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **4**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die Stickstoff-gebundenen H-Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt. Alle anderen Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1-C1 199,8(2), Zn1-N3 207,3(1), Zn1-N4 208,0(1), Zn1-N5 220,4(1), Zn2-C2 198,3(2), Zn2-N3 204,0(1), Zn2-N4 203,9(1), Zn2-O6 240,1(1), N3-C31 147,3(2), N4-C41 146,9(2), N5-C51 148,2(2); Bindungswinkel [°]: N3-Zn1-N4 89,40(5), Zn1-N4-Zn2 89,47(5), N4-Zn2-N3 91,47(5), Zn1-N3-Zn2 89,64(5), C1-Zn1-N3 127,83(6), C1-Zn1-N4 126,65(7), C2-Zn2-N3 129,27(7), C2-Zn2-N4 136,31(7).

2.1.4 Molekülstruktur von Zink-bis[κ^2 -*N,N'*-chlorzink-*N*-trimethylsilylamino-diphenylphosphoranyl]methandiid **5**

In der Literatur wurden bereits zweifach geminal alkylzinksubstituierte Methane beschrieben. Bei 1,1-Dihalogenalkanen kann Zink in die Halogen-Kohlenstoff-Bindungen eingeschoben werden und es entstehen Verbindungen des Typs $\text{H}_2\text{C}(\text{ZnX})_2$ ^{[46][47][48]} und $\text{RCH}(\text{ZnX})_2$ ^[49]. Durch Aktivierung mit Blei^[46] oder Kupfer^[49] können Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten erhöht werden. Durch Reaktion von Alkenyllithium- und zink-Verbindungen erhält man ebenfalls diese Verbindungsklasse. Die bislang einzige Strukturaufklärung eines geminal bis(alkylzink)-substituierten Methans gelang RASTON et al. mit dem Tetrameren [(2-Pyridyl)(SiMe₃)CZn]₄^[50]. Bei dieser Verbindung sind die geminalen C-Zentren verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei der Zn-C-Zn-Winkel bei 82° beobachtet werden kann. Die dreifach koordinierten Metallatome befinden sich nicht exakt auf einer Ebene mit den sie umgebenden Atomen, die Winkelsumme beträgt 355°. Die Zn-C-Abstände liegen im üblichen Bereich für Alkyl-Zink-Bindungen. Das hohe Interesse an diesen Verbindungen lässt sich auf ihr Potential für die Entwicklung neuer Reaktionswege in der Organischen Synthese zurückführen.^[51]

Mittels des Bis(*N*-trimethylsilylamino-diphenylphosphoranyl)methans **A**^[52] steht ein Ligand zur zweifachen Metallierung am zentralen C-Atom zur Verfügung. Durch die Phosphoratome ist die Acidität der beiden Protonen stark erhöht und mittels der ³¹P-NMR-Spektroskopie kann die Reaktion sehr gut verfolgt werden. Durch einfache Metallierung entstehen Verbindungen des Typs $\text{RMCH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2$ ($\text{RM} = \text{Li}$ ^[53]; MeZn ^[54]), wobei die Lithiumverbindung mit Metallsalzen unter Eliminierung von Lithiumhalogenid zu $\text{R}'_2\text{MCH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2$ ($\text{R}' = \text{Cl}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)^[53] umgesetzt werden kann. Bringt man **A** mit $\text{Zr}(\text{Bzl})_4$ zur Reaktion, erhält man nach Abspaltung zweier Äquivalente Toluol $(\text{Bzl})_2\text{Zr}=\text{C}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2$, ein Zirkonium-methandiid.^[55] Durch zweifache Lithiierung des Liganden entsteht das dimere Dilithiumsalz $[\text{Li}_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]_2$ **B**, ebenfalls ein Methandiid.^{[56][57]} Die beiden C²⁻-Atome in diesem Dimer liegen jeweils ober- und unterhalb des zentralen Li₄-Rings. Die Li-Atome sind durch die silylierten Imingruppen intramolekular abgesättigt.

Setzt man **B** in Toluol mit Zink(II)chlorid nach *Gleichung 6* um, kann man Zink-bis[κ^2 -*N,N'*-chlorzink-*N*-trimethylsilylamino-diphenylphosphoranyl]methandiid **5** über eine Röntgenstrukturbestimmung nachweisen. Die auch als Zink-silylamid aufzufassende Verbindung zeigt in Lösung eine Verschiebung von ca. $\delta = 30$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.



Gleichung 6. Metathesereaktion von $[\text{Li}_2\text{C}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]_2$ **B** mit Zink(II)chlorid zu **5**.

Da offensichtlich Zersetzungsreaktionen von **5** auftreten, konnte diese Verbindung nicht anderweitig analysiert werden. Es handelt sich hierbei aber um eine äußerst spektakuläre Verbindung, weshalb die Molekülstruktur im folgenden diskutiert werden soll. Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome sind *Abbildung 7* zu entnehmen.

Bei Zink-bis[κ^2 -*N,N'*-chlorzink-*N*-trimethylsilylamino-diphenylphosphoranyl]methandiid **5** sind zwei Einheiten $\text{C}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{ZnCl}$ an Zn1 gebunden. Das zentrale Zinkatom ist von vier Phenylsubstituenten umgeben und so sterisch abgeschirmt. Durch den sterischen Anspruch dieser Phenylreste sind die zwei Liganden um 88° gegeneinander verdreht. Der C2-Zn1-C1 -Winkel ist nahezu linear. Der kurze Zn1-C1 -Abstand von 191 pm liegt im charakteristischen Bereich wie z.B. in $\text{PhZnC}(\text{SiMe}_3)_3$,^[58] bei dem ebenfalls ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom am Zink gebunden ist. C1 ist trigonal planar umgeben, die Winkelsumme beträgt 360° . Der Zn1-C1-P11 -Winkel (123°) ist entgegen dem Zn1-C1-P12 -Winkel (117°) aufgeweitet, was auf die sterische Abstoßung der Phenylgruppe C11X von den Silylgruppen des zweiten Liganden zurückzuführen ist. Die $\text{CP}_2\text{N}_2\text{Zn}$ -Sechsringe sind leicht wannenförmig angeordnet und die Phosphoratome liegen mit C1 in einer Ebene, der P11-C1-P12 -Winkel beträgt 120° , die P-C1 -Abstände liegen bei 172 pm. Diese Werte lassen sich auch im monomeren $\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{ZnMe}$ beobachten. Die Phosphoratome sind tetraedrisch von jeweils vier Atomen umgeben und die P-N -Bindungslängen liegen mit ca. 163 pm über denen des monozinkierten Liganden (159 pm).^[54] Die sp^2 -hybridisierten N-Atome sind fast trigonal planar koordiniert (Winkelsumme 359°), ebenso die beiden Zinkatome Zn2 und Zn3 (360°). Der N11-Zn2 -Abstand von 195 pm ist relativ kurz, der transannulare $\text{Zn}\cdots\text{C}$ -Abstand

(Zn2...C1: 304 pm; Zn3...C2 305 pm) länger als im vergleichbaren $\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{ZnMe}$.^[54]

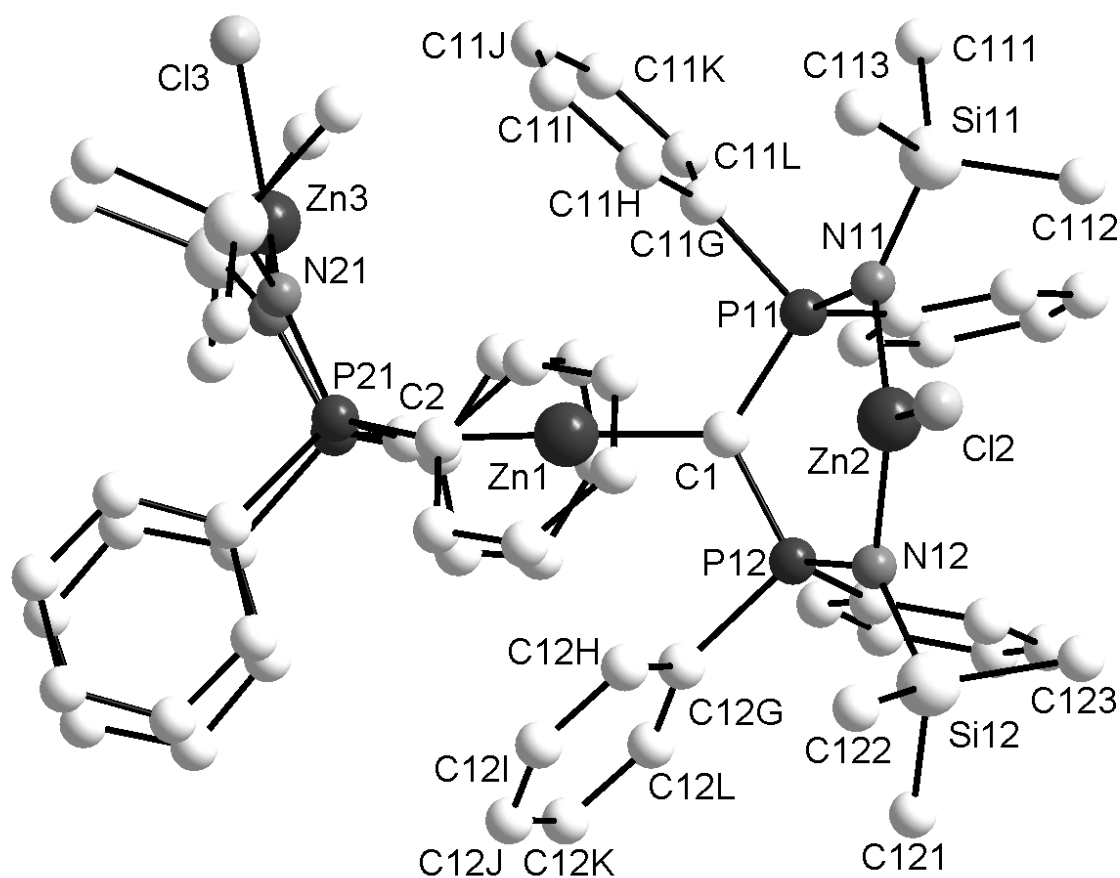


Abbildung 7. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **5**. Die Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt. Alle Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn(1)-C(1) 1,908(3), Zn(1)-C(2) 1,911(3), Zn(2)-N(12) 1,940(3), Zn(2)-N(11) 1,949(3), Zn(2)-Cl(2) 2,1857(9), Zn(2)-P(11) 2,9259(9), Zn(3)-N(22) 1,949(2), Zn(3)-N(21) 1,960(3), Zn(3)-Cl(3) 2,2066(10), C(1)-P(12) 1,718(4), C(1)-P(11) 1,719(3), P(11)-N(11) 1,635(2), P(11)-C(11G) 1,805(4), P(11)-C(11A) 1,821(3), N(11)-Si(11) 1,740(3), Si(11)-C(112) 1,865(4), Si(11)-C(111) 1,877(4), Si(11)-C(113) 1,877(5), N(22)-Si(22) 1,758(3), Si(22)-C(223) 1,867(4), Si(22)-C(221) 1,867(4), Si(22)-C(222) 1,873(3), Bindungswinkel [°]: C(1)-Zn(1)-C(2) 178,58(15), N(12)-Zn(2)-N(11) 121,09(10), N(12)-Zn(2)-Cl(2) 119,41(8), N(11)-Zn(2)-Cl(2) 119,34(8), N(12)-Zn(2)-P(11) 90,88(7), N(11)-Zn(2)-P(11) 31,86(7), Cl(2)-Zn(2)-P(11) 149,14(4), N(22)-Zn(3)-N(21) 119,77(11), N(22)-Zn(3)-Cl(3) 121,51(9), N(21)-Zn(3)-Cl(3) 118,32(8), P(12)-C(1)-P(11) 120,24(17), P(12)-C(1)-Zn(1) 116,87(16), P(11)-C(1)-Zn(1) 122,50(19), N(11)-P(11)-C(1) 113,90(14), N(11)-P(11)-C(11G) 109,46(16), C(1)-P(11)-C(11G) 105,95(15), N(11)-P(11)-C(11A) 109,41(14), C(1)-P(11)-C(11A) 111,65(15), C(11G)-P(11)-C(11A) 106,12(17), N(11)-P(11)-Zn(2) 38,99(10), C(1)-P(11)-Zn(2) 76,95(10), C(11G)-P(11)-Zn(2) 134,58(12), C(11A)-P(11)-Zn(2) 114,83(12), P(11)-N(11)-Si(11) 130,99(17), P(11)-N(11)-Zn(2) 109,15(14), Si(11)-N(11)-Zn(2) 119,84(13);

2.2 Synthese, Struktur und Reaktivität von Aminomethylpyridin-zinkdihalogeniden: Abhängigkeit des Zn-N-Abstandes vom R-Zn-R'-Winkel^[59]

2.2.1 Einführung

Zinkkomplexe enthalten bevorzugt ein vierfach koordiniertes Metallzentrum, wenn kein intramolekularer sterischer Druck niedrigere Koordinationszahlen erzwingt. Beispielsweise beobachtet man beim hygroskopischen THF-Addukt von ZnCl_2 die Bildung eindimensionaler Stränge der Form $[(\text{THF})\text{ZnCl}(\mu\text{-Cl})]_\infty$.^[60] Unter Ausnutzung des Chelateffekts entstehen besonders stabile Komplexe des Typs $(\text{L}_2)\text{ZnRR}'$ mit zweizähligen Aminobasen L_2 wie TMEDA oder 2,2'-Bipyridin, wobei die Substituenten R und R' Alkyl-, Aryl-, Halogenid- oder Pseudohalogenid-Liganden sein können. Unabhängig von der Natur der Reste R und R' findet man einen linearen Zusammenhang zwischen dem RZnR' -Winkel und dem mittleren Zn-N-Abstand (Abbildung 8).^{[45][61]} Bisher wurden bei diesen Untersuchungen symmetrische Aminobasen verwendet, wobei das sterisch anspruchsvollere 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA) im Allgemeinen zu großen Zn-N-Bindungslängen unter Verwirklichung großer RZnR' -Winkel führt.

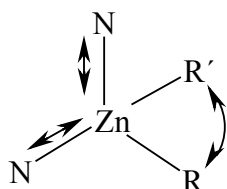


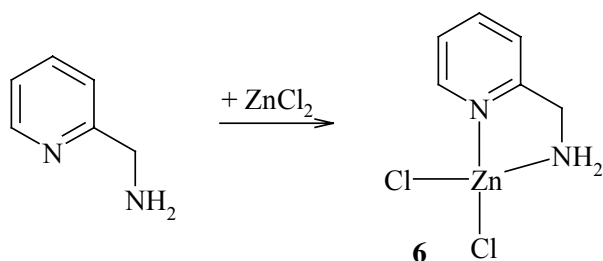
Abbildung 8. Aufweitung des R-Zn-R'-Winkels bei gleichzeitiger Verlängerung der Zn-N-Bindungen.

Zinkdihalogenide werden in der organischen Synthese oft als Katalysatoren eingesetzt, ohne dass deren genauen Koordinationseigenschaften untersucht werden. In Anwesenheit von Halogeniden bilden sich leicht Tetrahalogenozinkate, deren Reaktivität größer sein kann als die der Edukte. Beispielhaft seien aus jüngster Zeit SrZnCl_4 und BaZnCl_4 genannt.^[62] Besonderes Interesse wird seit einigen Jahren den Komplexen der Zinkdihalogenide entgegengebracht, da sie als Edukt für Derivatisierungen eingesetzt werden können und so mit geeigneten Liganden als Modellsubstanzen für die Bindungssituation des Zinks in biologischen Umgebungen dienen^[63] oder biologisch und pharmazeutisch aktiv sein können.^[64] Neben den strukturellen Besonderheiten weisen die hier beschriebenen Aminomethylpyridinzinkdihalogenide (AMP) ZnX_2 mehrere funktionelle Gruppen auf. Die Halogenidanionen stehen für Metathesereaktionen zur Verfügung, während die Aminoreste mit Ketonen Kondensations-

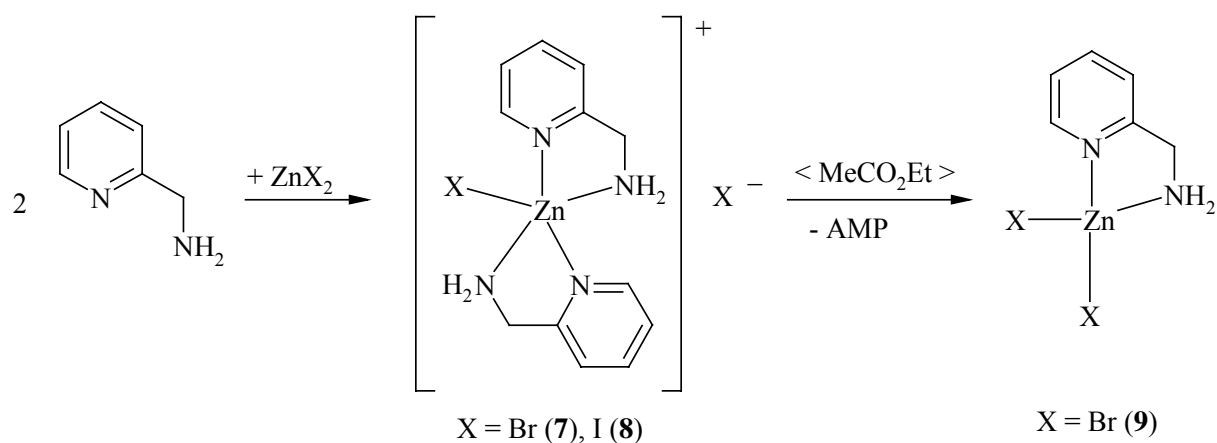
reaktionen eingehen können. Einige 2-Aminomethylpyridylkomplexe von Metall(II)ionen wurden in der Literatur spektroskopisch beschrieben.^{[65][66][67][68]}

2.2.2 Synthese und Reaktivität

2-Aminomethylpyridin addiert in THF an Zinkdichlorid unter Bildung des schwerlöslichen, farblosen Aminomethylpyridinzinkchlorids **6**, das aus einem Methanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert wird (*Gleichung 7*). Die entsprechende Reaktionsführung mit den schwereren Homologen der Zinkdihalogenide, Zinkdibromid und Zinkdiiodid, liefert quantitativ schwerlösliches Bis(aminomethylpyridin)zinkdibromid **7** und Bis(aminomethylpyridin)zinkdiiodid **8**, welche beide nach dem Umkristallisieren aus Wasser in Form von quaderförmigen Kristallen anfallen (*Gleichung 8*). Die Verbindungen **7** und **8** entstehen sowohl bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten Aminomethylpyridin mit einem Äquivalent ZnX_2 ($X = Br, I$) wie auch bei der Umsetzung der gleichen Edukte im Verhältnis 1 : 1. Erhitzt man **7** in Ethylsigsäureester für zwei Stunden unter Rückfluss, dissoziiert dieser Komplex in Aminomethylpyridin und farbloses Aminomethylpyridinzinkdibromid **9** wie in *Gleichung 8* gezeigt. Der Zinkdibromid-Komplex **9** ist schwerer löslich als der Zinkdichlorid-Komplex **6**.



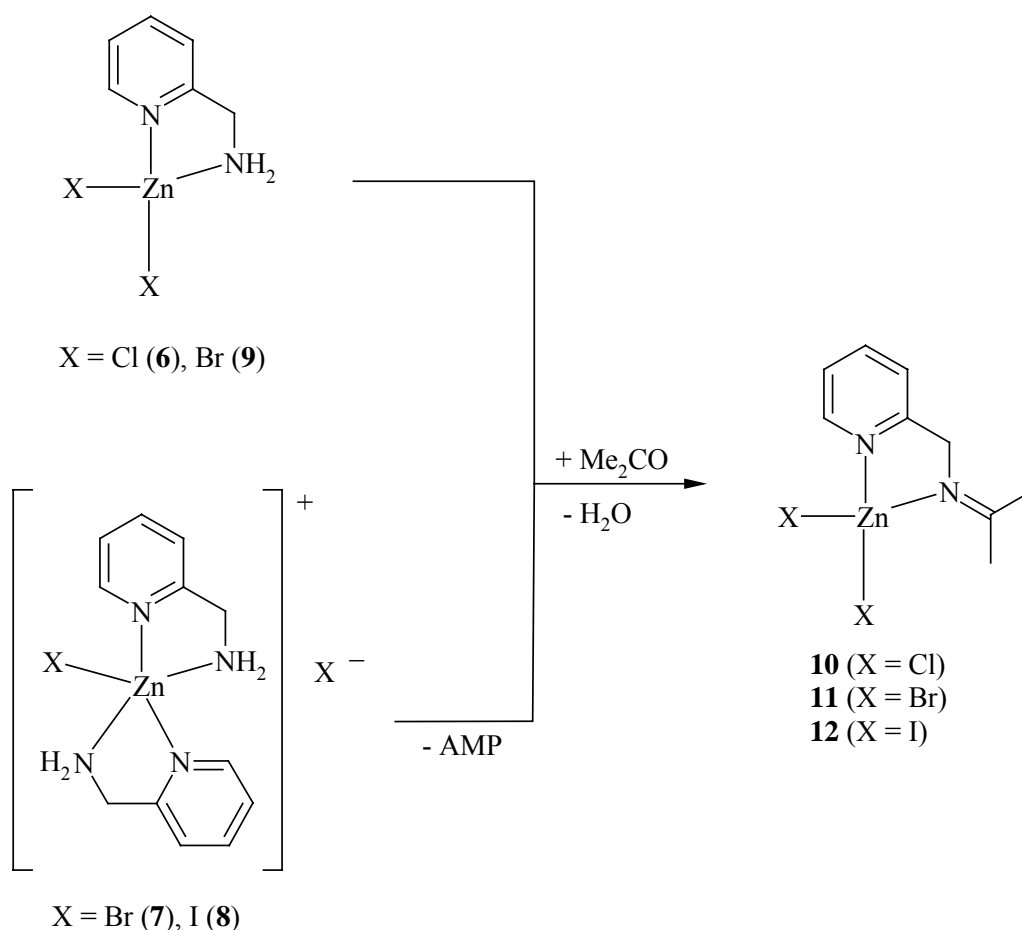
Gleichung 7. Addition von Zink(II)chlorid an 2-Aminomethylpyridin.



Gleichung 8. Bildung von Bis(aminomethylpyridin)zinkdihalogenid ($X = Br, I$) mit anschließender Abspaltung eines Äquivalents 2-Aminomethylpyridin in Esigsäureethylester.

Setzt man die Verbindungen **6**, **7**, **8** und **9** mit Aceton im Überschuss in der Hitze um, so erhält man die jeweiligen Kondensationsprodukte 2-Propylidenaminomethylpyridinzinkdichlorid **10**, Propylidenaminomethylpyridinzinkdibromid **11** sowie Propylidenaminomethylpyridinzinkdiiodid **12** (Gleichung 9). Die farblosen Verbindungen **10** bis **12** lassen sich aus Aceton umkristallisieren.

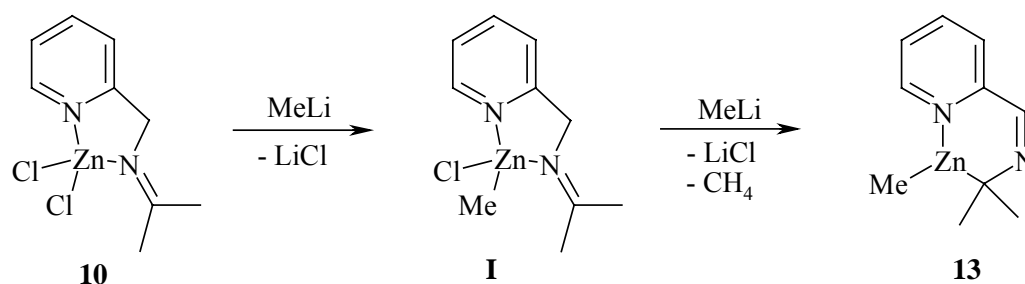
Eine 1,3-H-Verschiebung und die Bildung des Isopropyliminomethylpyridin-Liganden^[69] wurde bei keiner dieser Reaktionen beobachtet.



Gleichung 9. Katalysierte Kondensationsreaktion zu Propylidenaminomethylpyridinzinkdihalogenid **10** (Cl), **11** (Br) und **12** (I).

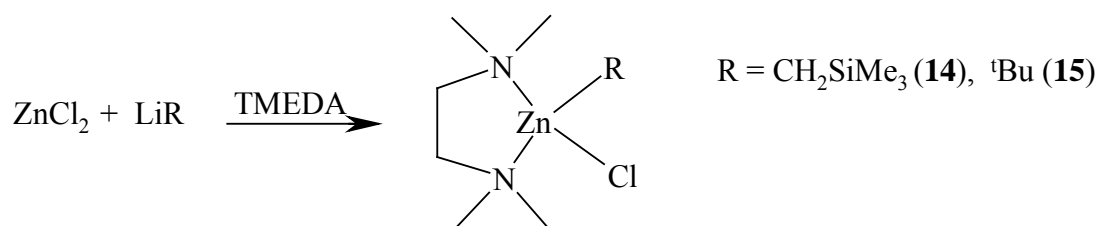
Setzt man 2-Propylidenaminomethylpyridinzinkdichlorid **10** mit zwei Äquivalenten Lithiummethanid um, erhält man eine leuchtend orange Lösung, aus der in sehr geringer Ausbeute Methylzink-2-azabenzylidenaminopropan-2-ylid **13** in Form roter rautenförmiger Kristalle isoliert werden kann (Gleichung 10). Zunächst ist von einem Methyl-Chlor-Austausch auszugehen, dessen heteroleptisches Produkt durch die zweizählige Base 2-Propylidenaminomethylpyridin stabilisiert wird. Im zweiten Schritt kommt es zur

Methanabspaltung, wobei das acide Proton der CH₂-Gruppe angegriffen wird. Die folgende Umlagerung führt schließlich entsprechend *Gleichung 10* zu Verbindung **13**.



Gleichung 10. Metall-Halogen-Austausch und anschließende Deprotonierung der Methylengruppe von **I** in α -Stellung.

Um den Zusammenhang zwischen Zn-N-Bindungslängen und R-Zn-R'-Winkeln ging es auch bei der Darstellung von [1,2-Bis(dimethylamino)ethan] trimethylsilylmethylzinkchlorid **14** und [1,2-Bis(dimethylamino)ethan] tert-butylzinkchlorid **15**.



Gleichung 11. Metathesereaktion von Zinkdichlorid mit Lithiumalkylverbindungen unter Anwesenheit von TMEDA.

Ausgehend von Zinkchlorid erhält man durch Salzeliminierung von Lithiumchlorid nach Zugabe von Lithium-trimethylsilylmethanid und anschließender Addition von TMEDA Verbindung **14**. Diese fällt in Form großer farbloser Kristalle an. Zur Darstellung von **15** geht man von Lithium-tert-butanid aus und erhält flache quaderförmige Kristalle.

2.2.3 Molekülstrukturen

Interessant sind die oben besprochenen Komplexe vor allem im Hinblick auf den eingangs erwähnten Zusammenhang zwischen Zn-N-Bindungslängen und R-Zn-R'-Winkeln. Deswegen wurden von den Verbindungen **7**, **8**, **9**, **10** und **12** die Molekülstrukturen ermittelt. Um die in *Tabelle 3* aufgelisteten Strukturparameter miteinander vergleichen zu können, erfolgte die Nummerierung der Atome in allen Verbindungen nach dem gleichen Schema.

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen **7** (X = Br), **8** (X = I), **9** (X = Br), **10** (X = Cl) und **12** (X = I).

	7	8	9	10	12
X	Br	I	Br	Cl	I
Zn1-N1	216,2(3)	217,1(3)	204,4(4)	205,0(3)	205,0(6)
Zn1-N2	205,6(3)	208,0 (4)	205,0(4)	205,4(3)	204,5(6)
Zn1-X1	241,2(1)	260,66(8)	236,0(1)	220,1(5)	254,0(1)
Zn1-X2	-	-	235,7(1)	220,8(5)	255,7(1)
N1-C1	134,5(5)	134,5(6)	133,1(6)	134,4(6)	135(1)
C1-C2	136,2(6)	137,6(6)	136,2(8)	137,1(6)	137(1)
C2-C3	137,6(6)	139,3(7)	135,3(9)	136,5(8)	138(1)
C3-C4	136,6 (6)	138,3(7)	138,3(8)	137,6(7)	137(1)
C4-C5	137,1(6)	138,8(6)	137,4(7)	138,6(6)	138(1)
C5-C6	150,1(6)	150,0(6)	150,4(7)	151,4(6)	147(1)
N1-C5	132,7(5)	134,1(6)	132,6(6)	133,2(6)	135(1)
N2-C6	145,6(5)	147,0(5)	146,0(7)	145,5(6)	149(1)
N2-C7	-	-	-	127,8(6)	127(1)
C7-C8	-	-	-	147,0(7)	148(1)
C7-C9	-	-	-	149,8(8)	151(1)
N1-Zn1-N2	79,3(1)	79,34(14)	82,4(2)	82,2(1)	82,5(3)
X1-Zn1-X2	-	-	114,92(4)	115,52(6)	115,73(4)

Abbildung 9 zeigt die Molekülstrukturen von **7** und **8**, wobei die durch C₂-Symmetrie erzeugten Atome (-x+2, y, -z+1/2) mit einem Apostroph gekennzeichnet sind. Das Zinkatom ist trigonal bipyramidal von vier Stickstoffatomen und einem Halogenatom umgeben, während das zweite Halogenatom isoliert zwischen den Bis(aminomethylpyridin)zinkhalogenid-Kationen eingelagert ist (kürzester Zn-Br₂-Abstand 423 pm; kürzester Zn-I₂-Abstand 477 pm), so dass diese Komplexe besser als Ionenpaare [(AMP)₂ZnX]⁺ X⁻ (X = Br (**7**), I (**8**)) zu formulieren sind.

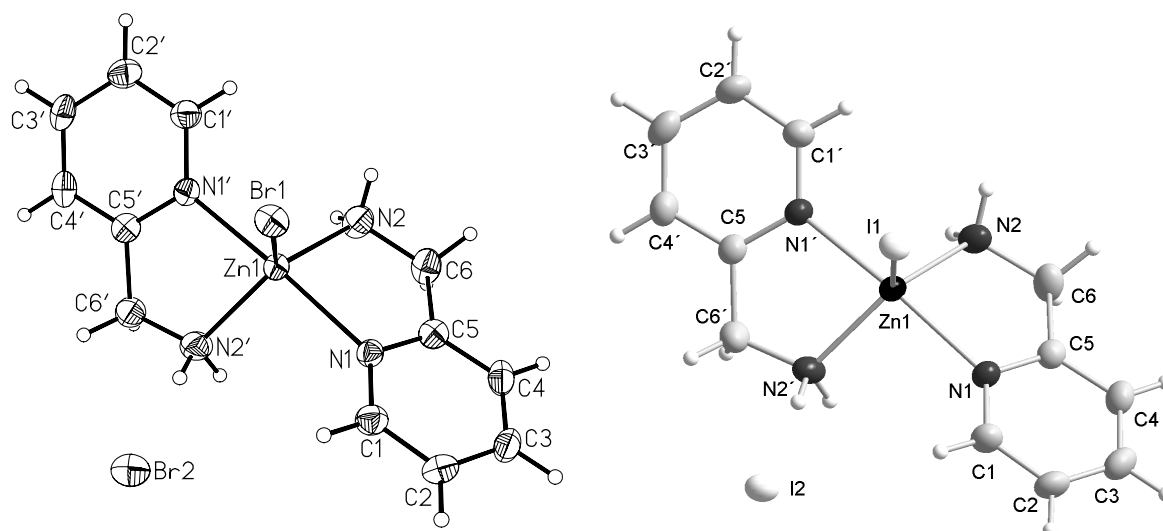


Abbildung 9. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **7** (links) und **8** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40% (links) bzw. 50% (rechts). Die durch die kristallographische C_2 -Achse ($-x+2, y, -z+1/2$) erzeugten Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Die H-Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt.

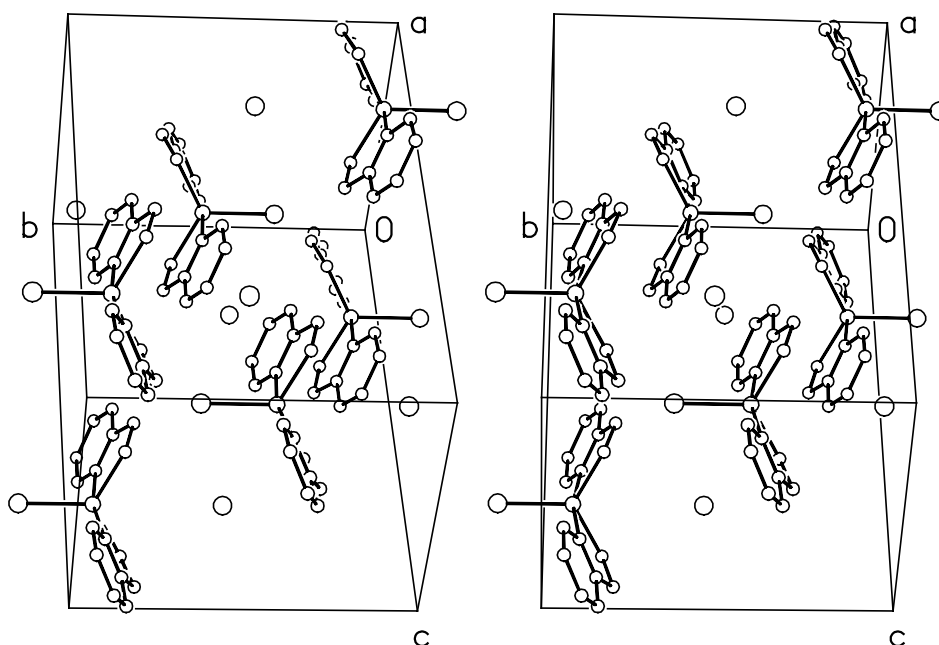


Abbildung 10. Stereoskopische Darstellung der Anordnung der Moleküle von **7** in der Elementarzelle. Die Atome werden mit willkürlichen Radien gezeigt.

Die beiden Pyridin-Gruppen befinden sich in den axialen Positionen ($N1-Zn1-N1'$ **7**: $167,2(2)^\circ$; **8**: $165,1(2)^\circ$), die wesentlich längere $Zn1-N1$ -Bindung im Vergleich zu dem $Zn1-N2$ -Abstand lässt sich mit Hilfe des VSEPR-Modells verstehen. Den äquatorialen Liganden steht mehr Raum zur Verfügung, so dass diese $Zn-N$ -Bindungen kürzer sind. Auch die MO-

Beschreibung mit einer N1-Zn1-N1'-Dreizentren-Vierelektronen-Bindung an einem sp^2 -hybridisierten Zinkatom führt zu einer qualitativ korrekten Wiedergabe der Bindungsverhältnisse. Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome binden in ein am Zinkatom lokalisiertes p_z -Orbital; dadurch beträgt die Bindungsordnung der Zn1-N1-Bindung $\frac{1}{2}$, was eine Bindungsverlängerung um 11 pm zwanglos erklärt. *Abbildung 10* zeigt die Anordnung der Ionen von **7** in der Elementarzelle. Die Bromidanionen weisen keine kurzen Kontakte zu benachbarten Kationen auf; diese Ionenpackung führt zu der beobachteten Schwerlöslichkeit dieser Verbindung in gängigen organischen Lösemitteln. Eine ähnliche Struktur wurde bereits beim Komplex $[(PA)_2ZnI]^+ I^-$ (PA = 2-Pyridincarbaldehyd)^[70] beobachtet.

Bei den Verbindungen **9** (*Abbildung 11*), **10** und **12** (*Abbildung 12*) liegen verzerrt tetraedrisch koordinierte Zinkatome vor. Alle Moleküle weisen Spiegelsymmetrie auf, aber nur bei **10** ist dieses Symmetrieelement ($x, -y+1/2, z$) auch kristallographisch vorgegeben; symmetrieäquivalente Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet. Die Zn1-N1- und Zn1-N2-Bindungen haben in allen Derivaten Werte um 205 pm; auch die N1-Zn1-N2-Bindungswinkel sind erwartungsgemäß innerhalb der Standardabweichungen identisch. Die X-Zn1-X-Winkel liegen bei etwa 115° und zeigen weder eine Abhängigkeit vom Halogenatom noch von der Geometrie an N2. Während man bei **9** einen Aminliganden des Typs RNH_2 vorliegen hat, handelt es sich bei N2 in den Verbindungen **10** und **12** um ein trigonal planar koordiniertes, sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom.

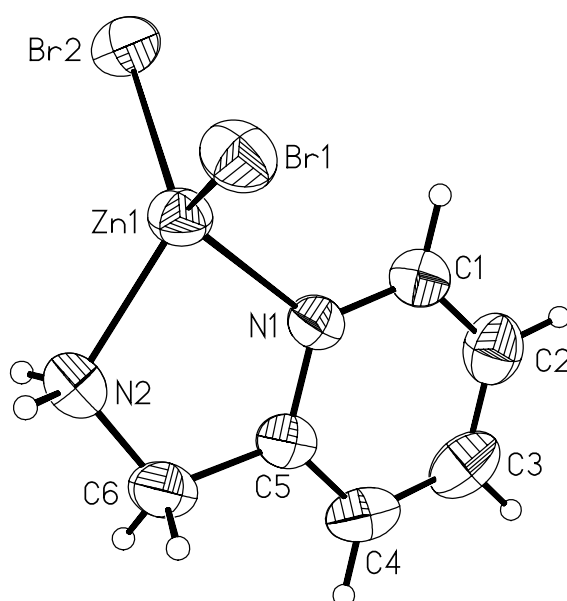


Abbildung 11. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Aminomethylpyridinzinkdibromid **9**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, während die H-Atome mit willkürlichen Radien gezeichnet wurden.

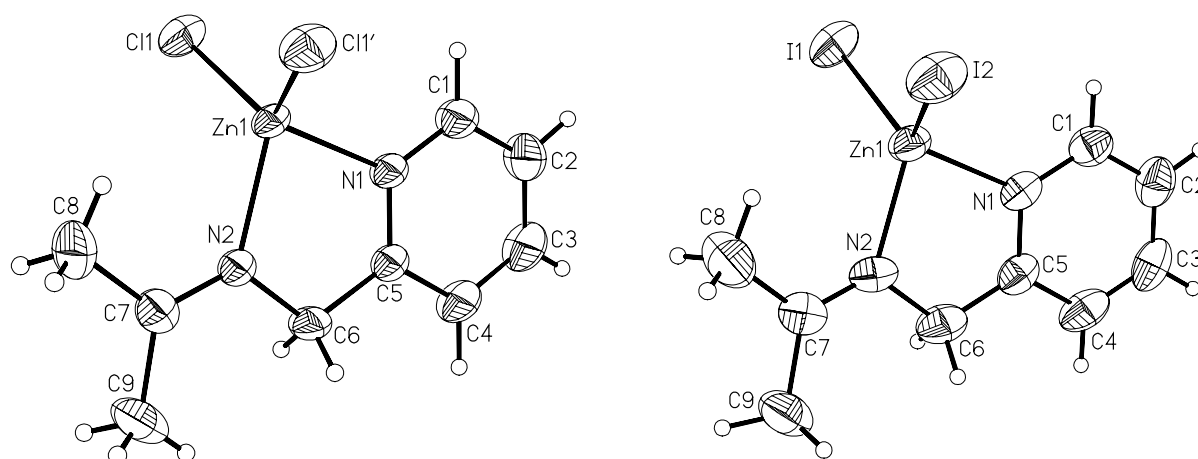


Abbildung 12. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **10** (links) und **12** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, während die Wasserstoffatome mit willkürlichen Radien dargestellt wurden. Die durch eine Spiegelebene ($x, -y+1/2, z$) erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

*Molekülstrukturen von [1,2-Bis(dimethylamino)ethan] trimethylsilylmethylzinkchlorid **14** und -tert-butylzinkchlorid **15**.*

[1,2-Bis(dimethylamino)ethan] trimethylsilylmethylzinkchlorid **14** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Das Zinkatom ist auch hier verzerrt tetraedrisch von den Amin-, Chlor- und Alkylsubstituenten umgeben. Der mit 84° kleinste Winkel befindet sich zwischen N1-Zn1-N2, der größte mit 125° zwischen C7-Zn1-C11. Die Bindungslängen liegen alle im erwarteten Bereich (Zn1-C7: 199 pm, Zn1-C11: 226 pm), die Zn-N Bindungslängen sind innerhalb der Standardabweichungen mit 216 pm gleich lang. [1,2-Bis(dimethylamino)ethan] tert-butylzinkchlorid **15** entspricht strukturell weitgehend **14**, jedoch wird auf eine Diskussion der Molekülstruktur auf Grund eines Datensatzes von schlechter Qualität verzichtet. Somit wurde Verbindung **15** auch nicht mit in *Tabelle 4* aufgenommen.

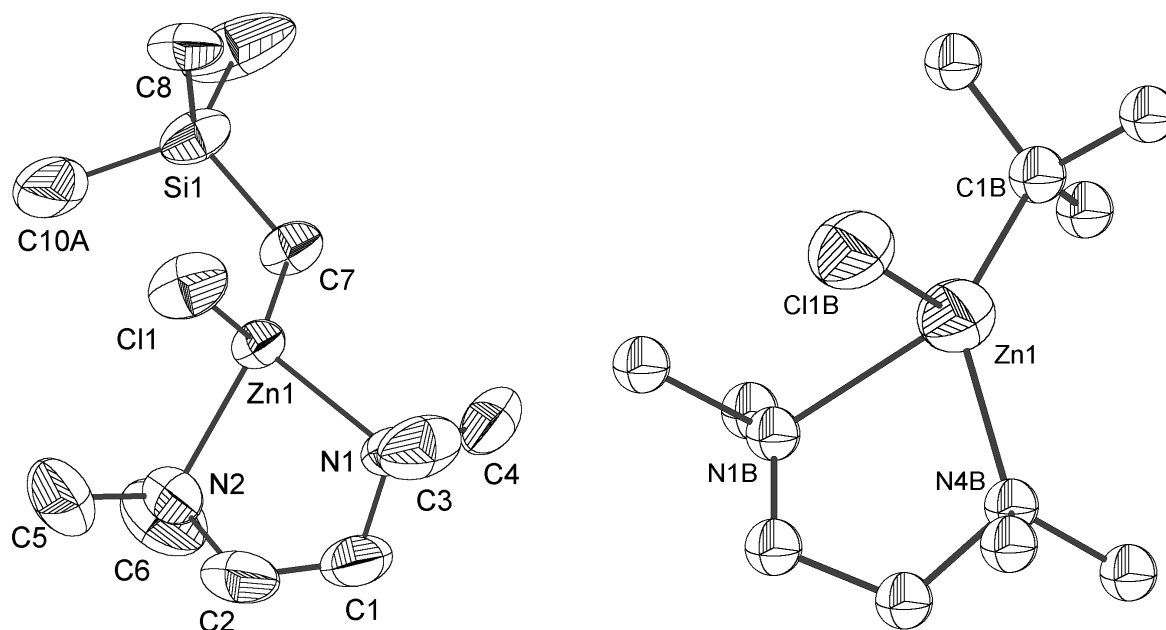


Abbildung 13. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **14** (links) und **15** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Bei **15** wurden die Kohlenstoffatome mit willkürlichen Radien gezeichnet. Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben.

In früheren Arbeiten wurde bereits der lineare Zusammenhang zwischen Zn-N-Abstand und R-Zn-R'-Bindungswinkel in Verbindungen mit vier- oder dreifach koordinierten Zinkatomen beschrieben.^{[45][61]} Die Verbindungen **9**, **10**, **12** und **14** fügen sich in diese in *Abbildung 14* graphisch dargestellte Beziehung ein, die mit den in *Tabelle 4* zusammengestellten Verbindungen berechnet wurde. Dabei liegen die Verbindungen **9**, **10** und **12** im Bereich mit den kürzesten Zn-N-Bindungen (205 pm) und somit den kleinsten R-Zn-R'-Winkeln (116°). Mit zunehmender Basenstärke der zweizähligen Stickstoffbase wird die Zn-N-Bindung gestärkt, was zu einer Bindungsverkürzung führt. Dadurch wird eine Umhybridisierung des Zinkatoms von sp (linear, ohne Neutralligand) zu sp^3 (Tetraederkoordination, vier gleichwertige Liganden) erzwungen. Die einzige Ausnahme in dieser Reihe stellt der TMEDA-Komplex von Diethylzink dar.^[71] Die Autoren finden hier einen unerklärlich langen Zn-C-Abstand von 217(2) pm. Auch die Zn-N- und C-Zn-C-Bindungsparameter gehorchen nicht der oben dargelegten Beziehung. Trotz eines kleinen C-Zn-C-Winkels von 118(1)° wird ein Zn-N-Abstand von 229,4(5) pm beobachtet. Obwohl ein großer Einkristall bei -100°C vermessen wurde und die Verfeinerung bei einem R_1 -Wert von 0,032 konvergierte, erscheinen die Messdaten nicht sehr verlässlich (die C-C-Bindung des Ethylrestes wird beispielsweise mit 129(2) pm angegeben), da nur etwa ein Fünftel (382 Reflexe) der 1860 symmetrieunabhängigen Reflexe beobachtet werden konnte.

Tabelle 4. Abhängigkeit des R-Zn-R'-Bindungswinkels von der Zn-N-Bindungslänge in Verbindungen des Typs (L₂)ZnRR' mit einem tetraedrisch koordinierten Zinkatom.

Verbindung ^[a]	R, R'	Zn-R, Zn-R'	R-Zn-R'	Zn-N	Literatur
9	Br, Br	236	115	205	[59]
10	Cl, Cl	220	116	205	[59]
12	I, I	255	116	205	[59]
[(R ₂ N) ₃ PO]ZnCl ₂	Cl, Cl	223	117	204	[71]
(BPY)ZnCl ₂	Cl, Cl	220	117	206	[72][73]
4	C, N	200, 220	119	208	[25]
(PHEN)Zn(CN) ₂	C, C	199	122	207	[74]
(TMEDA)Zn(CH ₂ Ph) ₂	C, C	204	122	221	[75]
(TMEDA)ZnCl[CH(SiMe ₃)Ph]	C, Cl	201, 225	122	215	[45]
(PY) ₂ Zn(DPY) ₂	N, N	198	124	213	[76][77]
(TMEDA)ZnEtCl	C, Cl	194, 227	125	214	[71]
14	C, Cl	199, 226	125	216	[59]
(BPY)Zn[CH(SiMe ₃) ₂]	C, C	205	126	219	[61]
(TMEDA)ZnCl[CH(SiMe ₂) ₂]	C, Cl	198, 225	127	216	[78]
(DAB)Zn(CF ₃) ₂	C, C	205	128	218	[79]
(TMEDA)ZnMe[CH(SiMe ₃)Ph]	C, C	200, 204	131	223	[45]
(TMEDA)ZnMe ₂	C, C	198	136	227	[80]
(DAB)ZnMe ₂	C, C	203	137	233	[79]
(DAB)ZnEt ₂	C, C	203	138	235	[79]
(DAB)Zn ⁱ Pr ₂	C, C	203	140	234	[79]
(TMEDA)Zn[CH(SiMe ₃)Ph] ₂	C, C	205	142	232	[75]
(TMTA) ₂ ZnMe ₂	C, C	199	145	241	[81]
(TMEDA)Zn(CH ₂ CMe ₃) ₂	C, C	200	148	241	[80]

^[a] 2,2'-Bipyridin BPY, 1,4-Dihydropyridin-1-yl DPY, 1,4-Diazabutadien DAB, 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin PHEN, Pyridin PY, 1,2-Bis(dimethylamino)ethan TMEDA, 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan TMTA, Tris[(4S,7R)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-4,7-methano-2-indazolyl]phosphanoxid (R₂N)₃PO.

Ähnliche Komplexe wurden für Zinkdihalogenide mit 2-Pyridincarbaldehyd (PA) and 6-Methylpyridin-2-carbaldehyd (MPA) beobachtet, allerdings war die Koordination dieser zweizähligen Liganden wegen der längeren Zn-O-Bindungen weniger symmetrisch, was konsequenterweise auch zu größeren X-Zn-X-Winkeln führte.^[70] Während die Zinkdihalogenid-Komplexe vom Typ (PA)ZnX₂ und (PA)₂ZnX₂ molekular mit vier- bzw. sechsfach koordinierten Metallzentren kristallisieren, findet man für das Iodid ein getrenntes Ionenpaar [(PA)₂ZnI]⁺ I⁻ mit einem Zn-Atom der Koordinationszahl fünf.^[70] Durch die festere Bindung der Aminogruppe an das Zinkatom kann beim Bromid **7** bereits eine Dissoziation zu

9 beobachtet werden, während bei der Koordination des PA-Liganden beim Bromid nur die molekulare Form auftritt.

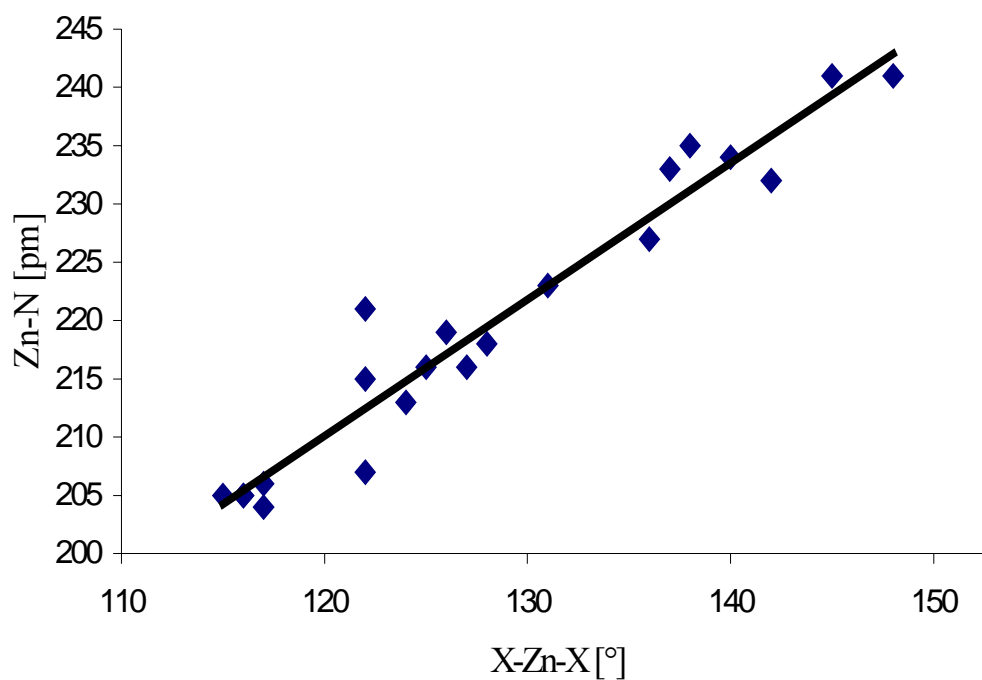


Abbildung 14. Graphische Darstellung der Beziehung zwischen Zn-N-Abstand [pm] und R-Zn-R'-Winkel [°] in Verbindungen des Typs $(L_2)ZnRR'$ (siehe Text).

2.2.4 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe **6** bis **13** sind in *Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.* zusammengestellt, wobei die Nummerierung der Atome mit derjenigen der Kristallstrukturbestimmungen übereinstimmt. Die Parameter des Pyridylfragmentes zeigen keine nennenswerte Abhängigkeit vom Halogenatom. Die Methylengruppe an C6 erfährt durch die Kondensationsreaktion die größte Verschiebung zu tiefem Feld von etwa 1 ppm im ^1H - und 10 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Ein ähnlicher, aber deutlich geringer ausgeprägter Trend wird für den Pyridylrest im Protonenspektrum beobachtet. Eine Zuordnung der NMR-Parameter zu den Methylgruppen an C8 (*trans* zu C6, *cis* zu Zn1) und C9 (*cis* zu C6) erfolgte aufgrund der $^5\text{J}(\text{H,H})$ -Kopplungskonstanten, da die zu C6 *trans*-stehenden Methylgruppen eine um jeweils etwa 0,7 Hz größere Kopplungskonstante aufweisen. Diese sind zudem stärker zu tieferem Feld verschoben.

Methylzink-2-azabenzylidenaminopropan-2-ylid **13** nimmt eine Sonderstellung in der Reihe auf, da es sich hier um ein Methylzink-alkanid handelt. Die erweiterte Aromazität an C6 zeigt sich durch eine Tieffeldverschiebung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum um mehr als 23 ppm im Vergleich zur Ausgangsverbindung **10**. Durch den Verlust des sp^2 -Charakters an C7 verschiebt sich das Signal im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR um nahezu 38 ppm zu hohem Feld. Dieser Effekt lässt sich auch in geringerem Ausmaß an den Methylgruppen C8 und C9 beobachten. Diese unterliegen einer Hochfeldverschiebung um ca. 3 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR und 1 ppm im ^1H -NMR. Die Methylgruppe am Zinkatom kann man bei $\delta = -0,05$ (^1H -NMR) bzw. $\delta = -14,99$ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) beobachten.

Die Verschiebungen der TMEDA-Liganden bei den Verbindungen **14** und **15** liegen im ^1H -NMR-Spektrum bei nahezu identischen Werten ($\delta = 2,1$ für die Methylen- und $\delta = 1,8$ für die Methyl-Gruppen). Dies lässt sich ebenfalls im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR beobachten ($\delta = 56$ und 47). Beide Verbindungen schmelzen in ähnlichen Temperaturbereichen (102°C **14**; 112°C **15**), ein weiteres Indiz für die strukturelle Verwandtschaft.

Tabelle 5. Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **6** bis **13** (Verschiebungen δ). Die Nummerierung ist mit derjenigen der Molekülstrukturen identisch und den entsprechenden *Abbildungen* 6, 8 und 9 zu entnehmen.

	AMP ^[a]	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>Solvens</i>	C ₆ D ₆ ^[b]	D ₂ O	D ₂ O	D ₂ O	D ₂ O	[D ₆]Aceton	[D ₆]Aceton	[D ₆]Aceton	[D ₆]Benzol
¹ H-NMR :									
δ (ZnMe)	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,05
δ (H1)	8,44 (8,43)	8,22	8,15	8,33	8,10	8,57	8,57	8,59	7,38
δ (H2)	6,84 (7,03)	7,30	7,41	7,37	7,30	7,74	7,74	7,74	5,88
δ (H3)	7,35 (7,52)	7,81	7,89	7,86	7,84	8,19	8,2	8,2	6,72
δ (H4)	7,11 (7,16)	7,30	7,41	7,37	7,35	7,74	7,74	7,74	6,54
δ (PyrCH _n)	3,83 (3,86)	4,01	4,01	4,05	4,04	5,05	5,09	5,13	4,92
δ (CMe)	-	-	-	-	-	2,76	2,39	2,41	1,41
δ (CMe)	-	-	-	-	-	2,80	2,51	2,55	1,29
δ (NH)	n.b. ^[c]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-	-	-	-
¹³ C{ ¹ H}-NMR:									
δ (ZnMe)	-	-	-	-	-	-	-	-	-14,99
δ (C1)	149,11	146,66	146,68	146,81	146,88	147,11	146,93	146,64	144,99
δ (C2)	121,47	124,09	124,10	124,13	124,25	124,62	124,71	124,81	116,30
δ (C3)	136,20	140,26	140,28	140,50	140,34	140,82	140,92	141,03	135,85
δ (C4)	120,96	123,49	123,49	123,49	123,72	123,62	123,62	123,58	111,41
δ (C5)	163,22	156,30	156,19	156,31	156,60	155,90	155,69	155,39	165,55
δ (PyrCH _n)	48,08	42,37	42,30	42,27	42,71	53,09	53,13	53,18	76,38
δ (CMe ₂)	-	-	-	-	-	186,20	183,21	183,57	148,53
δ (CMe)	-	-	-	-	-	29,01	29,38	29,70	26,73
δ (CMe)	-	-	-	-	-	21,52	21,75	22,10	19,15

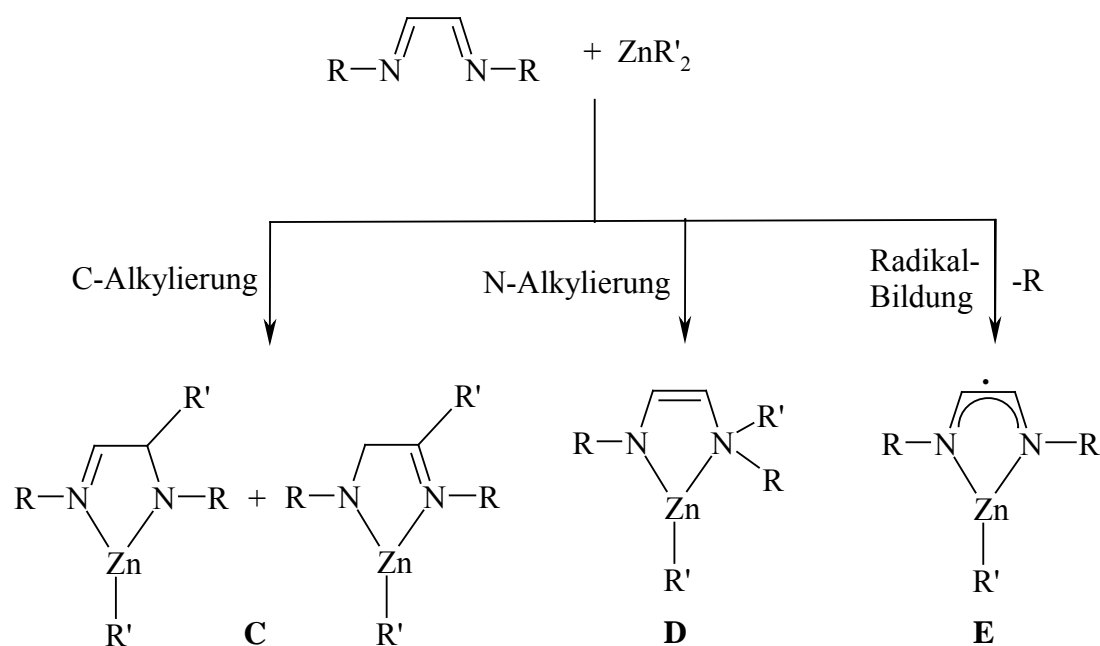
^[a] Aminomethylpyridin AMP. ^[b] Die an einer wässrigen Lösung ermittelten ¹H-NMR-Daten von AMP sind Literatur [69] entnommen. ^[c] Nicht beobachtet (n.b.).

2.3 Oxidative Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung: Reaktionen von (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)aminen mit Dialkylzink-Verbindungen^{[82][83]}

2.3.1 Einführung

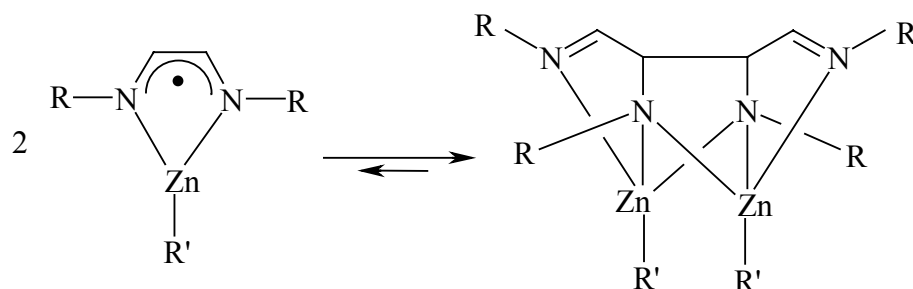
Pyridinstabilisierte Zinkkomplexe sind eine gut untersuchte Substanzklasse. Einerseits sind Pyridin sowie seine Derivate wie 2,2-Bipyridin in der Lage, Dialkylzinkverbindungen^{[84][85][86]} als auch geminale Bis(alkylzink)alkandiide^[50] zu stabilisieren, andererseits unterstützen diese Liganden die homolytische Zn-C-Bindungsspaltung bei UV-Bestrahlung.^[87] Des Weiteren können mehrzählige Azaliganden wie Trispyrazolylborat-Anionen Reaktionen am Metallzentrum ermöglichen und so als Modellsubstanzen für Enzyme dienen.^[88]

Durch die Reaktion von Dialkylzink mit 1,4-Di(tert-butyl)-1,4-diazabutadien (DAB) oder *N*-tert-butyl-pyridin-2-carbaldimin (PYCA) erhält man die entsprechenden 1/1 Komplexe.^[89] Diese Addukte können auf drei unterschiedliche Arten weiterreagieren, abhängig vom Zink-gebundenen Alkylsubstituenten und den Reaktionsbedingungen: C-Alkylierung (**C**), N-Alkylierung (**D**) sowie homolytische Zn-C-Bindungsspaltung (**E**) (Gleichung 12).^{[89][90][91]} Während all dieser Reaktionen bleibt ein Alkylrest am Zink gebunden, ebenso bleibt die Koordination des Metalls am Stickstoffatom bestehen. Bei diesen Umsetzungen wurde keine Zinkabscheidung beobachtet.



Gleichung 12. Mögliche Reaktionen von 1,4-Di(tert-butyl)-1,4-diazabutadien (DAB) mit Dialkylzink.

Komplex **E** zeigt ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht, wobei die Dimerisation über eine C-C-Knüpfung nach *Gleichung 13* zustande kommt. Die neu geknüpfte C-C-Bindung ist etwas länger als eine C-C-Einfachbindung wie beispielsweise in $[\text{Et-Zn(PYCA)}]_2$ mit 156,9(8) pm oder in $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-Zn(DAB)}]_2$ mit fast 162 pm.^[92]



Gleichung 13. Monomer-Dimer-Gleichgewicht durch C-C-Bindungsknüpfung und -spaltung.

Die Reduktion von 1,4-Di(tert-butyl)-1,4-diazabutadien mit Lithium und die folgende Metathesereaktion mit $(\text{DAB})\text{ZnCl}_2$ liefert Zn(DAB)_2 , das leicht mit Kalium reduziert oder mit $(\text{DAB})\text{Zn}(\text{O}_3\text{S-CF}_3)_2$ über Komproportionierung oxidiert werden kann.^[93] Während all dieser Reaktionen beobachteten VAN KOTEN und Mitarbeiter, dass die Oxidationsstufe des Zinkatoms von +2 unverändert blieb.

Im Gegensatz dazu wird hier von der Metallierung von 2-Pyridylmethyl(trialkylsilyl)amin mit Dimethylzink berichtet. Die thermische Zersetzung des Produkts wie auch die Reaktion mit einem Überschuss Dimethylzink in der Hitze führt zu einer C-C-Kupplung und der Abscheidung einer äquimolaren Menge von Zinkmetall. Diese ungewöhnliche oxidative C-C-Kupplung unter Zn^0 -Abscheidung ist irreversibel und es wird kein Monomer-Dimer-Gleichgewicht durch homolytische Bindungsspaltung gefunden.

Bei der Zinkierung von 1-Methyl-2-(*N*-tert-butylaminomethyl)benzimidazol wird ebenfalls der Chelateffekt zur Stabilisierung der Koordinationszahl von drei ausgenutzt,^[94] jedoch konnte keine C-C-Kupplung beobachtet werden.

2.3.2 Synthese, Mechanismus und Charakterisierung

2.3.2.1 Synthese und Mechanismus der oxidativen C-C-Kupplung

Die Lithiierung von 2-Pyridylmethylamin und nachfolgende Metathesereaktion mit tert-Butyldimethylsilylchlorid bzw. Triisopropylsilylchlorid ergibt quantitativ 2-Pyridylmethyl(tert-butyldimethylsilyl)amin **16a** bzw. 2-Pyridylmethyl(triisopropylsilyl)amin **16b**. Durch Zinkierung von **16a** bzw. **16b** in Toluol bei R.T. erhält man farbloses, dimeres Methylzink-2-pyridylmethyl(tert-butyldimethylsilyl)amid **17a** bzw. Methylzink-2-pyridylmethyl(triisopropylsilyl)amid **17b** (Gleichung 14). Beide Verbindungen kristallisieren als Dimere und besitzen als zentrales Fragment einen Zn_2N_2 -Vierring. Der sterische Anspruch der Trialkylsilylgruppen beeinflusst die Konformation der dimeren Einheiten wie in *Abbildung 15* gezeigt (Strukturtyp **F** und **G**), jedoch nicht die Reaktivität gegenüber Dimethylzink.

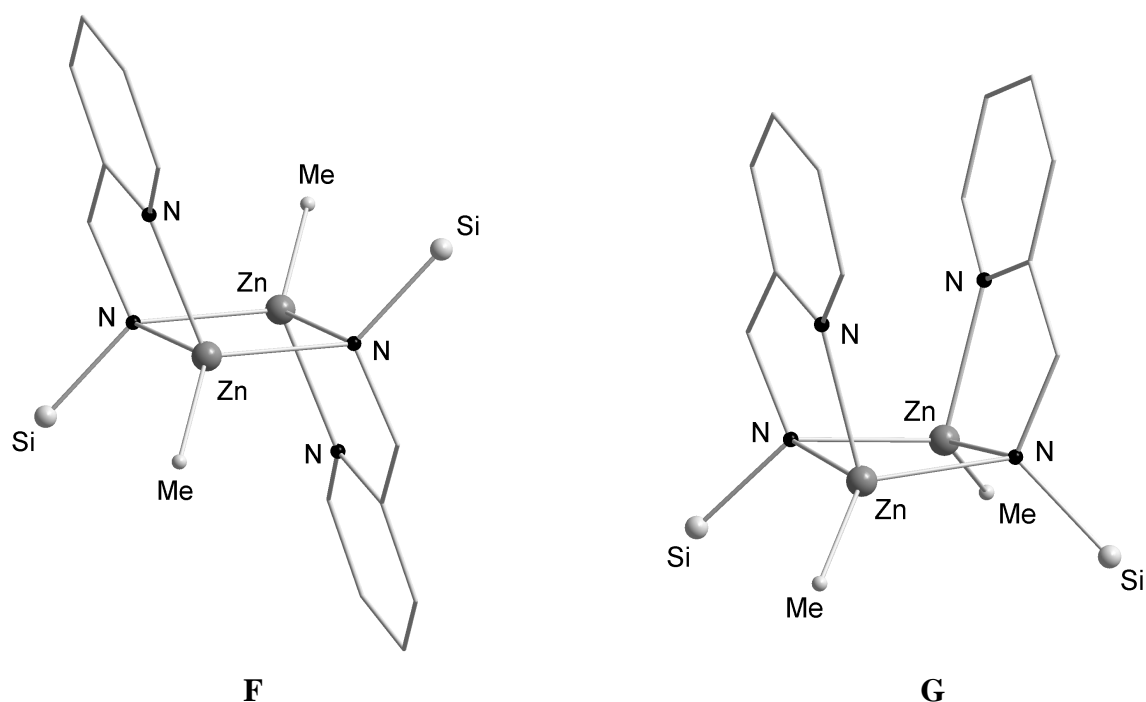
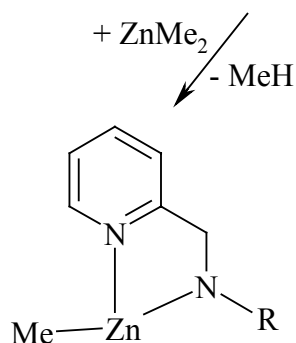
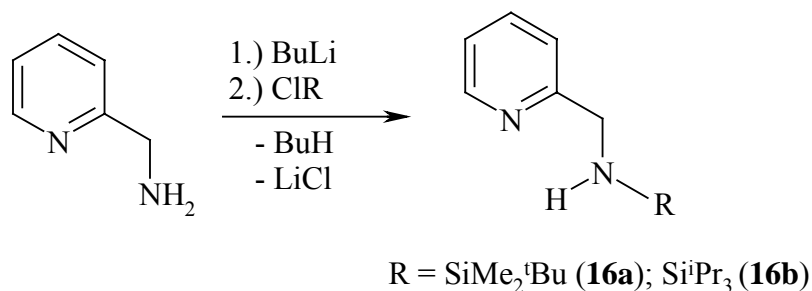


Abbildung 15. Mögliche Konformationen dimerer Alkylzink-2-pyridylmethyl(trialkylsilyl)amide $[R'M-N(R)CH_2py]_2$ (Strukturtyp **F**: $R = {}^tBuMe_2Si$ **17a**; **G**: iPr_3Si **17b**; für $R' = MeZn$).



Gleichung 14. Darstellung von Pyridylmethyl(trialkylsilyl)amin **16** und Methylzink-2-pyridylmethyl(trialkylsilyl)amid **17**.

Die thermische Zersetzung von geschmolzenem **17** bei ca. 150°C (*Gleichung 15*) wie auch die UV-Bestrahlung einer Toluollösung von **17** führt zur Abspaltung von Methan, welches massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Man kann eine Abscheidung von elementarem Zink erkennen und die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt neben der Bildung von **16** das C-C-Kupplungsprodukt Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)ethan **18a** bzw. Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-triisopropylsilylamidoethan **18b** sowie Zink-bis[2-pyridylmethyl(tert-butyldimethylsilyl)amid] **19a** bzw. Zink-bis[2-pyridylmethyl(triisopropylsilyl)amid] **19b** (*Abbildung 16* unten). Komplex **19** bildet sich durch Zinkierung von 2-Pyridylmethyl(trialkylsilyl)amin **16** mit dem entsprechenden Derivat **17** unter Abspaltung von Methan wie in *Gleichung 16* gezeigt. Das C-C-Kupplungsprodukt **18** und elementares Zink entstehen im äquimolaren Verhältnis.

Um die Bildung von Zink-bis[2-pyridylmethyl(trialkylsilyl)amid] **19** zu vermeiden und das C-C-Kupplungsprodukt **18** quantitativ zu erhalten, wird ein Überschuss Dimethylzink zu **16** in siedendem Toluol gegeben. Auf diese Weise ist keine der Verbindungen **16** und **19** NMR-spektroskopisch nachzuweisen (*Abbildung 16* oben).

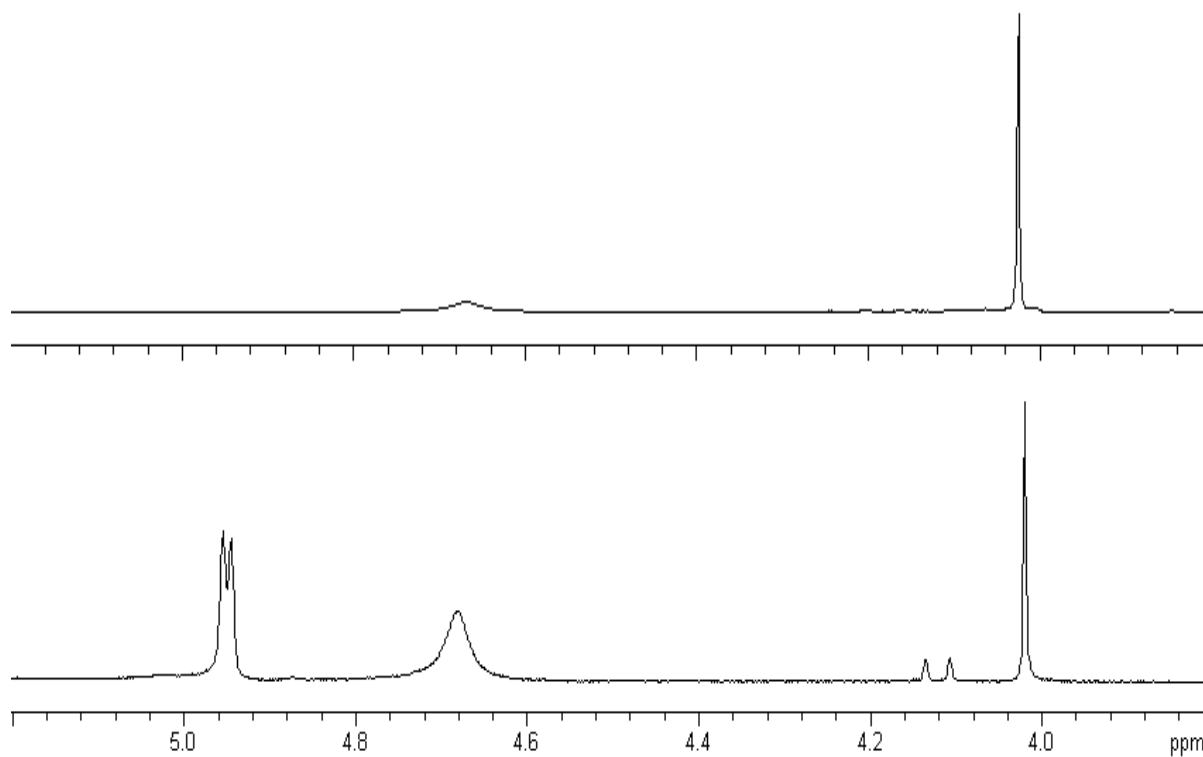
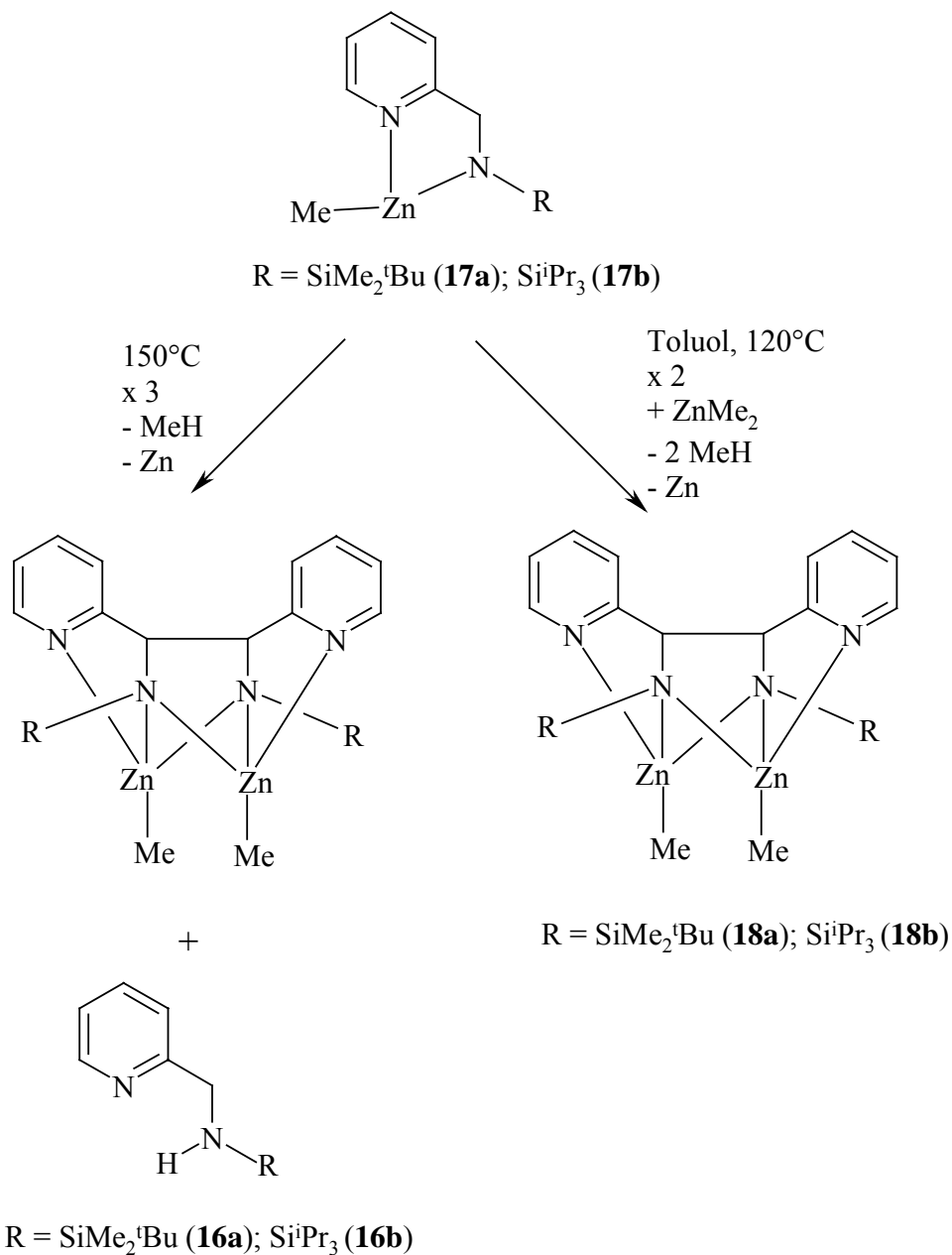
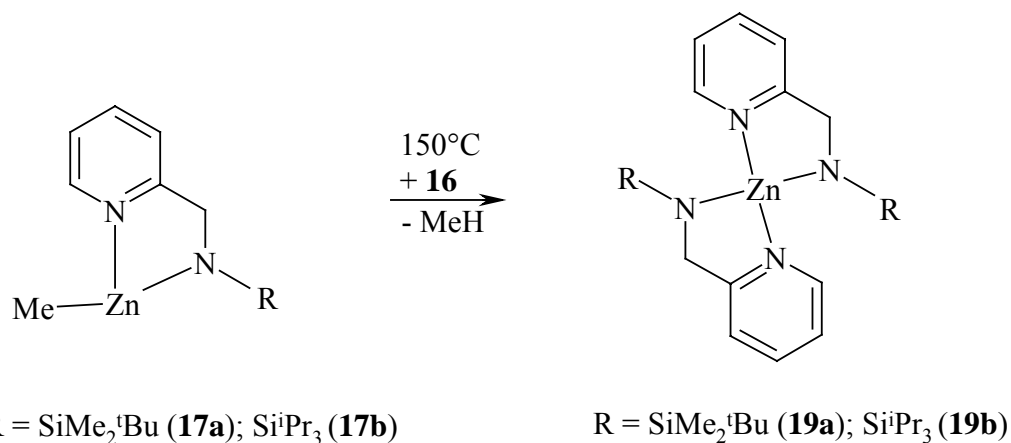


Abbildung 16. ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der C-C-Kupplungsreaktion im Bereich zwischen $\delta = 4,0$ bis $5,0$ bei R.T. Oberes Spektrum: Reaktion von **17a** mit Überschuss Dimethylzink in Toluol; nur die Verbindungen **17a** und **18a** werden beobachtet. Unteres Spektrum: thermische Zersetzung von **17a** bei 150°C nach 2 Stunden; nach Auflösen in Toluol wurden die Verbindungen **17a**, **18a** und **19a** beobachtet. (Vgl. Tabelle 5).

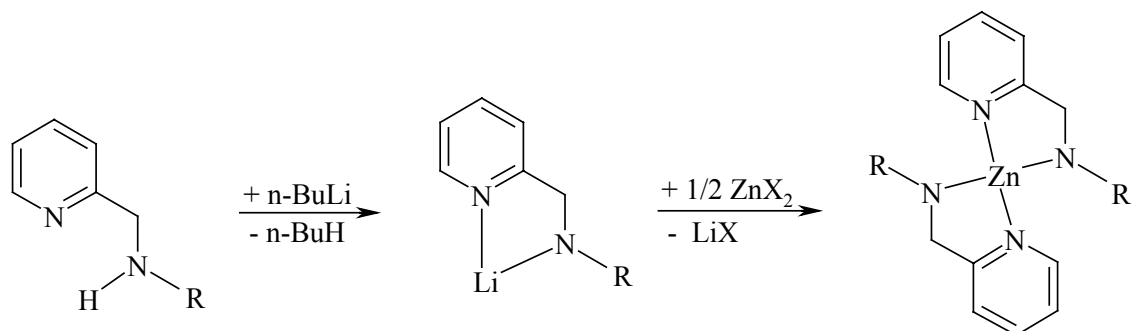


Gleichung 15. Darstellung des C-C-Kopplungsproduktes **18** über die Reaktion von **17** mit Dimethylzink und über thermische Zersetzung von **17** bei 150°C , bei der außerdem **19** durch Metallierung von **16** mit **17** in der Schmelze entsteht (*Gleichung 16*).



Gleichung 16. Thermolyse von **17a** bzw. **17b** zu Verbindung **19a** bzw. **19b**.

Die Zugabe von Dimethylzink zu der Lösung aller vier Verbindungen führt zur Metallierung von **16** und zur Dismutierungsreaktion mit **19**. In beiden Fällen gelangt man zu Methylzink-2-pyridylmethyl(trialkylsilyl)amid **17**. Die analysenreine Isolation von **19** durch fraktionierte Kristallisation war leider nicht möglich. Jedoch gelang die Synthese von **19a** und **19b** nach Gleichung 17 über die Lithiierung^[42] von Pyridylmethyl(tert-butyldimethylsilyl)amin **16a** bzw. Pyridylmethyl(triisopropylsilyl)amin **16b** und anschließender Salzeliminierungsreaktion nach Gleichung 17.



R = SiMe₂^tBu (**16a**); SiⁱPr₃ (**16b**) R = SiMe₂^tBu (**19a**); SiⁱPr₃ (**19b**)

Gleichung 17. Synthese von Zink-bis[2-pyridylmethyl(tert-butyldimethylsilyl)amid] **19a** bzw. Zink-bis[2-pyridylmethyl(triisopropylsilyl)amid] **19b** über die entsprechenden Lithiumsalze **16a** bzw. **16b**.^[42]

Die Zinkierung der CH₂-Gruppe und anschließende oxidative C-C-Kupplung führen zur Abscheidung von elementarem Zink, welches durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen nachgewiesen wurde (Abbildung 17). Die Reaktion von Dimethylzink und 2-Pyridylmethyl(trialkylsilyl)amin **16** im Verhältnis von drei zu zwei führt zu Verbindung **18** und elementarem Zink in äquimolarer Menge.

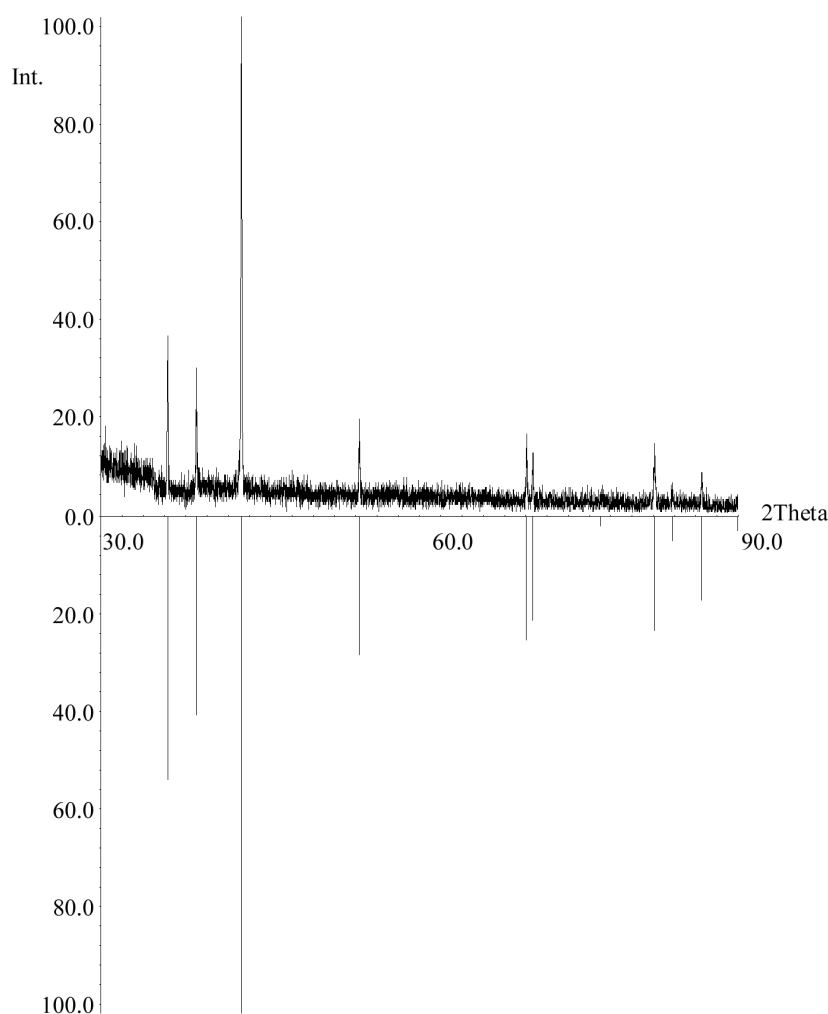


Abbildung 17. Pulverdiffraktogramm von Zink, angefallen bei der C-C-Kupplungsreaktion (oberes Spektrum) sowie das Referenzspektrum in Linienform (unten).

Der Mechanismus der oxidativen C-C-Kupplung ist in *Abbildung 18* wiedergegeben. Im ersten Schritt findet die Komplexierung von Dimethylzink durch **16**, wie unten für die Zinkdihalogenid-Komplexe oder wie bereits in der Literatur^{[59][95]} beschrieben, statt. Nach der Zinkierung der Aminogruppe wird im anschließenden Schritt die Methylengruppe ebenfalls durch die ZnMe-Gruppierung metalliert. Ob dieser dritte Schritt intramolekular (monomolekular) oder intermolekular (bimolekular oder höherer Ordnung) stattfindet ist ungewiss, gerade im Hinblick auf den dimeren Zustand von **17** im Festkörper als auch in Lösung. Durch Auflösung des biionischen Zustandes ergibt sich ein Bisamid, welches zwar nicht für den Zinkkomplex, jedoch bei der entsprechenden Magnesiumverbindung^[42] beobachtet werden konnte. Zusammen mit zusätzlichem Dimethylzink sowie einem zweiten Äquivalent von **17** entsteht das C-C-Kupplungsprodukt **18** unter Bildung von Methan (massenspektrometrischer Nachweis) und elementarem Zink (bewiesen über Pulverdiffraktogramm, *Abbildung 17*).

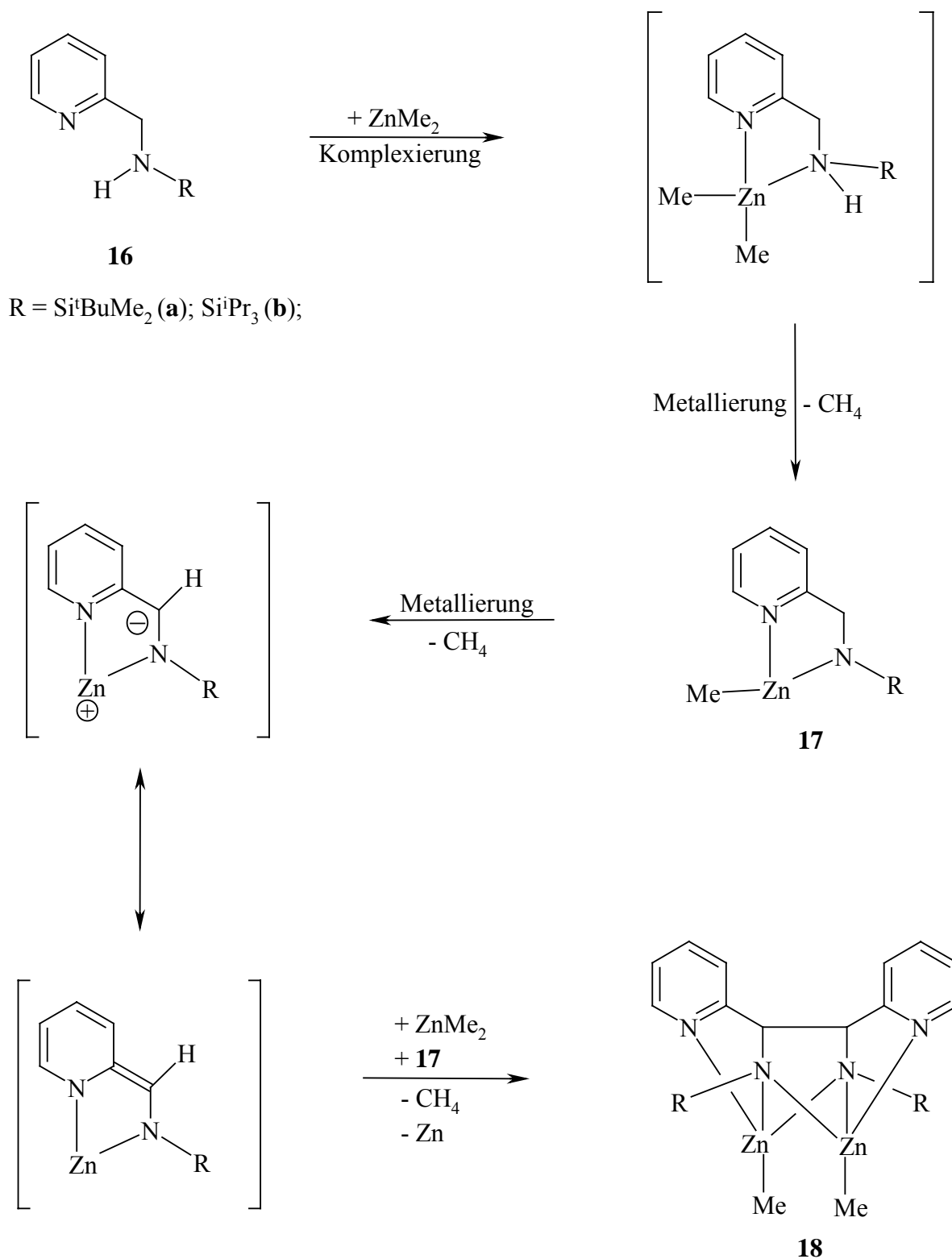
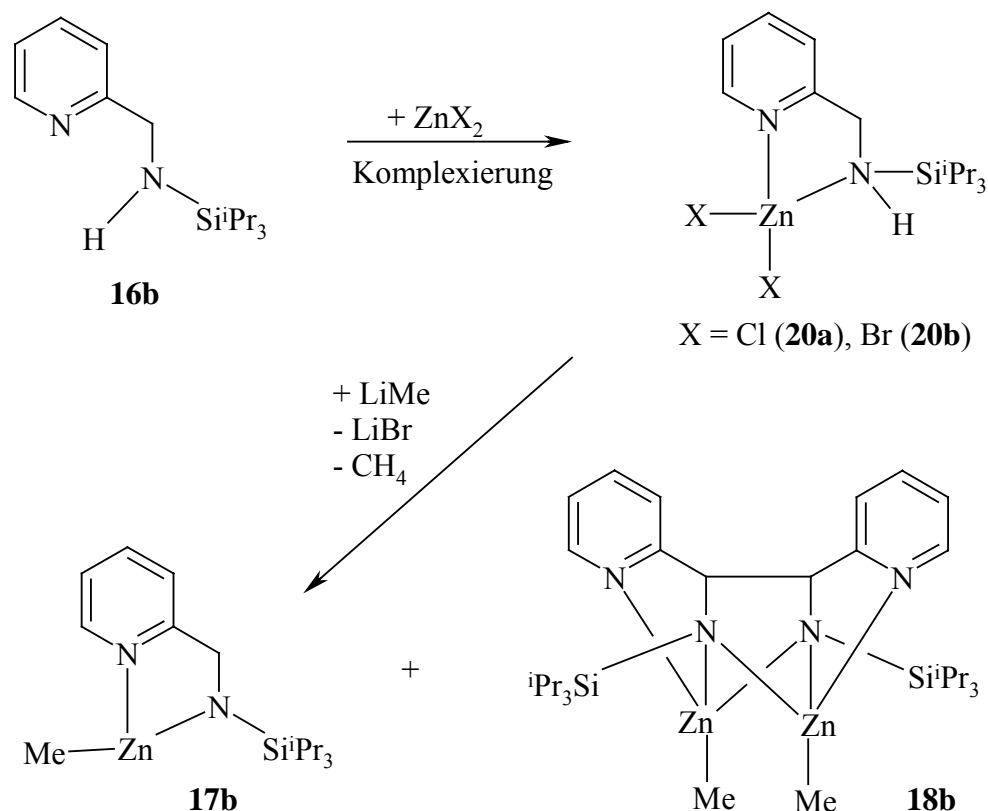


Abbildung 18. Mechanistische Darstellung der C-C-Kupplung zu 1,2-Dipyridyl-1,2-bis(trialkylsilylamido)ethan **18**.

Die stereoselektive C-C-Kupplungsreaktion führt auf Grund des dimeren Zustandes von **17** zur Bildung der *R,R* und *S,S*-Enantiomere, die *meso*-Form wurde nicht beobachtet. Eine ähnliche Verbindung mit tert-Butylgruppen am Stickstoffatom wurde bereits von VAN KOTEN et al. durch Metallierung des entsprechenden Amins synthetisiert.^[92] Diese Verbindung dissoziiert jedoch wie in *Gleichung 13* gezeigt in die monomeren Radikale durch homolytische C-C-Spaltung. Das von uns untersuchte farblose C-C-Kupplungsprodukt **18** ist nicht ESR-aktiv und seine Lösung ebenfalls farblos. Dies mag durch den Trialkylsilylrest oder auch durch den starken Elektronenmangelaromaten Pyridin, der eine Stabilisierung des Radikals weniger unterstützt, zustande kommen.

Gleichung 18 zeigt eine weitere Möglichkeit zur Darstellung des C-C-Kupplungsprodukts **18**. Durch Reaktion von **16b** mit Zink(II)halogenid erhält man die entsprechenden Addukte **20a** (X = Cl) und **20b** (X = Br), die in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln relativ schwer löslich sind. Wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, führt die Umsetzung von Lithium-methanid mit suspendiertem **20b** zur Bildung des C-C-Kupplungsproduktes **18b** und der heteroleptischen Methylzink-Verbindung **17b**. Des weiteren lässt sich die Abscheidung von elementarem Zink beobachten, wie nach oben vorgeschlagenem Mechanismus zu erwarten ist. Durch die größere Basizität von Lithium-methanid läuft die Kupplung schon bei R.T. ab, eine Erwärmung der Reaktionslösung ist nicht nötig. Unterstützend dazu konnten wir wie in *Kapitel 2.2.2* beschrieben mit Methylzink-2-azabenzylidenaminopropan-2-ylid **13** eine in α -Stellung deprotonierte Verbindung isolieren. Hier führt jedoch die bevorzugte LiCl-Abspaltung zu einem thermodynamisch stark stabilisierten System und nicht zu einer C-C-geknüpften Spezies. Verbindung **13** zeigt somit deutlich die Tendenz der 2-Aminomethylpyridyllderivate zur Deprotonierung in α -Stellung, welche als Voraussetzung für die C-C-Kupplung gelten muss.



Gleichung 18. Bildung der Zinkdihalogenid-Addukte (X = Cl (**20a**), Br(**20b**)) von 2-Pyridylmethyl(triisopropylsilyl)amin und anschließende Umsetzung mit Lithium-methanid.

2.3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Alle NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **16** bis **20** sind in *Tabelle 5* wiedergegeben, die Nummerierung der Atome ist *Abbildung 19* zu entnehmen. Der Einfluss der Trialkylsilylsubstituenten auf die chemische Verschiebung der Pyridylgruppe ist äußerst gering. Der Bereich zwischen $\delta = 4,0$ bis $5,1$ im ^1H -NMR und $\delta = 47$ bis 67 im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eignet sich am besten zur Unterscheidung der Verbindungen anhand der Methylengruppe C6 (*Abbildung 16*). Die Signale der (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amine **16** lassen sich bei $\delta = 4,1$ beobachten, die Substitution der Amidprotonen durch Methylzink-Einheiten führt zu einer Tieffeldverschiebung um $0,6$ ppm zu $\delta = 4,7$ bei **17**, während die chemische Verschiebung der C-C-Kupplungsprodukte **18** bei $\delta = 4,0$ auftritt. Die Zink-bisamide **19** liegen leicht tieffeldverschoben bei $\delta = 4,9$, die Methylengruppen der Zinkhalogenide **20** zeigen bei $\delta = 4,2$ Resonanz. Alle Triisopropylgruppen liegen im Bereich von $\delta = 0,9$ bis $\delta = 1,4$. Bei den C-C-Kupplungsprodukten **18** kommt es durch die großen, sterisch anspruchsvollen Reste zu eingeschränkter Drehbarkeit und somit zu unterschiedlicher

magnetischer Resonanz der Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum. Dies lässt sich auch bei Verbindung **19a** beobachten.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimente zeigen die gleichen Tendenzen wie oben beschrieben. Das Kohlenstoffatom C6 der Amine **16** ist bei $\delta = 48$ zu beobachten, während die Signale der Methylzink-amide **17** um etwa 6 ppm zu tiefem Feld verschoben sind. Eine starke Tieffeldverschiebung erfahren die gekoppelten Verbindungen **18**, sie liegen bei $\delta = 67$. Wie zu erwarten zeigen die Zinkhalogenid-amin-Addukte **20** sehr ähnliche Verschiebungen wie die Amine ($\delta(\text{CH}_2) = 47$). Ebenso wie die Methylgruppen am Siliciumatom von **16** - **19** ($\delta = -5,0$ bis $-2,1$) liegen auch die Methylzink-Signale der Verbindungen **17a**, **17b**, **18a** und **18b** ($\delta = -14,7$ bis $-11,5$) bei negativen δ -Werten.

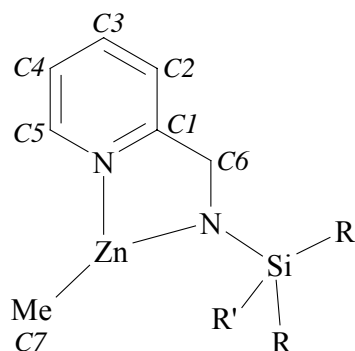


Abbildung 19. Nummerierungsschema des (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amido-Liganden für die NMR-Daten aus *Tabelle 5*.

Tabelle 5. Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **16a** bis **20b** (Verschiebungen δ).

	16a	17a	18a	19a	16b	17b	18b	19b	20a	20b
Solvens:	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	THF	THF
¹ H-NMR :										
δ (H2)	7,06	6,52	6,77	6,64	7,09	6,54	6,78	6,65	7,30	7,05
δ (H3)	7,17	6,85	6,97	6,84	7,15	6,79	6,95	6,83	7,68	7,52
δ (H4)	6,68	6,47	6,48	6,38	6,66	6,34	6,50	6,36	7,20	7,14
δ (H5)	8,47	8,25	7,98	7,95	8,48	7,75	8,06	7,91	8,44	8,41
δ (H6)	4,09 ^[a]	4,65	4,03	4,93 ^[b]	4,14 ^[c]	4,67	4,06	4,94 ^[d]	4,19	4,17
δ (H7)	-	-0,25	-0,51	-	-	-0,13	0,21	-	-	-
δ (CHMe ₂)	-	-	-	-	1,05	1,35	1,00	1,41	1,05	1,07
δ (CHMe ₂)	-	-	-	-	1,06	1,33	1,00 ^[f]	1,36	1,05	1,07
δ (SiMe)	0,01	-0,11	0,40	0,34	-	-	-	-	-	-
δ (SiMe)	0,01	-0,11	0,15	0,28	-	-	-	-	-	-
δ (Si ^t Bu)	0,87	1,10	0,82	1,27	-	-	-	-	-	-
δ (NH)	1,32	-	-	-	1,28	-	-	-	n.b. ^[e]	n.b. ^[e]
¹³ C{ ¹ H}-NMR:										
δ (C1)	163,2	165,5	168,5	166,4	163,0	166,4	168,7	166,2	158,4	157,8
δ (C2)	120,5	121,5	119,9	121,1	120,4	121,1	119,8	121,1	122,4	122,3
δ (C3)	135,7	137,5	138,4	136,2	135,6	136,7	138,3	136,6	139,6	139,6
δ (C4)	121,0	121,7	122,4	122,0	121,0	121,6	122,3	121,7	123,8	123,8
δ (C5)	148,9	145,4	146,7	145,6	149,0	145,4	146,7	145,5	147,4	147,3
δ (C6)	48,2	54,1	67,3	54,4	48,4	54,4	67,0	54,2	47,2	47,3
δ (C7)	-	-12,6	-14,1	-	-	-14,7	-11,5	-	-	-
δ (CHMe ₂)	-	-	-	-	11,9	13,6	14,3	14,2	11,9	12,0
δ (CHMe ₂)	-	-	-	-	18,4	19,1	18,9	18,4	18,1	18,3
δ (SiMe)	-5,0	-3,6	-2,1	-3,0	-	-	-	-	-	-
δ (SiMe)	-5,0	-3,6	-3,2	-3,3	-	-	-	-	-	-
δ (SiCMe ₃)	18,5	20,8	20,6	20,8	-	-	-	-	-	-
δ (SiCMe ₃)	26,3	28,6	27,7	28,1	-	-	-	-	-	-
²⁹ Si{ ¹ H}-NMR:										
δ (Si)	9,04	10,32	8,66	3,92	6,04	4,09	6,66	2,49	n.b. ^[e]	n.b. ^[e]
Literatur	[82]	[82]	[82]	[82]	[83]	[83]	[83]	[83]	[83]	[83]

^[a] Dublett wegen Kopplung mit NH-Proton; ³J(H,H) = 7,8 Hz. ^[b] Mittelwert eines AB-Spinsystems; $\delta_A = 4,91$; $\delta_B = 4,95$; ²J(H,H) = 19,9 Hz. ^[c] Dublett wegen Kopplung mit NH-Proton; ³J(H,H) = 7,6 Hz. ^[d] Mittelwert eines AB-Spinsystems; $\delta_A = 4,90$; $\delta_B = 4,98$; ²J(H,H) = 19,6 Hz. ^[e] nicht beobachtet (n.b.). ^[f] Mittelwert der zwei ¹Pr-Signale (Me) bei $\delta = 1,09$ (d, ³J(H,H) = 5,7 Hz, 12H) und $\delta = 0,91$ (d, ³J(H,H) = 6,2 Hz, 6H);

2.3.2.3 Molekülstrukturen

*Molekülstrukturen von Methylzink-2-pyridylmethyl(tert-butyldimethylsilyl)amid **17a** und Methylzink-2-pyridylmethyl(triisopropylsilyl)amid **17b***

Die Molekülstrukturen von **17a** und **17b** sowie die Nummerierung der Atome sind *Abbildung 20* und *Abbildung 21* zu entnehmen. Während die zweite Molekülhälfte von **17a** durch ein Inversionszentrum vorgegeben ist, wird die zweite Hälfte von **17b** durch die kristallographisch gegebene C_2 -Achse generiert. Die symmetrieabhängigen Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet. In *Abbildung 15* sind die möglichen Konformationen der dimeren Methylzink-2-pyridylmethyl(trialkylsilyl)amide dargestellt. Während das *N*-tert-Butyldimethylsilyl-substituierte Derivat **17a** im Strukturtyp **F** kristallisiert, liegt **17b** im Strukturtyp **G** vor. Für die entsprechenden Magnesiumderivate wurde ausschließlich Typ **F** beobachtet.^[83] Die Konformation ist im Hinblick auf die C-C-Kupplungsreaktion nicht von Bedeutung, weder für die Geschwindigkeit der Reaktion noch für die Stereochemie. Es wird in beiden Fällen ein Racemat der (*R,R*)- und (*S,S*)-Verbindungen beobachtet, jedoch nie die (*R,S*)-*meso*-Form.

Das Zinkatom Zn1 ist bei beiden Verbindungen tetraedrisch von drei Stickstoffatomen und einer Methylgruppe umgeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 6* wiedergeben. Auf Grund der Inversionssymmetrie ist der zentrale Zn_2N_2 -Ring bei **17a** planar, wobei der N1-Zn1-N1'-Winkel 94° beträgt. Bei **17b** ist der Zn_2N_2 -Cyclus durch den sterischen Anspruch der Triisopropylsilylgruppen leicht gefaltet (167°). Bei beiden Verbindungen liegen die Zn-N-Abstände bei durchschnittlich 211 pm, wobei auffällt, dass die koordinative Zn1-N1-Bindung zum Pyridylstickstoffatom bei **17a** fast 2 pm kürzer ist als die Zinkamidbindung Zn1-N2'. Im Vergleich mit den Aminomethylpyridin-Komplexen der Zinkhalogenide sind die Zn-N-Abstände leicht geweitet,^[59] ein noch größerer Unterschied lässt sich zu den homoleptischen Zink-bis(amiden) ausmachen.^[29] Der transannulare Zn...Zn-Abstand beträgt bei **17a** 287,6(2) pm und ist wegen des planaren Zn_2N_2 -Cyclus deutlich länger als im gefalteten Vierring von Verbindung **17b** (284,8(1) pm). Die Zn1-C7-Bindung ist innerhalb der Standardabweichung bei beiden Komplexen gleich lang und vergleichbar mit denen in $[EtZnN(H)naphthyl \cdot THF]_3$ ^[32] und $[Zn\{C(SiMe_3)(2\text{-pyridyl})\}]_4$.^[50] Obwohl bei **17a** und **17b** unterschiedliche Konformere vorliegen, stehen die Pyridylreste im ähnlichen Winkel zu dem Zn_2N_2 -Ring (Zn1-N2'-C6' 108° **17a**, 112° **17b**; N2-Zn1'-N1' 111° **17a**, 100° **17b**).

Tabelle 6. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen **17a** (R = Si^tBuMe₂), **17b** (R = SiⁱPr₃), **18a** (R = Si^tBuMe₂) und **18b** (R = SiⁱPr₃).

Verbindung	17a	17b	18a	18b
<i>Bindungslängen [pm]:</i>				
Zn1-N1	208,2(7)	211,8(2)	211,1(2)	210,9(3)
Zn1-N2	211,7(6)	210,9(2)	215,7(2)	212,2(3)
Zn1-N2'	209,7(6)	209,9(2)	208,8(2)	212,2(3)
Zn1-C7	199,1(9)	198,4(2)	196,4(3)	195,1(4)
Zn1...Zn1'	287,6(2)	284,8(1)	272,1(1)	272,78(9)
N1-C1	135(1)	133,8(3)	134,9(3)	133,5(5)
N1-C5	136,3(9)	135,4(3)	134,3(3)	133,7(5)
C1-C2	139(1)	138,3(3)	137,8(3)	137,6(6)
C1-C6	152(1)	151,0(3)	153,8(3)	151,0(5)
C2-C3	139(1)	137,4(3)	139,2(3)	138,3(7)
C3-C4	137(2)	138,3(4)	136,5(4)	135,9(8)
C4-C5	137(1)	136,2(3)	136,7(4)	137,1(7)
N2-C6	145(1)	147,5(3)	145,7(3)	146,8(4)
N2-Si1	174,0(6)	174,6(2)	172,4(2)	173,8(3)
C6-C6'	-	-	156,7(4)	159,8(6)
<i>Bindungswinkel [°]:</i>				
Zn1-N2-Zn1'	86,0(2)	85,18(7)	79,73(7)	80,0(1)
N2-Zn1-N2'	94,0(2)	94,14(7)	75,10(8)	76,5(1)
Zn1-N2-C6	110,0(4)	109,8(1)	94,9(1)	94,1(2)
N2-C6-C1	116,13(1)	115,7(2)	111,9(2)	114,0(3)
C6-C1-N1	116,68(1)	117,8(2)	114,2(2)	114,7(3)
C1-N1-Zn1	127,3 (7)	113,4(1)	108,1(1)	107,1(2)
N1-Zn1-N2	82,4(2)	82,53(6)	81,55(7)	83,0(1)
Si1-N2-C6	113,6(5)	111,5(1)	120,3(2)	117,8(2)
Si1-N2-Zn1	110,8(3)	115,65(9)	120,9(1)	128,1(2)
Si1-N2-Zn1'	124,8(3)	120,48(9)	122,8(1)	122,3(2)
C7-Zn1-N2	119,1(3)	125,66(1)	131,1(1)	131,1(1)
C7-Zn1-N2'	131,9(3)	131,39(1)	135,5(1)	135,5(1)
C7-Zn1-N1	112,4(4)	112,47(1)	121,1(1)	121,1(1)

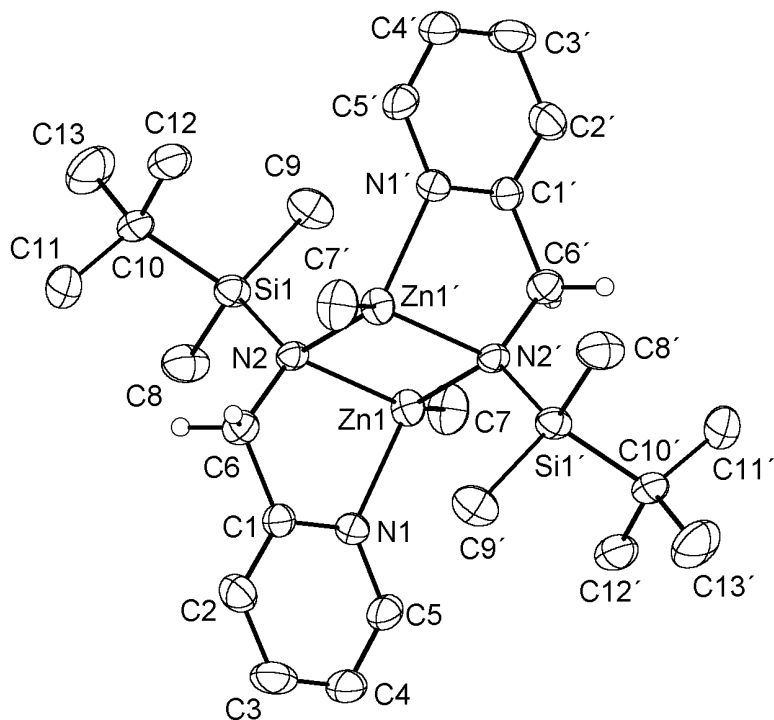


Abbildung 20. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **17a**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, während die Wasserstoffatome an C6 mit willkürlichen Radien dargestellt wurden. Alle anderen H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Die durch ein Inversionszentrum erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

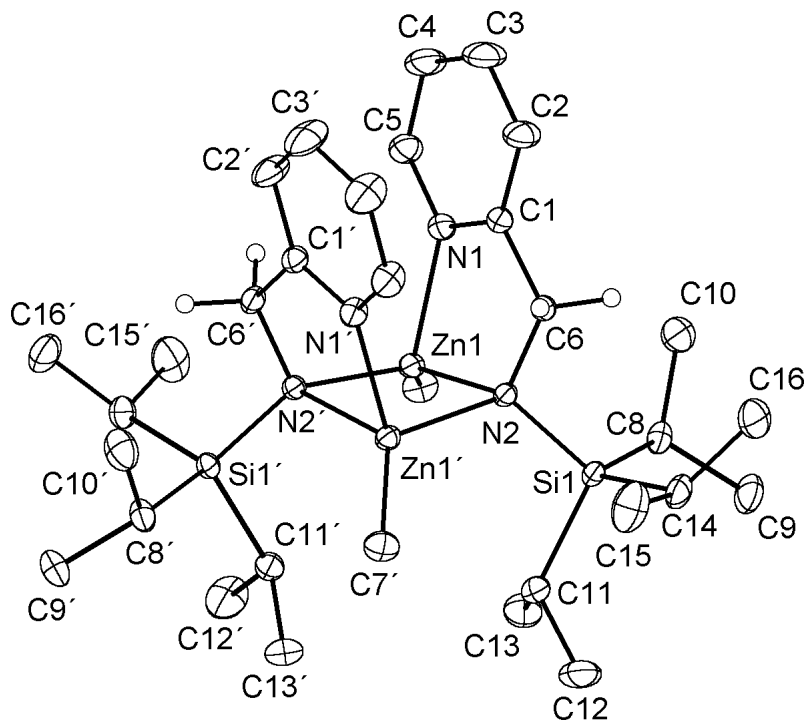


Abbildung 21. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **17b**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, während die Wasserstoffatome an C6 mit willkürlichen Radien dargestellt wurden. Alle anderen H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Die durch C_2 -Symmetrie erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

*Molekülstrukturen von Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)ethan **18a** bzw. Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(triisopropylsilylamido)ethan **18b***

Die Molekülstrukturen von **18a** und **18b**, sowie die Nummerierung der Atome sind *Abbildung 22* und *Abbildung 23* zu entnehmen. Die Nummerierung entspricht der von **17a** und **17b**, deswegen können die Strukturparameter der Verbindungen direkt miteinander verglichen werden (*Tabelle 6*). Die C-C-Kupplung des zweizähligen Liganden führt zu der Bildung von (*R,R*)- als auch (*S,S*)-Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-(trialkylsilylamido)ethan, da die C-Atome C6 und C6' mit ihren vier unterschiedlichen Bindungspartnern chiral sind. Während der gemessene Kristall von Verbindung **18a** nur aus dem (*S,S*)-Enantiomer besteht, ersichtlich aus der C₂-Symmetrie des Moleküls und der nicht-zentrosymmetrischen tetragonalen Raumgruppe I₄cd, besteht der untersuchte Einkristall von Verbindung **18b** aus den beiden Enantiomeren (*R,R*) und (*S,S*), was sich aus dem kristallographisch vorgegebenen Inversionszentrum (Raumgruppe C₂/c) ergibt. In *Abbildung 23* ist die (*R,R*)-Form wiedergegeben. Die (*R,S*)-Form (*meso*) konnte sowohl im Kristall als auch in Lösung nicht beobachtet werden.

Durch die C-C-Kupplung entsteht ein vierzähliger Azaligand, bei dem sich die Methylgruppen auf einer Seite des Zn₂N₂-Rings befinden. Die Zn-N-Bindung zum Pyridinrest ist mit Werten von 211 pm im Vergleich zum sterisch ungehinderten (Bipyridin-*N,N'*)zinkdichlorid länger.^[72] Andererseits wurden bei dem Pyridinkomplex Bis(pyridin-*N*)bis(1,4-dihydropyridyl)zink Zn-N-Werte von 198 pm für den anionischen und 213 pm für den neutralen Liganden beobachtet.^[77] Eine Vergrößerung des sterischen Anspruchs führt zu einer weiteren Verlängerung der Zn-N-Bindung wie in (Bipyridin-*N,N'*)-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink.^[44]

Die Ausbildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erhöht den sterischen Druck auf das Molekül. Die C6-C6'-Bindung mit 157 pm (**18a**) bzw. 160 pm (**18b**) liegt im Bereich der stark gedehnten [1,1,1]Propelane^[96] oder von [Et-Zn(PYCA)]₂ und [Me₃SiCH₂-Zn(DAB)]₂.^[59] Der stark gefaltete Zn₂N₂-Ring ist eine weitere Folge der sterischen Spannung im Molekül. So beträgt der Winkel zwischen den Ebenen N₂/Zn1/N₂' und N₂/Zn1'/N₂' 108° (**18a**) bzw. 110° (**18b**). Sowohl die verlängerte C6-C6'-Bindung als auch der kleinere Winkel zwischen den Ebenen von **18b** im Vergleich zu **18a** zeigt den größeren sterischen Anspruch der Triisopropylsilyl- zur tert-Butyldimethylsilylgruppe. Dadurch, dass die Silylgruppen nach außen gedrückt werden, wandern die Methylzink-Gruppen zueinander und liegen zwischen diesen. Dies hat eine Herabsetzung der Reaktivität der Zinkmethyl-Fragmente zur Folge und wird durch das Raumerfüllungsmodell in *Abbildung 24* veranschaulicht. Der transannulare Zn...Zn-Abstand ist bei beiden Verbindungen gleich groß und liegt bei 272 pm, über 12 pm kürzer als in den entsprechenden zweizähligen Amiden. Dadurch steigt die elektrostatische

Abstoßung zwischen den Metallkationen und die Umordnung der Atome führt zu einer leichten Bindungsverkürzung der meisten Atome an den aliphatischen Resten. So verringern sich die N2-Si1-Abstände um 1 pm im Vergleich zu **17**, die Zn1-C7-Abstände um etwa 3 pm. In den beiden C-C-Kupplungsprodukten **18** sind die Zinkatome leicht verzerrt tetraedrisch umgeben.

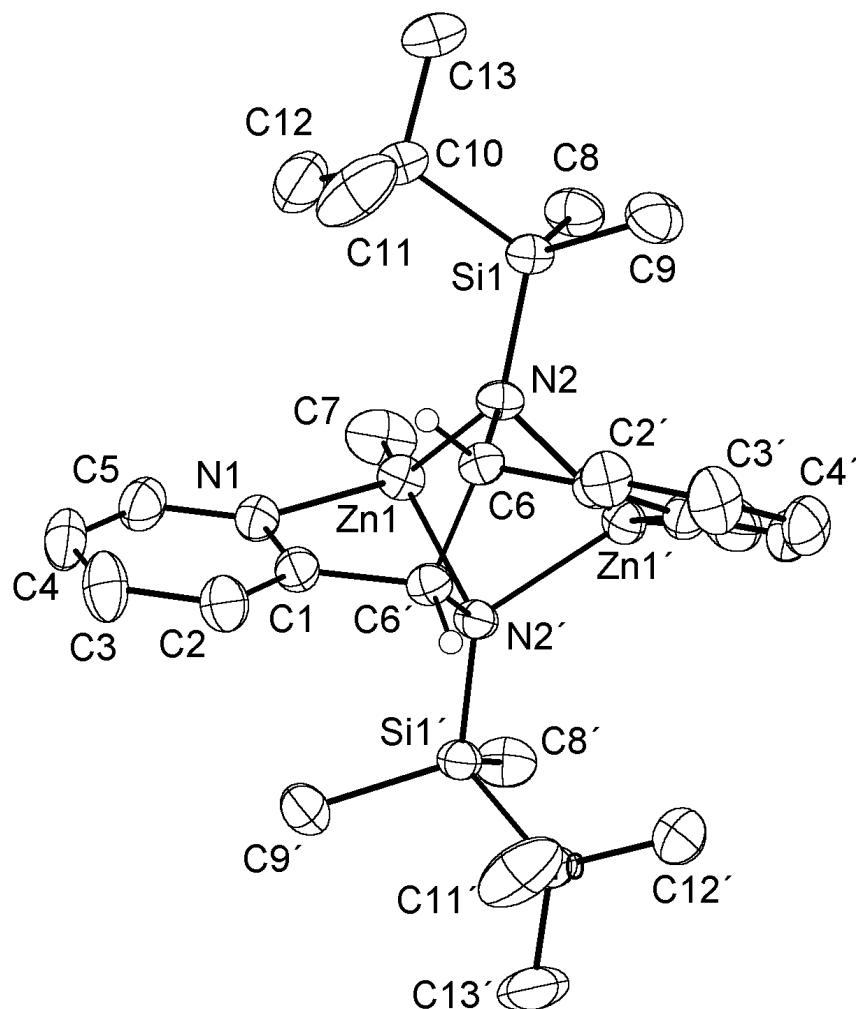


Abbildung 22. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **18a** (*S,S*)-Enantiomer. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, während die Wasserstoffatome an C6 mit willkürlichen Radien dargestellt wurden. Alle anderen H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Die durch C_2 -Symmetrie erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

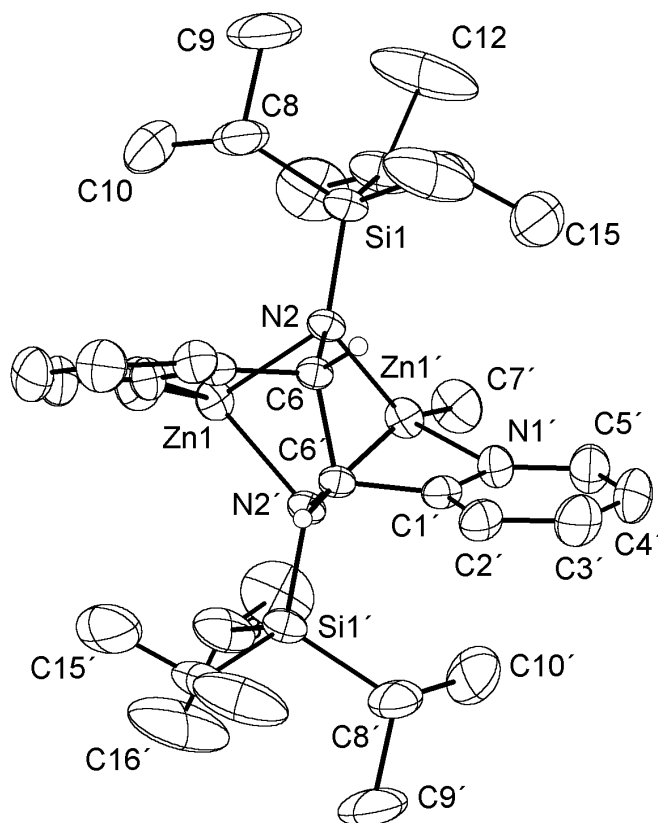


Abbildung 23. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **18b** (*R,R*)-Enantiomer. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, während die Wasserstoffatome an C6 mit willkürlichen Radien dargestellt wurden. Alle anderen H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Die durch C_2 -Symmetrie erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

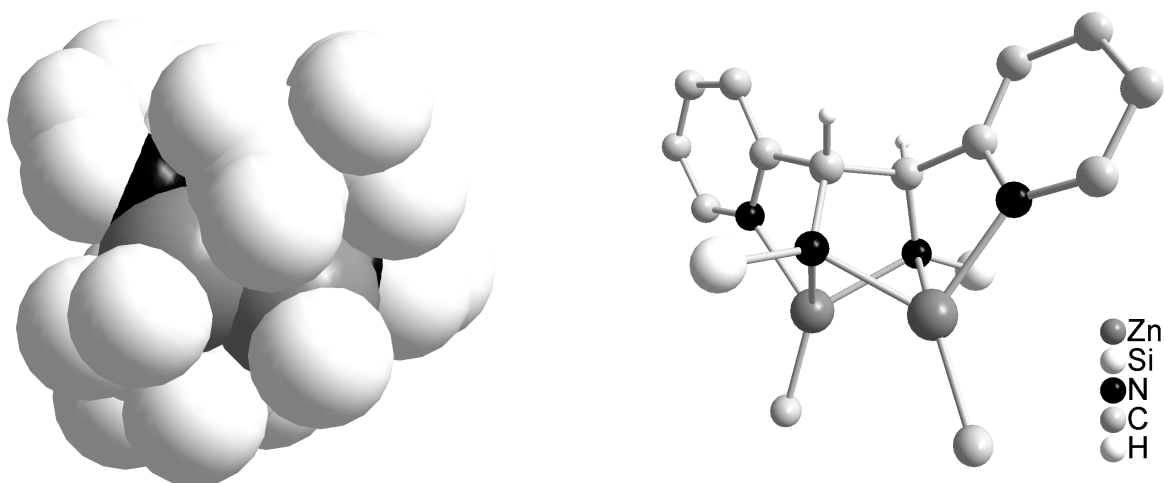
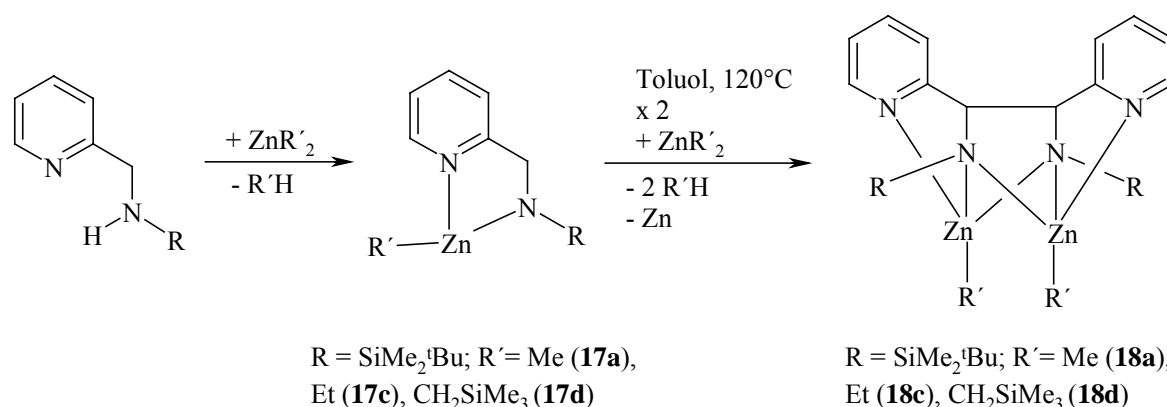


Abbildung 24. Links: Raumerfüllungsmodell von 1,2-Dipyridyl-1,2-bis(tert-butyl dimethylsilylamido)-ethan **18a**. Die reaktiven Zentren sind stark nach außen abgeschirmt. Rechts: Kugel-Stab-Modell von **18a** mit gefaltetem Zn_2N_2 -Cyclus. Die Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt.

2.3.3 Einfluss der Größe der aliphatischen Reste am Silicium- und Zinkatom

Wie oben besprochen übt die Größe der aliphatischen Gruppe am Stickstoffatom kaum Einfluss auf die Reaktivität der 2-Pyridylmethyl(trialkylsilyl)amine mit Dimethylzink aus. Sowohl mit dem Triisopropylsilyl- als auch mit dem tert-Butyldimethylsilyl- und Phenyldimethylsilyl-^[97] Rest addiert im ersten Schritt Dimethylzink an den Liganden, gefolgt von der Metallierung bei Zimmertemperatur zu Methylzink-2-pyridylmethyl(trialkylsilyl)amid **17**. Erhitzt man die Toluollösung von **16** mit einem Überschuss Dimethylzink unter Rückfluss zum Sieden, erhält man in allen Fällen das C-C-Kupplungsprodukt Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(trialkylsilylamido)ethan **18**. Die Reaktion des silylfreien 2-Aminomethylpyridins mit Dimethylzink wird in *Kapitel 2.5* besprochen. Aber auch in diesem Fall sind die Addition, Zinkierung und C-C-Kupplung in aufeinander folgenden Schritten zu beobachten.

Ersetzt man die Reste R' am Zink, kann man hinsichtlich der Reaktivität zunächst bei R = Ethyl keine Unterschiede zur Methylgruppe feststellen. Durch den Ersatz mit dem größeren Me₃SiCH₂-Fragment verlangsamt sich die Reaktion zum C-C-Kupplungsprodukt jedoch schon merklich, es sind längere Reaktionszeiten bei hoher Temperatur notwendig (*Gleichung 19*).



Gleichung 19. Reaktion von Alkylzink-2-pyridylmethyl(tert-butyldimethylsilyl)amin mit ZnR' ₂ bei R. T. (1. Schritt) und beim Erhitzen in Toluol (2. Schritt).

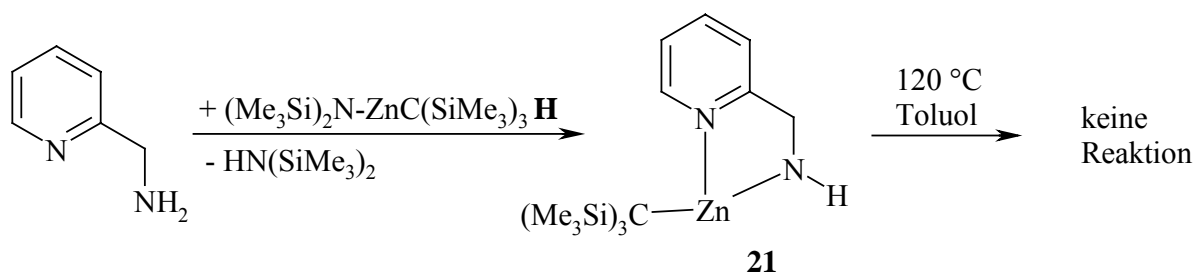
Da die Reaktionen, wie man im NMR beobachten kann, unabhängig vom Rest R' ablaufen, wurde von einer Isolation der Produkte abgesehen. In *Tabelle 7* sind die Signale der CH- bzw. CH₂-Gruppe der Verbindungen **17a**, **17c**, **17d**, **18a**, **18c** und **18d** des ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Experiments wiedergegeben, die vollständigen NMR-Daten der Verbindung **17a** und **18a** sind in *Tabelle 5* aufgelistet. Die NMR-Parameter der genannten Amide gleichen sich stark und sind wie oben beschrieben zu interpretieren.

Tabelle 7. Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **17a**, **17c**, **17d**, **18a**, **18c** und **18d**. Wiedergegeben sind die Verschiebungen (δ) der CH₂- bzw. CH-Gruppe in α -Stellung zum Pyridylrest (H6 bzw. C6).

Verbindung	17a	17c	17d	18a	18c	18d
Solvens	Benzol	Toluol	Toluol	Benzol	Toluol	Toluol
<i>¹H-NMR:</i>						
δ (H6)	4,65	4,67	4,51	4,03	4,04	3,95
<i>¹³C{¹H}-NMR:</i>						
δ (C6)	54,10	54,16	54,32	67,30	67,11	67,53

Möchte man den Rest R' am Zinkatom durch einen noch größeren Liganden wie den Tris(trimethylsilyl)methylrest ersetzen, so kann man nicht von der entsprechenden Dialkylzinkverbindung ausgehen. Während sich Bis(trimethylsilylmethyl)zink noch als mildes Alkylierungsreagenz bewährt hat^[98] und bei Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink ein ähnliches Synthesepotential zu erwarten wäre, ist Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink wegen mangelnder Reaktivität als metallorganisches Edukt nicht verwendbar,^[99] da sogar die Zn-C-Bindung nicht mit Brom reagiert.^[100] Diese Inertheit gegenüber chemischen Reagenzien ist mit der sterischen Abschirmung des zentralen CZnC-Fragments begründet.

Ausgehend von Bis(trimethylsilyl)amido-zink-tris(trimethylsilyl)methanid^[58] **H** lässt sich jedoch durch Rühren mit 2-Aminomethylpyridin bei R.T. 2-(Amidomethyl)pyridyl-zink-tris(trimethylsilyl)methanid **21** synthetisieren.



Gleichung 20. Reaktion von 2-Aminomethylpyridin mit dem Alkylzinkamid **H** zu **21**. Eine C-C-Kupplungsreaktion kann selbst in siedendem Toluol nicht beobachtet werden.

Das Amid **21** reagiert jedoch nicht weiter zu dem entsprechenden C-C-Kupplungsprodukt. Selbst bei hohen Temperaturen kann man keine Abscheidung von elementarem Zink beobachten und NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen nur die Anwesenheit von **21** in Lösung. Der sterische Anspruch des Tris(trimethylsilyl)methyl-Liganden ist für eine C-C-Kupplungsreaktion zu hoch. Bei Zugabe eines Überschusses Dimethylzink zu einer Toluollösung von **21** beobachtet man nach einigen Tagen die Abscheidung von Zink und es lässt sich Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink^[99] **I** NMR-spektroskopisch nachweisen. Ein

Austausch der Liganden am Zinkatom im Gleichgewicht führt zu den heteroleptischen Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CZnMe}$ **J** und AMPZnMe **K**. Während **J** sich zu den homoleptischen Verbindungen **I** und Me_2Zn zersetzt, geht **K** eine C-C-Kupplungsreaktion ein, wie in *Kapitel 2.5* beschrieben.

Spektroskopische Charakterisierung

Die Pyridylprotonen von **21** liegen, verglichen mit den Verbindungen in *Tabelle 5*, leicht zu hohem Feld verschoben. Dies trifft ebenfalls für die Methylengruppe zu, im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt das Signal um fast 3 ppm, im Vergleich zu Verbindung **17a** und **17b**, hochfeldverschoben. Die chemischen Verschiebungen des $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Restes gleichen denen von **H**, **I** oder **J**.^{[58][99]} Das Amidproton zeigt bei $\delta = 0,75$ Resonanz und die NH-Bande im Infrarot-Spektrum liegt bei 3358 cm^{-1} .

Molekülstruktur von 2-(Amidomethyl)pyridyl-zink-tris(trimethylsilyl)methanid 21

Die Molekülstruktur von **21** sowie die Nummerierung der Atome sind *Abbildung 25* zu entnehmen. Die zweite Molekülhälfte von **21** wird durch die kristallographisch gegebene C_2 -Achse generiert und die Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Das Dimere kristallisiert im Strukturtyp **G** (*Abbildung 15*) und weist einen planaren, zentralen Zn_2N_2 -Vierring auf. Der $\text{Zn1-N2-Zn1}'$ -Winkel beträgt 92° , der $\text{N2-Zn1-N2}'$ -Winkel 88° , bei einer Zn1-N2 -Bindungslänge von 207 pm. Diese liegt im Bereich der dimeren Zinkamide (*Kapitel 2.1*) oder auch der Aminomethylpyridinkomplexe (*Kapitel 2.2*). Im Gegensatz dazu ist die koordinative Zn1-N1 -Bindung mit 215 pm aufgeweitet und vergleichbar mit der Zn-N -Bindung im trimeren $[\text{EtZnN}(\text{H})\text{naphthyl}\cdot\text{THF}]_3$.^[32] Im Vergleich zu dem sterisch angespannten Bis(trimethylsilyl)methyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink oder Phenyl-[tris(trimethylsilyl)methyl]zink^[58] ist die Zn1-C0 -Bindung (207 pm) stark geweitet und am ehesten mit der im [1,2-Bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]zink-bis[phenyl(trimethylsilyl)methanid] (205 pm)^[101] zu vergleichen. Beide Pyridylreste stehen fast parallel zueinander über dem Zn_2N_2 -Cyclus, wie auch bei Verbindung **17b**, beide $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ -Substituenten befinden sich unterhalb des Rings ($\text{N2}'\text{-Zn1-C0}$ -Winkel $126,27(8)$, N2-Zn1-C0 -Winkel $132,84(9)$).

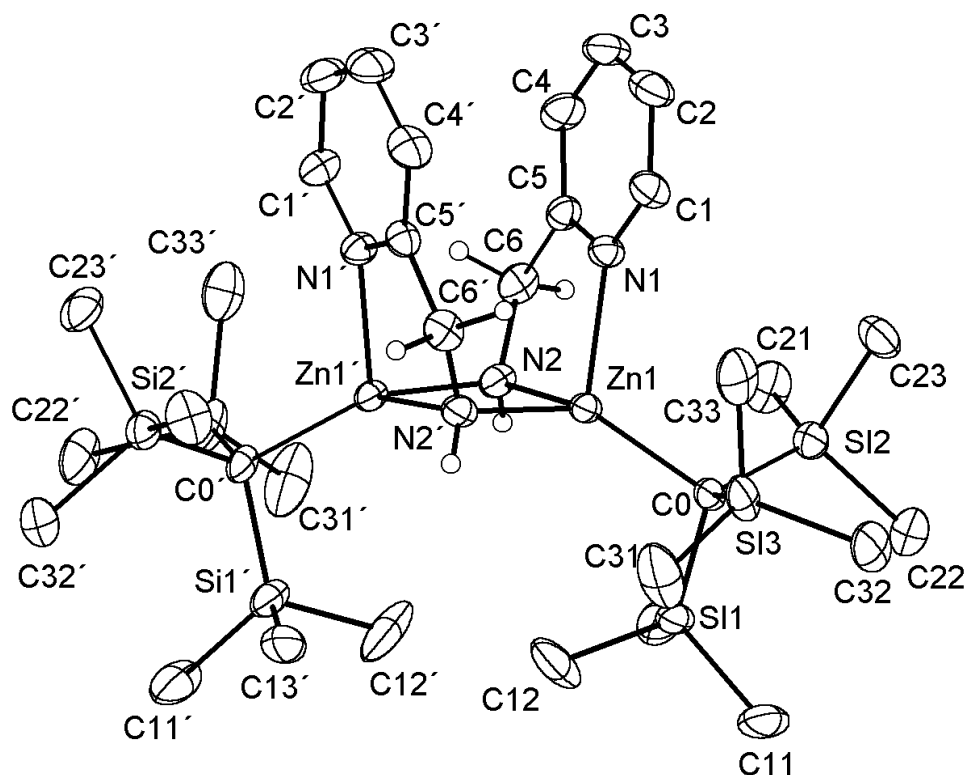


Abbildung 25. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **21**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, während die Wasserstoffatome an C6 und N2 mit willkürlichen Radien dargestellt wurden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle anderen H-Atome nicht wiedergegeben. Die durch C₂-Symmetrie erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1-N2 206,5(2), Zn1-C0 207,0(2), Zn1-N2 207,56(19), Zn1-N1 215,00(17), Zn1...Zn1 297,88(7), C-Si1 186,1(2), C-Si3 186,6(3), C-Si2 187,3(2), N1-C5 133,7(3), N1-C1 134,5(3), C1-C2 137,5(3), C2-C3 137,6(4), C3-C4 136,8(4), C4-C5 139,2(3), C5-C6 150,5(3), C6-N2 146,7(3), N2-Zn1 206,5(2); Bindungswinkel [°]: N2'-Zn1-C0 126,27(8), N2-Zn1-N2 87,82(8), C0-Zn1-N2 132,84(9), N2-Zn1-N1 99,68(7), C-Zn1-N1 117,44(7), N2-Zn1-N1 81,00(7), Si1-C0-Si3 111,66(11), Si1-C0-Si2 110,31(14), Si3-C0-Si2 111,82(10), Si1-C0-Zn1 104,86(9), Si3-C0-Zn1 110,36(12), Si2-C0-Zn1 107,53(10), C5-N1-Zn1 112,47(14), C1-N1-Zn1 129,16(16), N1-C5-C6 117,92(18), C4-C5-C6 120,9(2), N2-C6-C5 113,06(19), C6-N2-Zn1' 117,34(14), C6-N2-Zn1 111,14(14), Zn1-N2-Zn1' 92,01(8);

2.3.4 Rolle des Pyridylfragments: Reaktionen von *N*-tert-Butyldimethylsilyl-benzylamin mit Dimethylzink

Der Pyridylsubstituent kann auf zwei Weisen für die Kupplungsreaktion von Bedeutung sein; einerseits kann er als Ankergruppe wirken und so das Metallierungsreagenz Dimethylzink nahe an die Aminofunktion heranführen, andererseits verläuft die mechanistische Vorstellung der C-C-Kupplungsreaktion über einen Übergangszustand, der bei der Reaktion mit zinkorganischen Verbindungen zwar nicht gefasst werden konnte, aber bei dem das Pyridylstickstoffatom von entscheidender Bedeutung ist (Abbildung 18). Durch Auflösung des biionischen Zustandes

gelangt man zu einem Bisamid, bei dem der aromatische Zustand des Pyridylrestes aufgehoben ist (Abbildung 26). Einige Beispiele dazu finden sich in der Literatur.^{[102][103][104]}

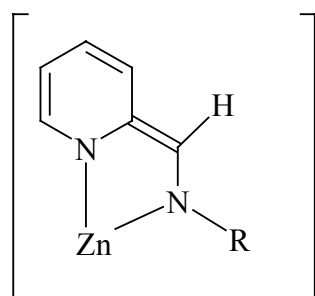
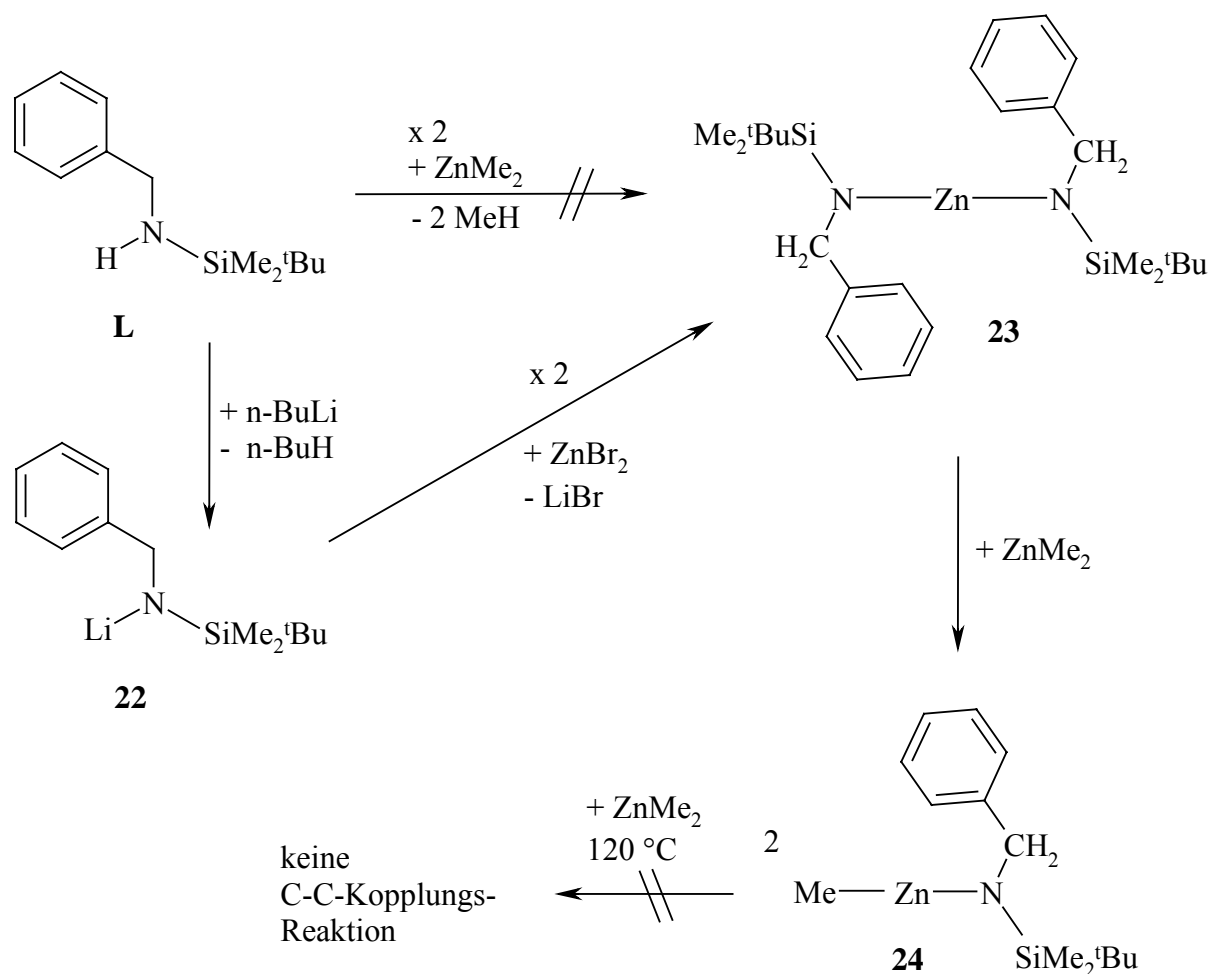


Abbildung 26. Übergangszustand bei der C-C-Kupplungsreaktion: Entstehung eines Bisamids durch Aufhebung des aromatischen Zustandes.

Ersetzt man das Pyridylstickstoffatom durch ein CH-Fragment, sollte der Übergangszustand und damit die C-C-Kupplungsreaktion nicht mehr möglich sein. Zu diesem Zweck wurde *N*-tert-Butyldimethylsilyl-benzylamin^[105] dargestellt und mit Dimethylzink umgesetzt (Gleichung 21). Durch den N-CH-Austausch verringert sich die Reaktivität gegenüber Dimethylzink äußerst stark und es kommt zu keiner Reaktion. Die Zinkierung bietet somit keinen Zugang zu den entsprechenden Zinkamiden. Die Umsetzung von Aluminiumalkanen mit tert-Butylbenzylamin bei hohen Temperaturen und Drücken führt im Gegensatz dazu zu Aluminiumamiden, die in Konkurrenz zur Metallierung in α -Stellung zum Ring, eine *ortho*-Metallierung am Phenylring eingehen.^[106]

Um die Bedeutung des Pyridylstickstoffatoms für die Kupplungsreaktion zu zeigen, wurde Zink-bis[*N*-tert-butyldimethylsilyl-benzylamid] **23** über das Lithiumsalz **22** durch Umsetzung mit Zink(II)bromid synthetisiert (Gleichung 21). Die anschließende Reaktion mit Dimethylzink führt zur Bildung von *N*-tert-Butyldimethylsilyl-benzylamido-zinkmethanid **24**. Verbindung **24** verhält sich wie ein charakteristisches heteroleptisches Zinkamid, es finden sich eine Vielzahl von Beispielen für den Typ $R^1-Zn-NR^2R^3$ in der Literatur.^{[25][31][32][107]} Die Lithiumverbindung **22** konnte solvensfrei kristallisiert werden und löst sich auch in stark unpolaren Kohlenwasserstoffen wie Pentan.

Das Erhitzen einer Toluollösung von **24** mit einem Überschuss Dimethylzink führt zu keiner C-C-Kupplung wie bei dem entsprechenden Pyridylderivat **17a** oder **17b**. Dies ist als indirekter Beweis für die Bildung eines Bisamids und somit für die Bedeutung des Pyridylstickstoffatoms für die C-C-Kupplungsreaktion zu sehen.



Gleichung 21. Reaktionsschema zur Darstellung von *N*-tert-Butyldimethylsilyl-benzylamidozinkmethanid **24**. Die direkte Synthese von **23** mit Dimethylzink ausgehend von **L** ist nicht möglich. Eine Umsetzung von **24** mit Dimethylzink in Toluol bei 120 °C führt nicht zu einer C-C-Kupplung.

Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **22** bis **24** sowie von **L** sind in *Tabelle 8* zusammengestellt. Die Protonen der Phenylreste überlagern sich teilweise. Im Vergleich zum Pyridylmethylfragment liegen die Verschiebungen der Methylengruppe im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment bei höherem Feld. Dies kann man mit dem Austausch des Elektronenmangelaromaten durch die Phenylgruppe erklären. Während die Methylengruppe des Liganden **L** auf Grund der $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplung zur Aminofunktion als Dublett auftritt, ist bei den Verbindungen **22** - **24** nur ein Singulett zu beobachten. Die tert-Butyldimethylsilylgruppe unterscheidet sich wie erwartet nur wenig. Auffällig sind die breiten Signale des heteroleptischen Zinkmethanids **24**, wobei die Methylgruppe dieser Verbindung eine Verschiebung von $\delta = -7,8$ im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $\delta = 0$ im ^1H -NMR-Spektrum besitzt.

Tabelle 8. Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **22** bis **24** und des Liganden **L** (chem. Verschiebungen δ).

Verbindung	L	22	23	24
Solvens:		[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol	[D ₈]THF
¹ H-NMR:				
	-	-	-	-0,04
$\delta(p\text{-Ph})^{[a]}$	7,15	7,08	7,17	6,94
$\delta(m\text{-Ph})$	7,25	7,26	7,17	7,06
$\delta(o\text{-Ph})$	7,25	7,26	7,17	7,28
$\delta(\text{CH}_2)$	3,83	3,39	3,86	3,92
$\delta(\text{SiMe})$	0,01	0,08	0,02	0,07
$\delta(\text{SiMe})$	0,01	0,08	0,02	0,07
$\delta(\text{Si}^t\text{Bu})$	0,92	1,00	0,96	0,89
¹³ C{ ¹ H}-NMR:				
$\delta(\text{ZnMe})$	-	-	-	-7,81
$\delta(\text{C}_q\text{-Ph})$	144,54	148,27	148,21	144,63
$\delta(p\text{-Ph})$	126,42	127,15	127,29	127,48
$\delta(m\text{-Ph})$	128,25	130,00	129,36	129,03
$\delta(o\text{-Ph})$	126,90	126,79	126,79	128,47
$\delta(\text{CH}_2)$	46,59	50,26	51,92	51,69
$\delta(\text{SiMe})$	-5,10	-2,29	-3,63	-2,63
$\delta(\text{SiMe})$	-5,10	-2,29	-3,63	-2,63
$\delta(\underline{\text{C}}\text{Me}_3)$	18,43	20,77	19,76	20,22
$\delta(\underline{\text{C}}\text{Me}_3)$	26,38	28,16	27,31	27,56
²⁹ Si{ ¹ H}-NMR:				
$\delta(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})$	7,73	2,64	7,05	n.b.

^[a] Signale der Phenylprotonen liegen teilweise übereinander. Auf eine Zuordnung wurde deshalb verzichtet.

*Molekülstrukturen von Lithium-N-tert-butyltrimethylsilyl-benzylamid **22** und N-tert-Butyltrimethylsilyl-benzylamido-zinkmethanid **24**.*

Die Molekülstrukturen von **22** und **24** sowie die Nummerierung der Atome ist *Abbildung 27* und *Abbildung 28* zu entnehmen. Während die monokline Verbindung **22** keine Symmetrie besitzt, wird die zweite Molekülhälfte der triklinen Verbindung **24** durch ein Inversionszentrum erzeugt. Symmetrieabhängige Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen finden sich in *Tabelle 8*.

Abbildung 27 zeigt das trimere Lithiumsalz **22** mit Blick auf den zentralen, nahezu planaren Li₃N₃-Sechsring, der Li-N-Bindungslängen von durchschnittlich nur 196 pm aufweist (vgl. Li-N-Bindungen in Li-PyCH₂NSiR₃^[108]), die Li-Atome kommen sich auf 283 pm nahe und

besitzen einen N-Li-N-Winkel von 147° . Der Li-N-Li-Winkel ist mit einem Wert von 93° deutlich kleiner, was auf die tetraedrische Koordination der Stickstoffatome zurückzuführen ist. Die Si1-N1-Bindung beträgt 172 pm.

N-tert-Butyldimethylsilyl-benzylamido-zinkmethanid **24** kristallisiert wie in *Abbildung 28* gezeigt als Dimeres mit zentralem, planarem Zn_2N_2 -Cyclus, wobei die beiden Benzylgruppen in *trans*-Stellung zueinander stehen. Der N1-Zn1-N1'-Winkel beträgt 95° , der Zn1-N1-Zn1'-Winkel 85° , die Zn1-N1- und Zn1'-N1-Abstände betragen 207 und 205 pm. Die Koordinationssphäre des Zinkatoms ist nahezu planar und die Bindungslängen sind mit denen der Silylamide ${}^iPr_3SiN(H)ZnMe$ **1** und ${}^iPr_3SiN(H)ZnEt$ **2** aus *Kapitel 2.1* vergleichbar.^[1] Die Zn1-C1A-Bindung (196 pm) ist etwas kürzer als die des entsprechenden (2-Pyridylmethyl)silylamids **17a**,^[73] liegt aber im Bereich literaturbekannter Verbindungen.^{[46][90]} Obwohl die Silylgruppe mehr Raumbedarf aufweist als der Benzylrest, ist der N1-Zn1-C1A-Winkel etwas kleiner als der N1'-Zn1-C1A-Winkel. Beide Stickstoffatome sind leicht verzerrt tetraedrisch umgeben und die N1-Si1-Bindung ist etwas länger als in oben genannten Verbindungen. Wie auch bei dem trimeren Lithiumderivat **22** misst der N1-C7-C1-Winkel 115° .

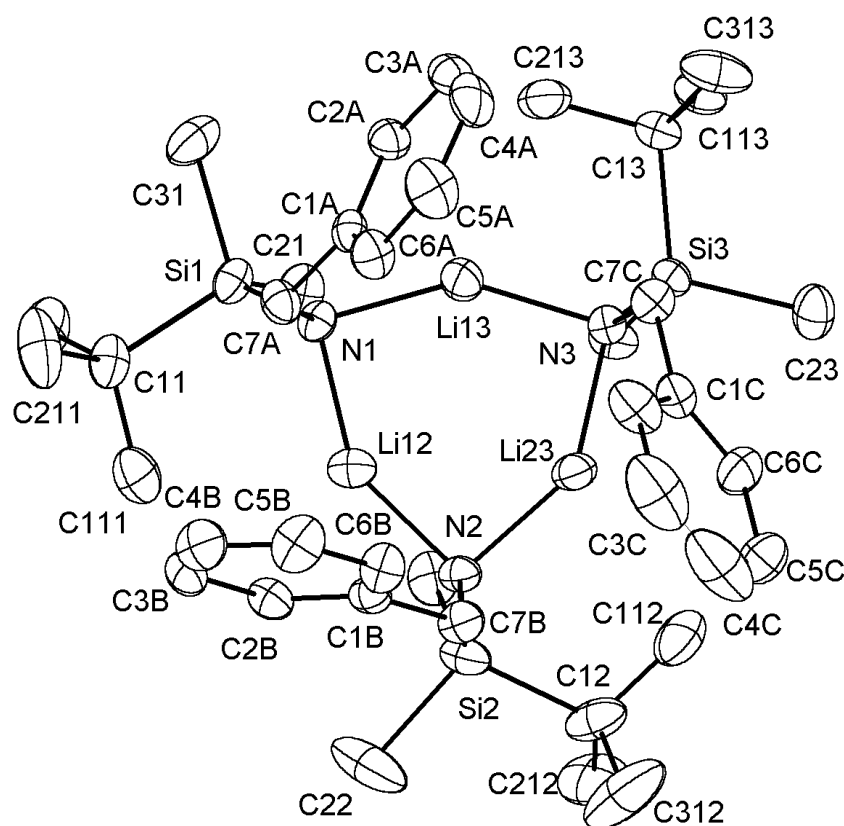


Abbildung 27. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **22**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben.

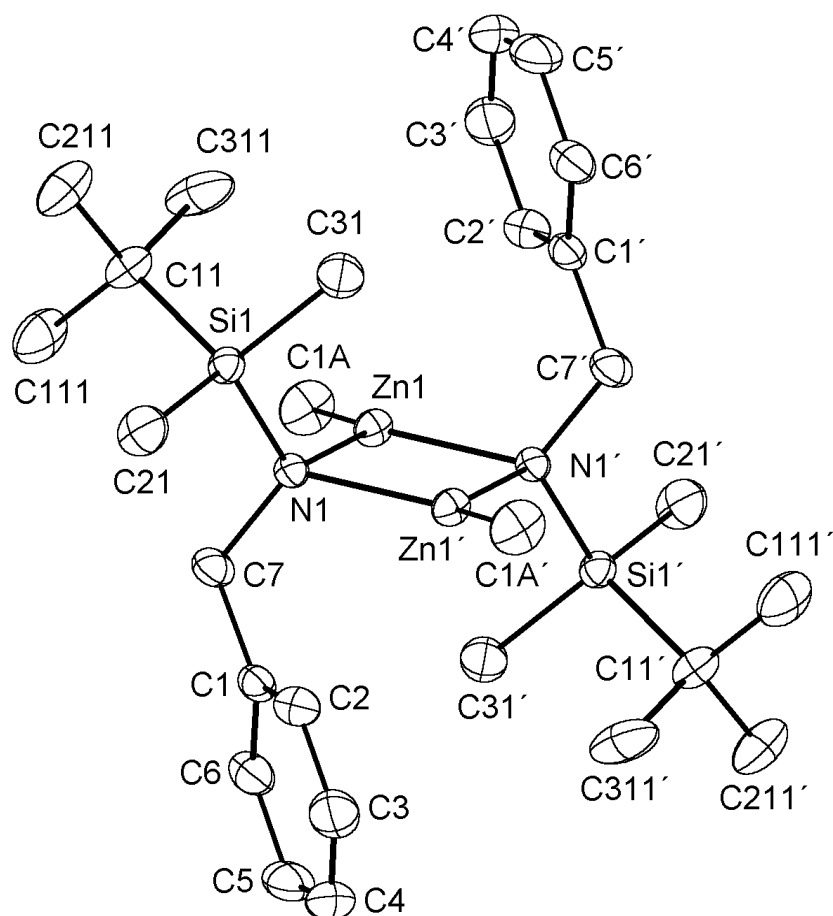


Abbildung 28. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **24**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Durch Inversionssymmetrie erzeugte Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben.

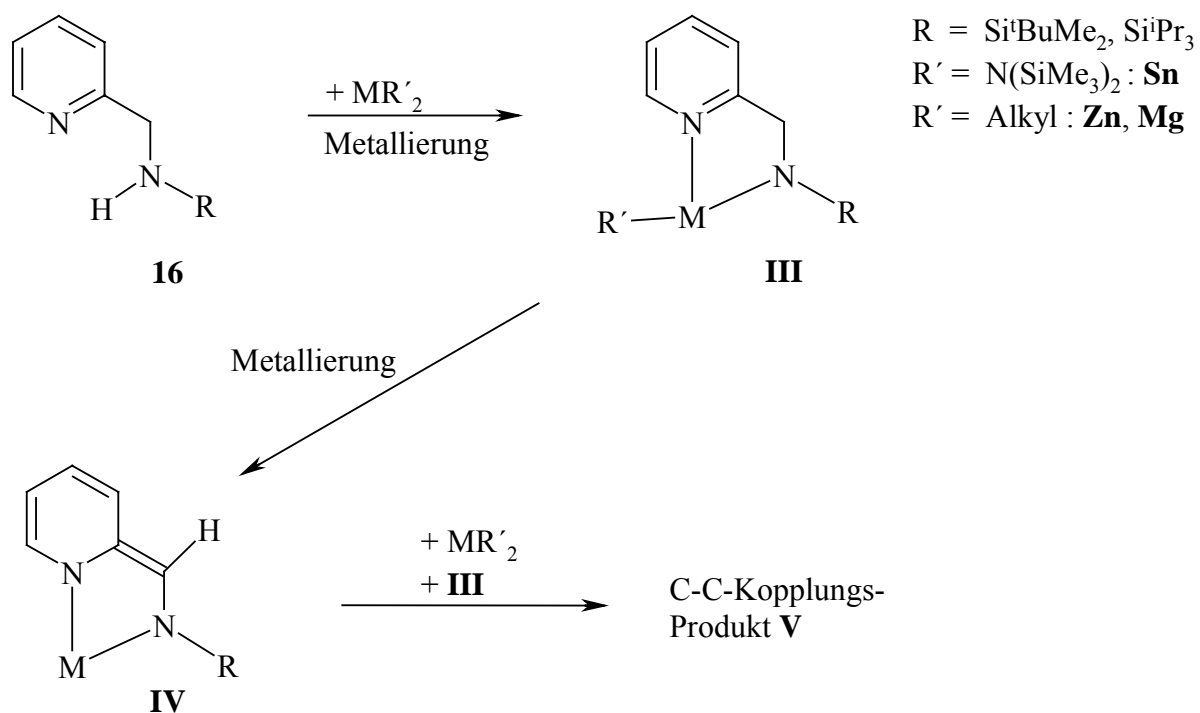
Tabelle 9. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen LiN(CH₂Ph)(Si^tBuMe₂) **22** und MeZnN(CH₂Ph)(Si^tBuMe₂) **24**.

Verbindung	22	24	22	24
<i>Bindungslängen [pm]:</i>		<i>Bindungswinkel [°]:</i>		
Zn1-C1A	-	195,7(3)	C1A-Zn1-N1	- 128,31(13)
N1-M1 ^[a]	196,1(9)	207,15(19)	C1A-Zn1-N1'	- 134,58(13)
N1-M1'	195,8(9)	205,19(18)	N1-M1-N1'	146,9(5) 94,54(7)
N1-C7	149,7(5)	150,6(3)	M1-N1-M1'	92,6(4) 85,46(7)
N1-Si1	172,0(4)	175,5(2)	M1-N1-Si1	115,3(3) 120,18(10)
C7-C1	151,5(6)	151,2(4)	M1'-N1-Si1	120,9(3) 110,77(9)
M1...M1'	283,2(12)	279,79(5)	M1-N1-C7	104,6(4) 105,89(15)
Si1-C11	191,2(5)	190,9(3)	M1'-N1-C7	106,1(4) 118,29(15)
Si1-C21	188,6(5)	187,2(3)	C7-N1-Si1	114,5(3) 113,67(16)
Si1-C31	189,4(5)	186,4(3)	N1-C7-C1	114,6(4) 114,8(2)

^[a] M1 = Li12 (**22**), Zn1 (**24**); M1' = Li13 (**22**), Zn1' (**24**);

2.3.5 Einfluss des Standardpotentials $E^0(M/M^{2+})$

Bringt man (2-Aminomethylpyridyl)(trialkylsilyl)amin **16** mit anderen Metallalkyl-Verbindungen als Dialkylzink [$E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,7626$]^[109] zur Reaktion, so sollte die Reaktivität von deren Standardpotential $E^0(M/M^{2+})$ abhängen. Verwendet man das im Vergleich zu Zink edlere Zinn [$E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = -0,137$]^[109] in Form von Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid],^{[110][111][112][113][114]} so erhält man eine grüne Lösung von Bis(trimethylsilyl)amido-zinn(II)-(trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amid^[115] (Typ **III**, Gleichung 22). Bedingt durch das weniger negative Standardpotential von Zinn läuft die C-C-Kupplungsreaktion unter Eliminierung von Zinn bereits bei R.T. ab. Es entsteht Zinn(II)-1,2-bis(trialkylsilyl)amido-1,2-dipyridylethan (Typ **V**), bei dem auf Grund der Größe des Sn^{2+} -Kations und des freien Elektronenpaares nur ein Metallatom von drei Stickstoffatomen koordiniert ist.^[115] Führt man die Reaktion mit dem unedleren Magnesium [$E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = -2,356$]^[109] durch, erhält man zunächst homoleptisches Magnesium-bis[(trialkylsilyl)(2-pyridylmethylamid)]. Nachfolgende Zugabe von Dimethylmagnesium führt zur Dismutierungsreaktion und zur Bildung von heteroleptischen Methylmagnesium-(trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amid (Typ **III**). Als Nebenprodukt bei dieser Reaktion fällt Bis[(tetrahydrofuran)magnesium-2-(trialkylsilylamidomethyliden)-1-aza-cyclohexa-3,5-dien-1-id]^[115] (Typ **IV**) an. Im ersten Reaktionsschritt wird das Amin **16** metalliert, gefolgt von einer weiteren Magnesierung der Methylengruppe in α -Stellung zum Ring. Durch die Übertragung der negativen Ladung auf den Pyridylstickstoff bildet sich ein Bisamid, wie bereits beim Zink postuliert. Möglich wird die Isolierung dieser Zwischenstufe durch die höhere Metallierungskraft des MeMg-Fragments, die eine intramolekulare H-Abstraktion und somit den Zusammenbruch der Aromatizität schon bei R.T. erlaubt. Es wurde keine Abscheidung von Magnesiummetall, auch nicht während des Erhitzens der Lösung, auf Grund des stark negativen Standardpotentials beobachtet. Während der Zinkierung konnte kein entsprechendes Zink-bisamid (Typ **IV**) erhalten werden. Einerseits muss man die Lösung stark erhitzen, so dass die Metallierungskraft des MeZn-Fragments zur H-Abstraktion ausreicht, andererseits ist die Reduktion des Zn^{2+} -Kations viel leichter als die des Magnesiumdikations möglich.



Gleichung 22. Allgemeine Reaktionsgleichung der Umsetzung von 2-(Aminomethylpyridyl)-trialkylsilylamin **16** mit Metall(II)-Organylen des Magnesiums, Zinks und Zinns. Während das Magnesiumamid (Typ **III**) nur bis zum Magnesiumbisamid (Typ **IV**) weiterreagiert, erfolgt bei den Metallen Zink und Zinn eine C-C-Kupplungsreaktion zu **V** (keine graphische Darstellung).

2.4 Reaktionen von *Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)ethan: Metallierung gegen C-N-Aktivierung*

2.4.1 Metallierung mit Triisopropylsilylphosphan und –arsan

2.4.1.1 Einführung

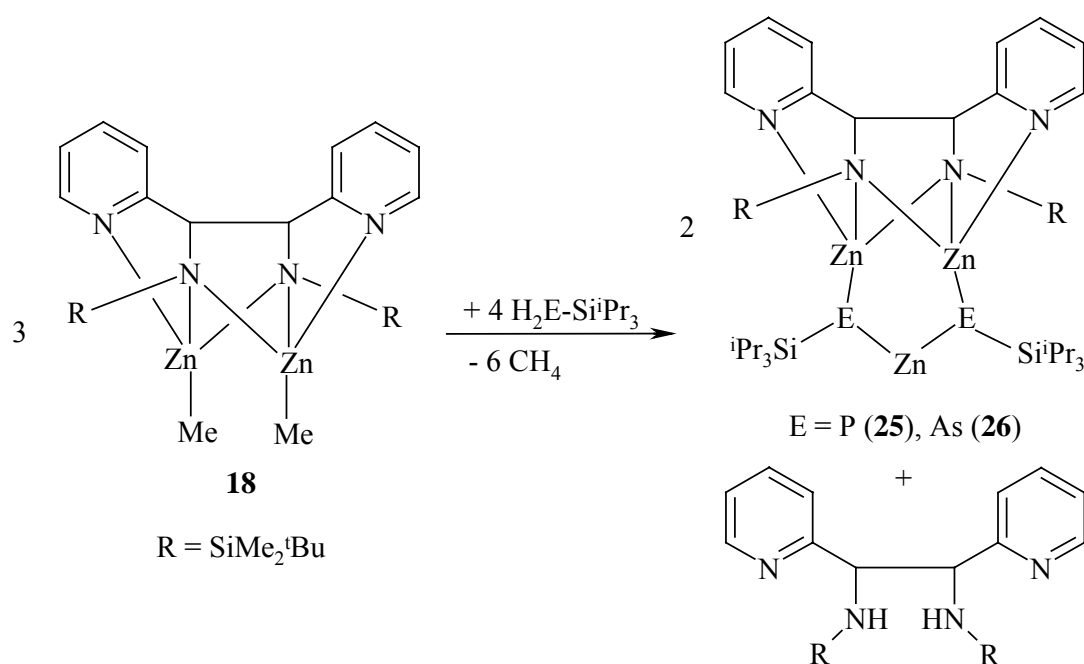
Bei den Phosphaniden des Zinks handelt es sich um eine seit vielen Jahren untersuchte Verbindungsklasse. Bereits 1962 publizierten ISSLEIB und FRÖHLICH^[116] die Synthese von Zink-bis(diphenylphosphanid) aus Diethylzink und Diphenylphosphan. Das homoleptische, dimere Zink-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] wurde 1990 strukturell untersucht^{[117][118]} und fand bei der Synthese von $M^{\text{II}}M^{\text{IV}}P_2$ -Halbleitern Verwendung.^[119] Die sterisch noch anspruchsvolleren Triphenylsilyl-Gruppen erlauben die Kristallisation des monomeren Zink-bis[bis(triphenylsilyl)phosphanids].^[120] Schon 1965 veröffentlichte NOLTES^[121] die Darstellung der heteroleptischen und oligomeren Alkyl- und Arylzinkphosphanide des Typs $RZnPR'_2$ ($R, R' = Et, Bu, Ph$), die in den letzten Jahren auch strukturell untersucht wurden.^{[122][123][124]} Heteroleptische Phosphanide des Zinks sind ebenfalls als Hydroxide^[125] und Halogenide^{[126][127][128]} beschrieben worden, wobei hier mehrkernige Käfigverbindungen ausgebildet werden. Durch den sterisch anspruchsvollen Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest gelang die Darstellung eines monomeren Alkylzinkphosphanids.^[124]

Da die Phosphanid-Liganden wegen ihrer Basizität dazu neigen, verbrückend zwischen den Metallzentren aufzutreten, benötigt man raumfüllende Reste, um kleine Oligomerisierungsgrade zu stabilisieren. Dieses Konzept ist besonders im Bereich der zweifach deprotonierten primären Phosphane wichtig, wenn man die entstandenen Phosphandiide des Zinks umkristallisieren oder in Lösung charakterisieren möchte. Trotz der anspruchsvollen Substituenten beobachtet man im monomeren Bis(alkylzink)phosphandiid $[(Me_3Si)_3CZn]_2PSi^iPr_3$ ein pyramidal koordiniertes Phosphoratom mit einer Winkelsumme von nur 319° .^{[30][129]} Die Metathesereaktion von $(Me_3Si)_3CZnCl$ mit lithiiertem Trimethylsilyl-phosphan führt zur Bildung des Zinkatanions $\{[(Me_3Si)_3CZn]_4Cl(PH)_2\}$ mit verzerrt tetraedrisch umgebenen P-Atomen.^[130] Eine geringe sterische Abschirmung führt ebenfalls im $[Zn_{10}Cl_{12}(PSiMe_3)_4(P^iPr_3)_4]$ zu einem vierfach koordinierten Phosphoratom des dianionischen Liganden und zur Ausbildung einer Käfigstruktur aus vier kondensierten $Zn_4Cl_3P_3$ -

Adamantaneinheiten.^[128] Es sind nur wenige Verbindungen mit Zn-As-Bindung literaturbekannt. 1966 synthetisierten TZSCHACH und HAECKERT^[131] polymeres Zink-bis(diphenylarsanid) und Zink-bis(phenylarsanid) aus der Reaktion entsprechender Arsane mit Diethylzink. Erst 1993 gelang die Synthese und Charakterisierung der ersten löslichen Zn-As-Verbindung, mittels des großen Di(tert-butyl)arsanyl-Restes.^[132] So liegt das Methylzink-Derivat als Trimeres, das tert-Butylzink-Derivat als Dimeres in Lösung vor.

2.4.1.2 Synthese von [1,2-Dipyridyl-1,2-bis(tert-butyl-dimethylsilylamido)ethan]trizink-bis(triisopropylsilylphosphandiid) und -arsandiid

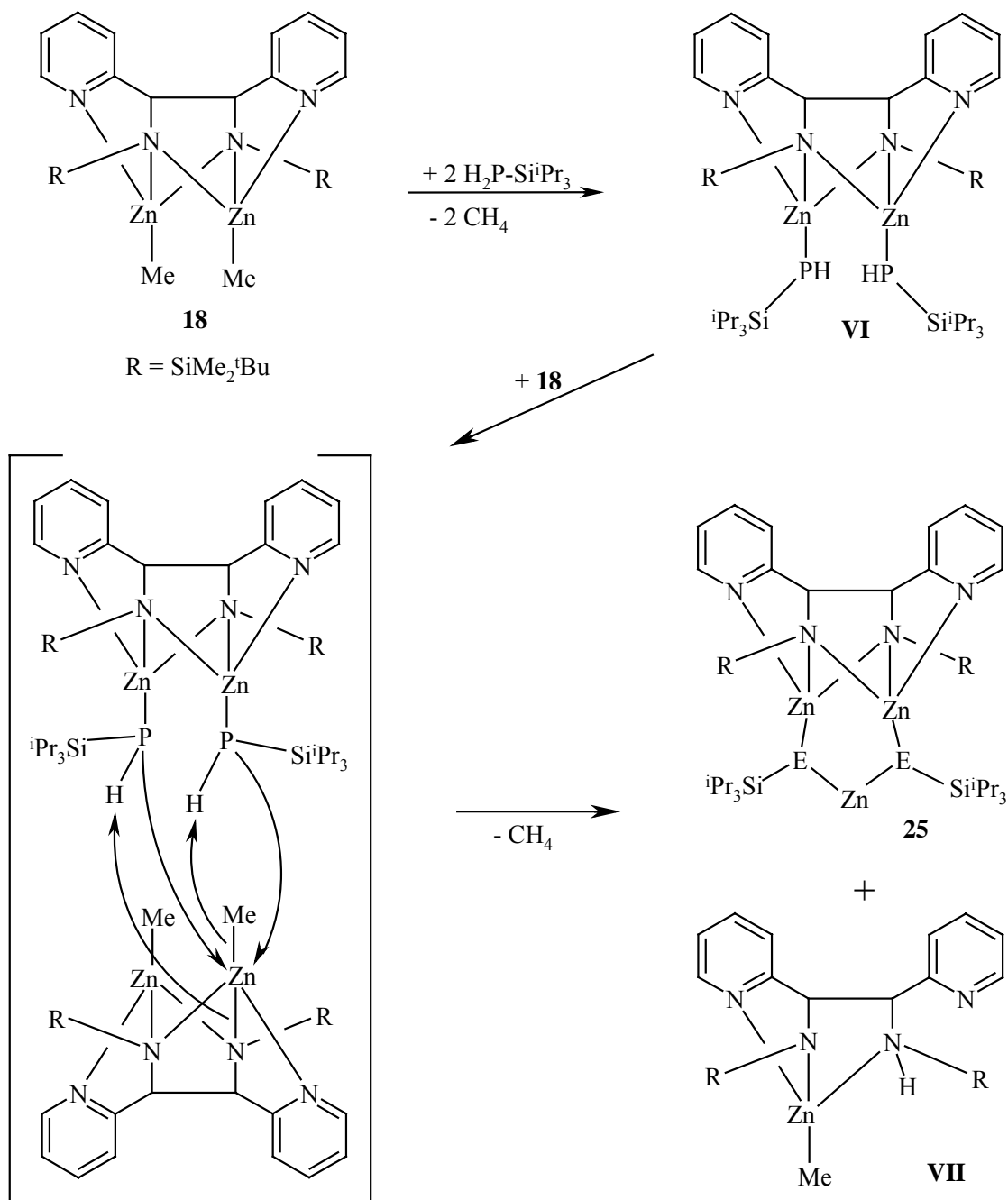
An Stelle der sterisch anspruchsvollen Substituenten sollte auch eine koordinative Absättigung der Zinkzentren die Stabilisierung löslicher Phosphandiide ermöglichen. Deswegen setzten wir das leicht zugängliche Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyl-dimethylsilylamido)ethan **18** ein, in dem eine vierzählige Aminobase zwei Zinkatome in Nachbarschaft jeweils dreifach koordiniert. Die noch am Zinkatom gebundenen Methylgruppen stehen für Metallierungsreaktionen zur Verfügung. Bei der Umsetzung von **18** mit Triisopropylsilylphosphan reagieren überraschenderweise nicht nur die am Zinkatom gebundenen Methylgruppen, sondern auch die vierzählige Aminobase wird teilweise vom Phosphan protoniert. Dadurch kann der dreikernige Komplex [1,2-Dipyridyl-1,2-bis(tert-butyl-dimethylsilylamido)ethan]trizink-bis(triisopropylsilylphosphandiid) **25** in guten Ausbeuten isoliert werden.



Gleichung 23. Reaktion des C-C-Kupplungsproduktes **18** mit Triisopropylsilylphosphan und -arsan.

Die Reaktion von **18** mit dem homologen Triisopropylsilylarsan verläuft analog, aber der Komplex [1,2-Dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)ethan]trizink-bis(triisopropylsilylarsandiid) **26** lässt sich nicht analysenrein isolieren, weil ein Öl aus **26** und dem entstandenen *N,N'*-1,2-Dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamino)ethan zurückbleibt. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung belegt aber ein entsprechend zu **25** aufgebautes Molekül.

Mechanistisch kann man sich die Reaktion über die Entstehung eines Bis(zinkphosphanid)-Derivates entsprechend *Gleichung 24* vorstellen. Durch Metallierung eines Äquivalents **18** mit zwei Äquivalenten Triisopropylsilylphosphan erhält man unter Methanabspaltung Zwischenverbindung **VI**. Diese kann nun mit einem weiteren Äquivalent **18** durch Protonierung des Amidstickstoffatoms und der Methylgruppe am Zink zu Verbindung **25** reagieren. Die entstandene, halbprotonierte Form **VII** wird mit einem weiteren Äquivalent **VI** zu *N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyldimethylsilylamino)ethan umgesetzt. Dieser Mechanismus setzt ein Verhältnis der Edukte **18**/Phosphan von 3/4 voraus, was durch die Ausbeuten sowie durch NMR-spektroskopische Untersuchungen unterstützt wird.



Gleichung 24. Mechanistische Vorstellung der Reaktion von **18** mit Triisopropylsilylphosphan.

2.4.1.3 Molekülstruktur von [1,2-Dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)ethan]trizink-bis(triisopropylsilylphosphandiid) **25**

Der dreikernige Komplex **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei sich noch ein auf zwei Lagen fehlgeordnetes Benzolmolekül pro zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle befindet. *Abbildung 29* zeigt die Molekülstruktur von **25** in stereoskopischer Darstellung und das Nummerierungsschema. Das Molekül enthält kein kristallographisches Symmetrieelement, weist aber fast C_2 -Symmetrie auf. Das zentrale Ethanfragment besteht aus

den chiralen Kohlenstoffatomen C6 und C7, durch die zentrosymmetrische Raumgruppe liegt aber im Kristall ein Racemat aus (*R,R*)- und (*S,S*)-Enantiomeren vor. Weder im Feststoff noch in Lösung konnte das (*R,S*)-Diastereomere beobachtet werden.

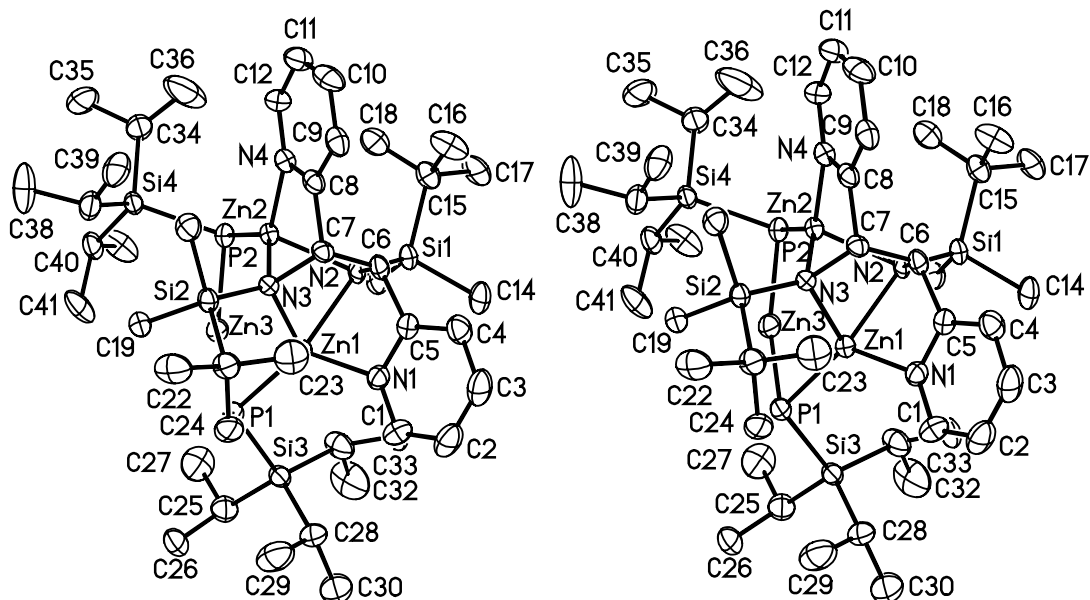


Abbildung 29. Strukturmodell von **25** in stereoskopischer Darstellung. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Die sterische Abschirmung des zentralen Zn₃P₂-Fragments ist deutlich zu erkennen.

Die Zinkatome Zn1 und Zn2 sind von drei Stickstoffatomen und einem Phosphandiid-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert, während das dritte Metallzentrum die Koordinationszahl zwei aufweist. Verbindung **25** stellt das erste Zink-phosphandiid mit einem P-Zn-P-Fragment mit einem Metallzentrum der Koordinationszahl 2 dar. In *Abbildung 30* sind ausgewählte Bindungsparameter dargestellt. Im stark gefalteten Zn₂N₂-Cyclus schließen die Normalen der aus den Atomen N2, Zn1, N3 bzw. N2, Zn2, N3 berechneten Ebenen einen Winkel von 70,7° ein. Dadurch ist der nicht bindende Kontakt zwischen den Zinkatomen Zn1 und Zn2 mit einem Wert von 276,0(1) pm sehr kurz. Die endocyclischen Zn-N-Bindungslängen schwanken wegen der intramolekularen sterischen Abstoßungen zwischen 211 und 218 pm, während die Abstände zwischen den Metallzentren und den Pyridylbasen mit Werten von 207 und 209 pm kleiner sind. Bei den Addukten der Zinkdihalogenide an 2-Aminomethylpyridin beobachtet man mit Werten um 205 pm deutlich kleinere Zn-N-Abstände.^[59]

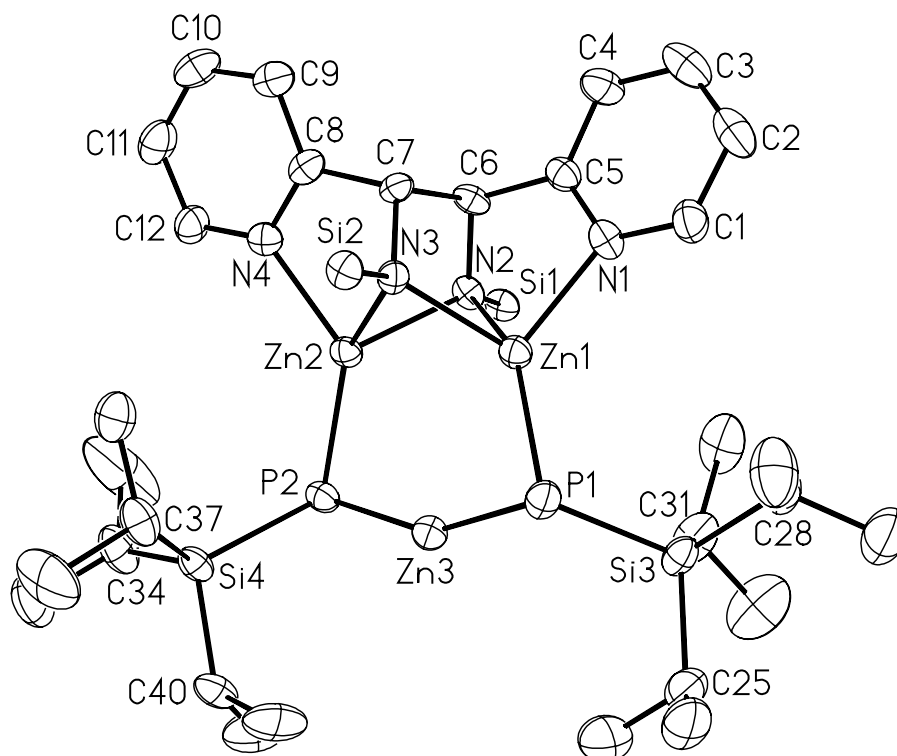


Abbildung 30. Molekülstruktur von **25**. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Alkylreste an Si1 und Si2, sowie die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet. Deutlich zu erkennen ist die Umgebung der Metallzentren. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1-N1 207,1(5), Zn1-N2 218,1(5), Zn1-N3 210,9(5), Zn1-P1 232,5(2), Zn2-N2 213,6(5), Zn2-N3 216,3(5), Zn2-N4 209,1(5), Zn2-P2 233,8(2), Zn3-P1 223,9(2), Zn2-P2 224,5(2), P1-Si3 223,1(2), P2-Si4 224,4(2), N2-Si1 174,1(5), N3-Si2 174,8(5); Umgebung der Zinkatome [°]: N1-Zn1-N2 82,9(2), N1-Zn1-N3 97,5(2), N1-Zn1-P1 126,0(2), N2-Zn1-N3 76,1(2), N2-Zn1-P1 142,0(1), N3-Zn1-P1 117,4(1), N2-Zn2-N3 75,9(2), N2-Zn2-N4 97,4(2), N2-Zn2-P2 116,1(1), N3-Zn2-N4 83,5(2), N3-Zn2-P2 139,4(1), N4-Zn2-P2 128,9(2), P1-Zn3-P2 154,02(7).

Der Abstand der Metallatome Zn1 und Zn2 zu Zn3 ist mehr als 20 pm größer, weil Zn3 durch die elektrostatische Abstoßung nach außen gedrückt wird. Trotz der niedrigen Koordinationszahl von zwei beobachtet man nun einen relativ kleinen P1-Zn3-P2-Bindungswinkel von 154,02(7)°, während die in der Literatur beschriebenen E-Zn-E-Winkel (E = C, N) meist Werte nahe 180° aufweisen.^{[99][101][133][134]} Aufgrund der kleineren Koordinationszahl treten um etwa 9 pm kürzere Zn3-P1- und Zn3-P2-Bindungen auf, die nur geringfügig größer sind als im bereits erwähnten [(Me₃Si)₃CZn]₂PSiⁱPr₃ (223 pm^[124]). Die Phosphoratome sind mit Winkelsummen von 301,1° für P1 und 301,6° für P2 pyramidal koordiniert.

Die C6-C7-Bindungslänge von 157,4(8) pm ist aufgrund intramolekularer sterischer Abstoßungen deutlich aufgeweitet verglichen mit einer C-C-Einfachbindung, allerdings beobachtet man bereits im Edukt **18** einen ähnlichen Wert von 156,7(4) pm.^[82]

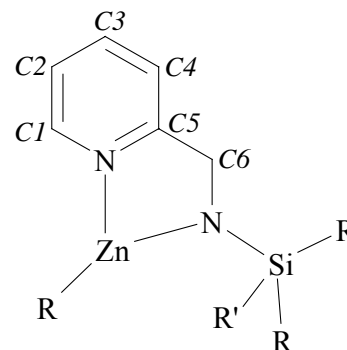
Aus *Abbildung 29* lässt sich auch die deutlich unterschiedliche chemische Umgebung der beiden an Si1 gebundenen Methylgruppen erkennen; entsprechendes gilt auch für die an Si2 gebundenen Methylreste. Durch sterische Hinderung zwischen den Trialkylsilyl-Substituenten von Si1 und Si3, die auf der selben Seite des Zn₃P-Fragments liegen, ist nicht von der Möglichkeit einer ungehinderten Rotation um die N2-Si1-Bindung auszugehen. Dadurch weist eine Methylgruppe zu den Zinkatomen Zn1 und Zn2, die andere befindet sich oberhalb des Pyridylrestes.

2.4.1.4 Spektroskopische Untersuchung

In *Tabelle 10* ist ein Vergleich der NMR-Daten der Verbindungen **18**, **25** und **26** zusammengestellt. Während die an Zn1 und Zn2 gebundenen Gruppen nur einen geringen Einfluss auf die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten ausüben, zeigen die an Si1 und Si2 gebundenen Methylreste deutliche Verschiebungen. Während der δ-Wert der einen Methylgruppe von **25** und **26** im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum im erwarteten Bereich bei etwa δ = -2,5 liegt, ist das Signal der anderen CH₃-Gruppe um über 20 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Ursache liegt in der gehinderten Rotation um die N-Si-Bindungen, so dass sich eine der Methylgruppen oberhalb des Zn₃P₂-Fragments befindet (*Abbildung 29*). Bei den Verbindungen **25** und **26** beobachtet man sehr ähnliche Verschiebungen, weil der Einfluss der Pentelatome auf die δ-Werte sehr gering ist. Die NMR-Parameter der ebenfalls an Si1 und Si2 gebundenen tert-Butylreste zeigen eine nur sehr geringe Abhängigkeit von den an Zn1 und Zn2 gebundenen Gruppen. Für Verbindung **25** läßt sich das zweifach deprotonierte Phosphoratom bei einem ³¹P{¹H}-NMR-Wert von δ = -313 beobachten und liegt damit im Vergleich zu Bis[tris(trimethylsilyl)methylzink]triisopropylsilylphosphandiid^[129] (δ = -297) hochfeldverschoben. Im Infrarot-Spektrum kann man keine PH-Bande beobachten, was auf die vollständige Umsetzung zu einem Phosphandiid hinweist.

Tabelle 10. Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **18**, **25** und **26** (Verschiebungen δ), sowie Nummerierungsschema des (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amido-Liganden für die Interpretation der NMR-Daten.

Verbindung	18	25	26
$^1\text{H-NMR}$:	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol
$\delta(\text{ZnMe})$	-0,51	-	-
$\delta(\text{H1})$	7,98	8,52	8,52
$\delta(\text{H2})$	6,48	6,53	n.b. ^[a]
$\delta(\text{H3})$	6,97	6,94	n.b.
$\delta(\text{H4})$	6,77	6,76	n.b.
$\delta(\text{H6})$	4,03	4,13	4,14
$\delta(\text{SiMe})$	0,40	0,72	0,68
$\delta(\text{SiMe})$	0,15	-0,49	-0,50
$\delta(\text{Si}^t\text{Bu})$	0,82	0,76	0,74
$\delta(\text{CHMe}_2)$	-	n.b.	n.b.
$\delta(\text{CHMe}_2)$	-	1,45	1,38
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$:	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol
$\delta(\text{ZnMe})$	-14,7	-	-
$\delta(\text{C1})$	146,66	146,65	146,6
$\delta(\text{C2})$	122,38	122,86	122,83
$\delta(\text{C3})$	138,36	139,15	139,18
$\delta(\text{C4})$	119,89	120,75	120,63
$\delta(\text{C5})$	168,49	168,62	168,47
$\delta(\text{C6})$	67,27	67,52	67,63
$\delta(\text{SiMe})$	-2,06	-2,56	-2,50
$\delta(\text{SiMe})$	-3,23	18,81	18,14
$\delta(\text{CMe}_3)$	20,59	21,28	21,17
$\delta(\text{CMe}_3)$	27,68	28,30	28,34
$\delta(\text{CHMe}_2)$	-	15,83	16,06
$\delta(\text{CHMe}_2)$	-	20,38	20,57
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$:	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol
$\delta(\text{Si}^t\text{Bu})$	8,66	10,19	10,06
$\delta(\text{Si}^i\text{Pr})$	-	27,02	n.b. ^[b]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$:	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol
$\delta(\text{PSi})$	-	-313,35	-



^[a] Wegen Überlagerung nicht auswertbar.

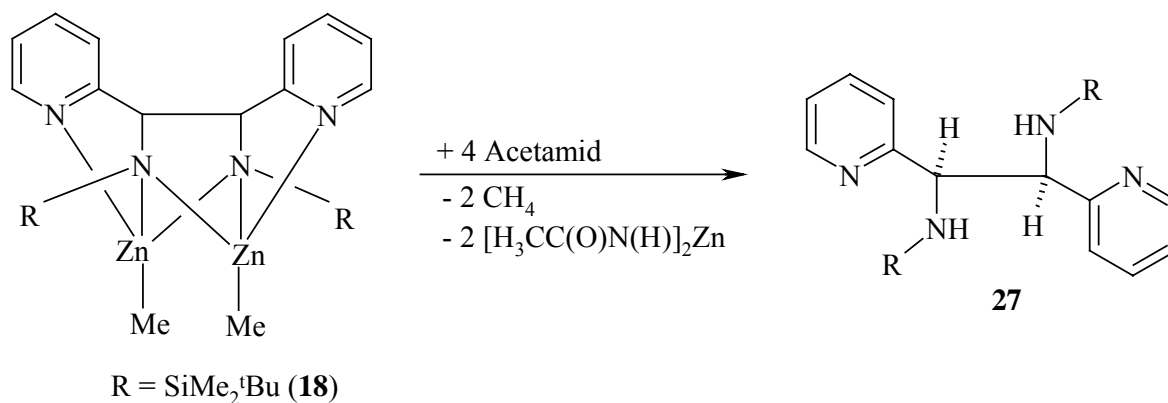
^[b] Signal konnte im NMR-Spektrum nicht eindeutig lokalisiert werden.

2.4.2 Protolyse mit Acetamid

2.4.2.1 Synthese und Reaktivität von *N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl-dimethylsilylamino)ethan

Die Hydrolyse von Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyl-dimethylsilylamido)-ethan **18** ist kein geeigneter Zugang zum metallfreien Liganden *N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl-dimethylsilylamino)ethan **27**, da die N-Si-Bindungen teilweise von Wasser angegriffen werden. Die Alkoholyse mit Methanol oder Isopropanol ist aus den gleichen Gründen unbefriedigend. Verbindung **27** ist vor allem wegen Untersuchungen zur Isomerisierung des metallfreien Liganden interessant. VAN KOTEN et al. beobachteten ein Gleichgewicht zwischen dem monomeren Radikal und dem C-C-gekuppelten Dimeren im Fall einer N-alkylierten Verbindung;^[91] dieser Befund steht im Gegensatz zu den von uns untersuchten N-silylierten Verbindungen.^{[82][83]} Aus diesem Grund wurde die Protolyse von **18** untersucht.

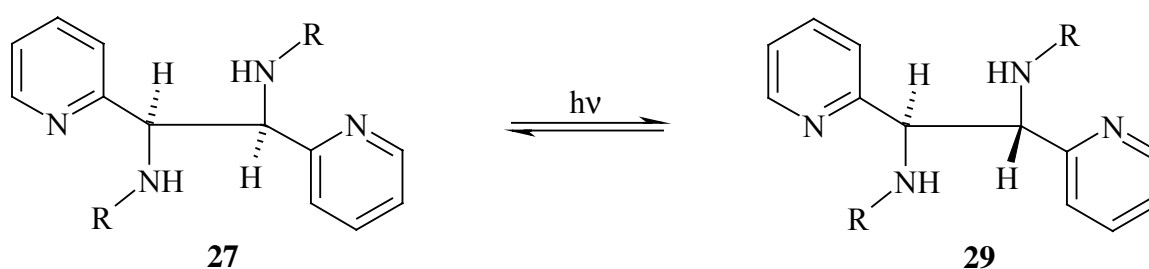
Anstelle von Wasser oder Alkohol zeigte sich, dass im Überschuss eingesetztes Acetamid das Reagenz der Wahl darstellt (Gleichung 25). Die sanfte Protolyse erfolgt hier ohne Spaltung der N-Si-Funktion unter Bildung von schwerlöslichem Zink-bis(acetamid) und Methangas. Während dieser Reaktion wurde kein *meso*-Isomer gebildet und man erhält ein Racemat aus (*S,S*)- und (*R,R*)-*N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl-dimethylsilylamino)ethan **27**, das aus Pentan umkristallisiert werden kann. Setzt man an Stelle der erforderlichen vier Äquivalente Acetamid nur zwei ein, so wird die Hälfte von **18** vollständig zu **27** umgesetzt. Die partielle Protolyse eines Stickstoffatoms pro Molekül wird nicht beobachtet.



Gleichung 25. Protolyse von **18** mit Acetamid zu *N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl-dimethylsilylamino)ethan **27**. Es wird ein Racemat der (*S,S*)- und (*R,R*)-Enantiomeren, jedoch nicht die *meso*-Form beobachtet. Aus Gründen der graphischen Darstellung wurde nur das (*R,R*)-Enantiomere für **27** wiedergegeben.

Verbindung **27** ist beständig gegenüber Luft und Spuren von Wasser. So erhält man beim Umkristallisieren aus einem Aceton/Wasser-Gemisch Verbindung **28** - das Wasseraddukt von **27** - neben nicht charakterisierbaren Hydrolyseprodukten. Verbindung **28** weist einen merklich höheren Schmelzpunkt als die wasserfreie Verbindung auf.

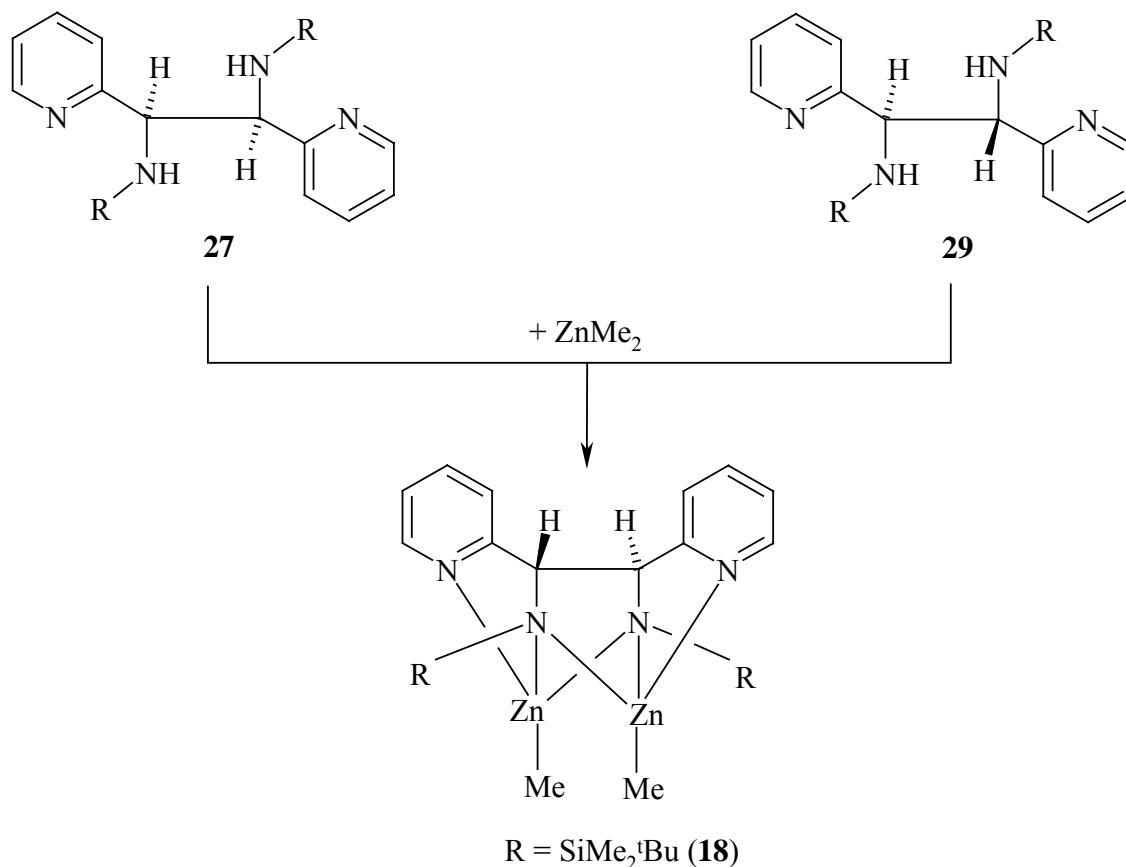
Die Isomerisierung von **27** wurde nicht beobachtet, sogar in siedendem Toluol oder bei Zugabe von Lewis-Basen oder Säuren wie Metallhalogeniden oder Natriumhydroxid. Erfolg brachte die Bestrahlung einer Pentanlösung von **27** mit einer Quecksilberlampe (Gleichung 26). In diesem Fall resultiert ein Gemisch aller möglichen Isomeren, wobei das molare Verhältnis des Racemats von **27** zur neu entstandenen *meso*-Form **29** nach mehreren Tagen 35 : 65 beträgt.



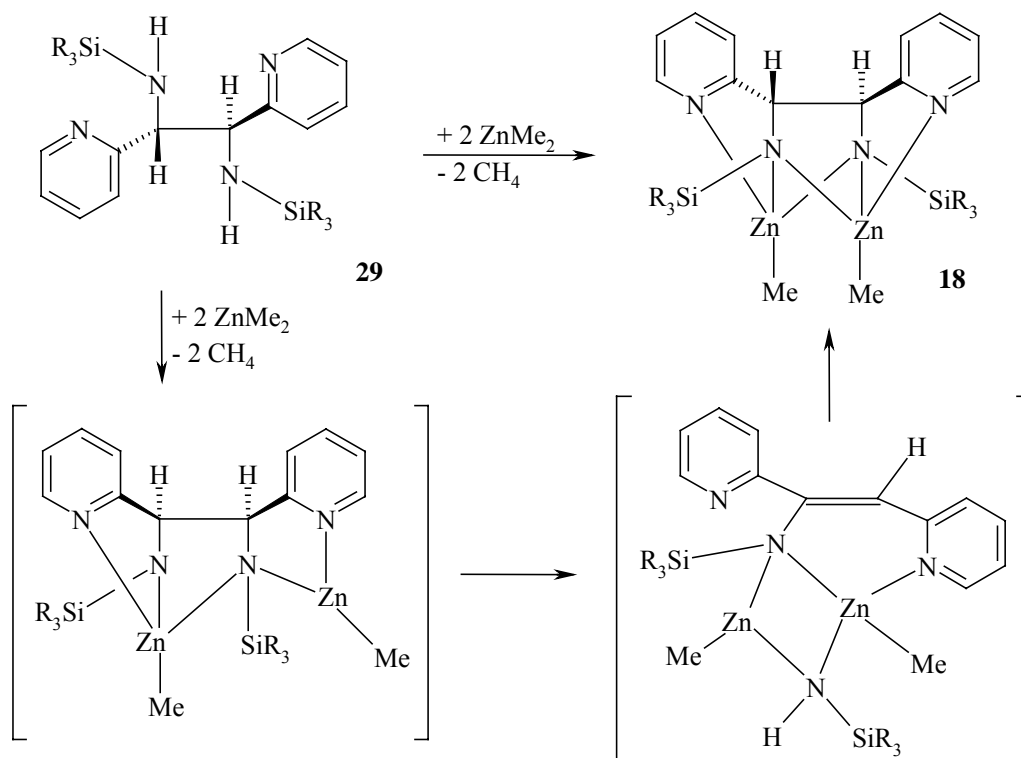
Gleichung 26. Gleichgewichtseinstellung zwischen den Diastereomeren **27** und **29** bei Bestrahlung. Aus Gründen der graphischen Darstellung wurde nur das (*R,R*)-Enantiomere für **27** wiedergegeben.

Um die Verbindungen besser vergleichen zu können, wurden die Molekülstrukturen von **27**, **28** und **29** bestimmt. Die Lösungen von **27** und **29** sind nicht ESR-aktiv und es gibt keine Hinweise auf ein Gleichgewicht zwischen diesen Verbindungen und den jeweils durch C-C-Spaltung gebildeten Radikalen in Abwesenheit von UV-Strahlung, wie es durch VAN KOTEN et al. für die *N*-tert-Butyl-substituierten Derivate gefunden wurde.^[91]

Die Metallierung des Racemats der (*S,S*)- und (*R,R*)-Isomeren von **27** mit Dimethylzink sowie die Zinkierung der *meso*-Form **29** führen in beiden Fällen zu den (*S,S*)- und (*R,R*)-Isomeren von **18** (Gleichung 27). Dies wird durch den entstehenden, sterisch wenig gespannten Komplex möglich. Die Umorientierung des *meso*-Liganden kann durch einen Eliminierungs-Additionsschritt über das planare Py-CH=C(Py)NSiR₃ erklärt werden (Gleichung 28, siehe dazu Kapitel 2.5; Bildung des Enamins).



Gleichung 27. Die Zinkierung des Racemats der (*S,S*)- und (*R,R*)-Verbindungen von **27** als auch der *meso*-Form **28** führen zu den (*S,S*)- und (*R,R*)-Verbindungen von **18**. Aus Gründen der graphischen Darstellung wurde nur das (*S,S*)-Enantiomere für **27** und **18** wiedergegeben.



Gleichung 28. Möglicher Mechanismus der Bildung der (*S,S*)- und (*R,R*)-Form von **18** aus der *meso*-Form des metallfreien Liganden **29** über einen Eliminierungs-Additionsschritt.

2.4.2.2 Molekülstrukturen der *N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(*tert*-butyldimethylsilylamino)ethane **27**, **28** und **29**

Molekülstruktur von (S,S)- N,N'-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyldimethylsilylamino)ethan 27

Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von **27**, welches in der Raumgruppe C2/c kristallisiert, sind in *Abbildung 31* dargestellt. Bindungslängen und –winkel sind in *Tabelle 11* aufgelistet. Die intramolekulare sterische Spannung kann man an der verhältnismäßig langen C1-C2-Bindung (156,3 (2) pm) sowie an den geweiteten C1-N3-Si1- und C2-N4-Si2-Winkeln von 129,5(1) und 127,6(1) erkennen. Die C1-C2-Bindung ist jedoch innerhalb der Standardabweichungen im Vergleich zum Ausgangsprodukt Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilylamido)ethan **18** gleich lang.

Tabelle 11. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Verbindung **27**.

Verbindung 27			
<i>Bindungslängen [pm]:</i>		<i>Bindungswinkel [°]:</i>	
C(1)-C(2)	156,3(2)	C(3)-C(1)-C(2)	108,85(13)
C(1)-C(3)	152,0(3)	N(3)-C(1)-C(3)	114,45(14)
C(2)-C(8)	151,4(3)	N(3)-C(1)-C(2)	110,43(14)
N(3)-C(1)	144,7(2)	C(8)-C(2)-C(1)	109,88(13)
N(4)-C(2)	145,8(2)	N(4)-C(2)-C(8)	112,99(15)
Si(1)-N(3)	171,63(15)	N(4)-C(2)-C(1)	110,49(13)
Si(2)-N(4)	172,37(16)	C(1)-N(3)-Si(1)	129,48(12)
Si(1)-C(17)	187,2(2)	C(2)-N(4)-Si(2)	127,58(13)

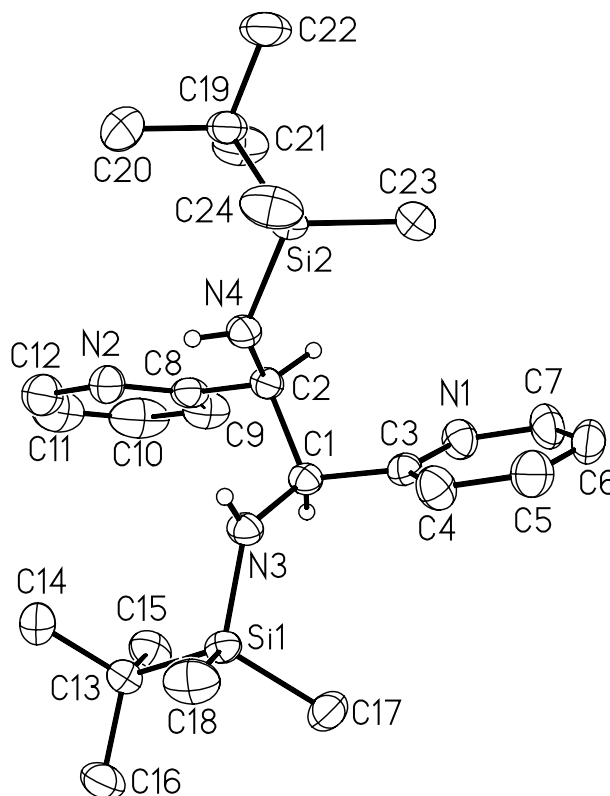


Abbildung 31. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **27**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, während die Wasserstoffatome an C1, C2, N3 und N4 mit willkürlichen Radien dargestellt wurden. Alle anderen H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Es wurde nur das (*S,S*)-Isomere dargestellt.

Molekülstruktur von (*R,R*)-*N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(*tert*-butyldimethylsilylamino)ethan ·H₂O **28**

Durch Umkristallisieren von **27** aus einem Aceton/Wasser-Gemisch erhält man den 1/1 Komplex **28** mit einem Molekül H₂O, wobei dieser einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als **27** aufweist. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema des Komplexes **28** mit C₂-Symmetrie sind in *Abbildung 32* dargestellt. Die Qualität der Kristallstruktur erlaubt die isotrope Verfeinerung an O und N gebundener Wasserstoffatome, was eine Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht (*Tabelle 12*). Das Wassermolekül bindet zu den benachbarten basischen Stickstoffatomen, was zu einem vierfach koordinierten Sauerstoffatom O91 führt. Die stark unsymmetrischen Positionen der Wasserstoffatome zwischen den Lewis-Basen (N1-H_{N1} und O91···H_{N1} 75 und 228 pm, O91-H_{O91} und N63···H_{O91} 91 und 200 pm) und die großen O···N-Abstände (O91···N1 301 pm und O91···N63 290 pm) sind als Zeichen für starke Wasserstoffbrücken anzusehen. Diese Wechselwirkungen führen zu der in *Abbildung 33* gezeigten Kettenstruktur, wobei die Kette parallel zur kristallographischen C₂-Achse angeordnet ist.

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Verbindung **28**.

Verbindung 28			
Bindungslängen [pm]:		Bindungswinkel [°]:	
C(1)-C(1')	156,0(7)	N(1)-C(1)-C(1')	112,4(2)
C(1)-C(13)	153,0(5)	N(1)-C(1)-C(13)	115,2(3)
N(1)-C(1)	144,1(5)	C(13)-C(1)-C(1')	107,7(4)
Si(1)-N(1)	171,0(4)	C(1)-N(1)-Si(1)	129,4(3)
O(91)-H(O91)	91(4)	C(1)-N(1)-H(N1)	115(2)
N(1)-H(N1)	75(3)	Si(1)-N(1)-H(N1)	115(2)

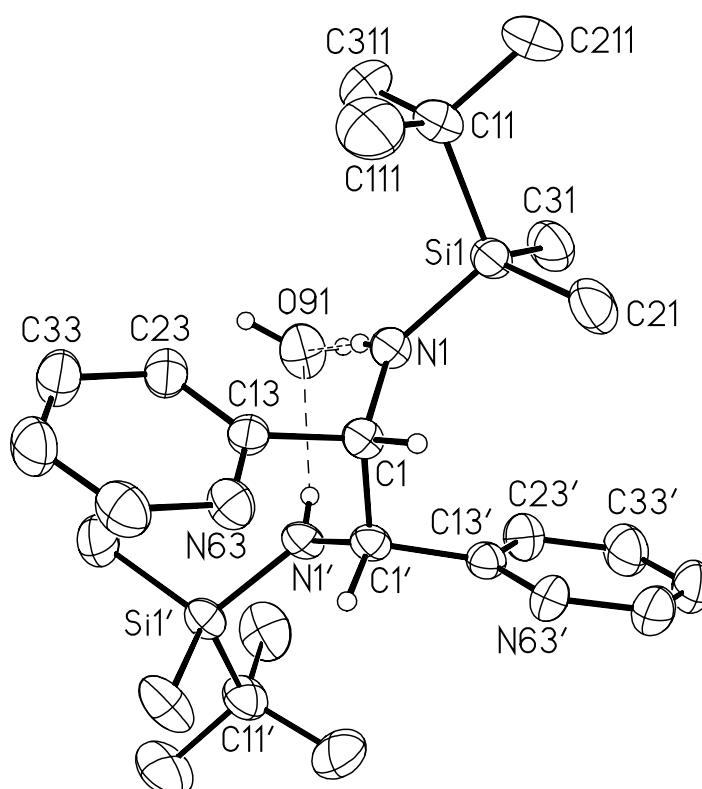


Abbildung 32. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **28**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, während die Wasserstoffatome an C1, N1 und O91 mit willkürlichen Radien dargestellt wurden. Alle anderen H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Durch C_2 -Symmetrie dargestellte Atome sind mit Apostroph gekennzeichnet.

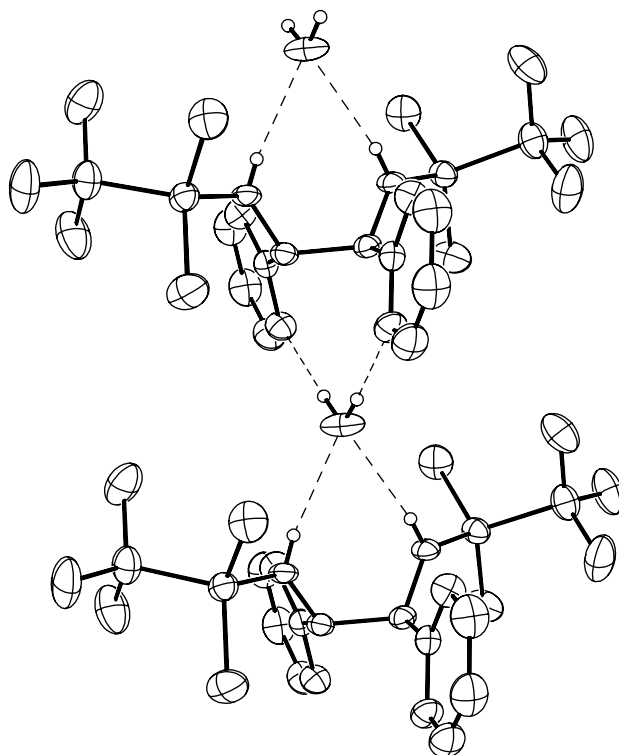


Abbildung 33. Kettenstruktur von **28** parallel zur kristallographischen C_2 -Achse. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, während die Wasserstoffatome an C1, N1 und O91 mit willkürlichen Radien dargestellt wurden. Alle anderen H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Die Wasserstoffbrücken sind mit gestrichelten Linien dargestellt.

Molekülstruktur von (*S,R*)-*N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(*tert*-butyldimethylsilylamino)ethan **29**

Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von **29** sind in *Abbildung 34* dargestellt. Bindungslängen und –winkel sind in *Tabelle 13* aufgelistet. Das zentrosymmetrische Molekül zeigt sehr ähnliche Parameter wie sein Diastereomeres. Die C1-C1'-Bindungslänge beträgt 155,5(4) pm und ist damit um etwa 1 pm kürzer als die der (*S,S*)-Form, das C1-Atom ist nahezu ideal tetraedrisch umgeben. Dies zeigt, dass **29** sterisch weniger gespannt ist als **27**, was sich auch in der Gleichgewichtslage der Diastereomeren bei Bestrahlung widerspiegelt. Der C1-N1-Si1-Bindungswinkel beträgt 128,6(2)°.

Tabelle 13. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Verbindung **29**.

Verbindung 29			
<i>Bindungslängen [pm]:</i>		<i>Bindungswinkel [°]:</i>	
C(1)-C(1')	155,5(4)	N(1)-C(1)-C(1')	110,95(18)
C(1)-C(2)	151,8(3)	N(1)-C(1)-C(2)	112,06(16)
N(1)-C(1)	145,9(2)	C(2)-C(1)-C(1')	109,2(2)
Si(1)-N(1)	171,15(19)	C(1)-N(1)-Si(1)	128,59(16)

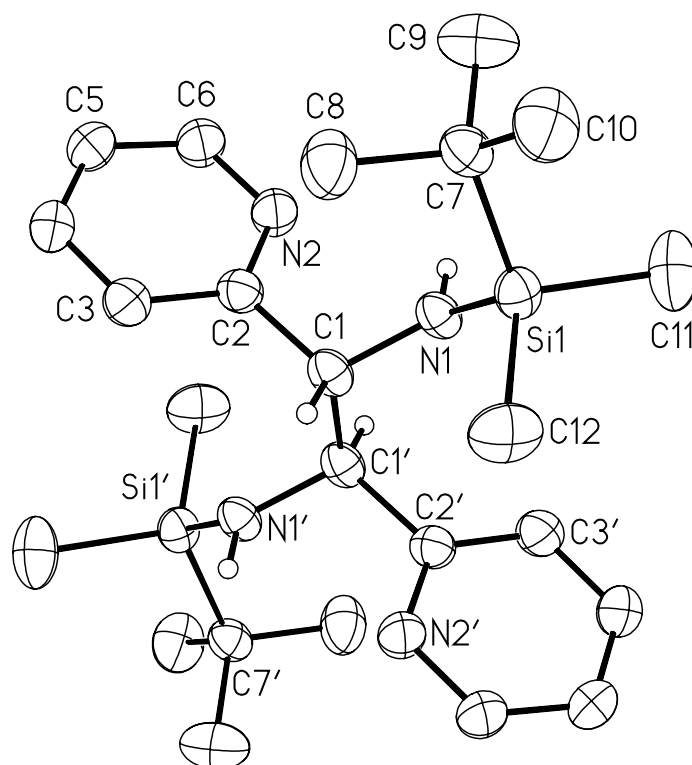


Abbildung 34. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **29**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, während die Wasserstoffatome an C1 und N1 mit willkürlichen Radien dargestellt wurden. Alle anderen H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Durch Inversionssymmetrie dargestellte Atome sind mit Apostroph gekennzeichnet.

2.4.2.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Parameter der Verbindungen **27**, **28** und **29** und die Nummerierung der Atome sind in *Tabelle 14* angegeben. Während Verbindung **27** und sein Wasseraddukt in Lösung bei fast identischen Werten im NMR-Spektrum zu beobachten sind, unterscheidet sich die *meso*-Form **29** deutlich anhand der Verschiebungen. Man kann eine leichte Hochfeldverschiebung der Pyridylprotonen von **27** zu **29** erkennen, dieser Trend zeigt sich allerdings nicht im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die Verschiebungen der tert-Butylgruppen unterscheiden sich, im Gegensatz zu den siliciumgebundenen Methylgruppen kaum, die bei **29** zu hohem Feld verschoben auftreten. Der markanteste Bereich befindet sich jedoch zwischen $\delta = 4$ und $\delta = 5$ im ^1H - und um $\delta = 64$ im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment. Vor allem im Protonenspektrum kann man auf Grund der Verschiebung und der Signalform der CH-Gruppe (C6) gut zwischen den Diastereomeren unterscheiden (*Abbildung 35*). Eine Unterscheidung der Enantiomeren ist im achiralen Lösungsmittel nicht möglich.

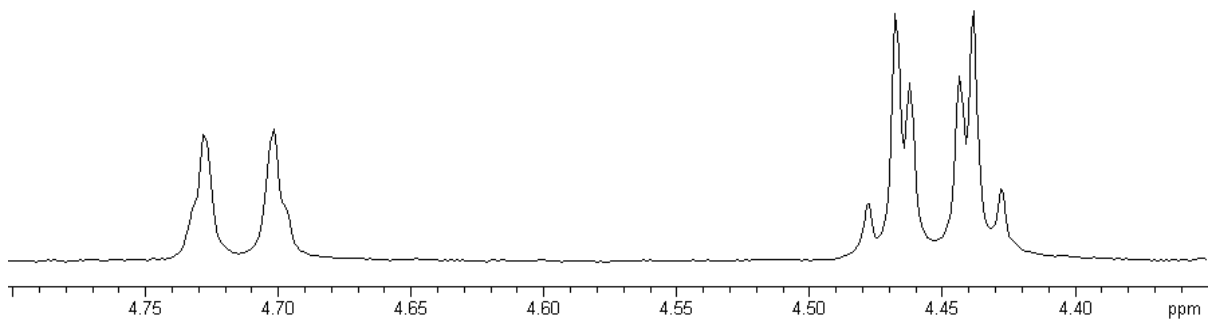


Abbildung 35. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum ($4,8 > \delta > 4,5$) einer Lösung von **27** (links) und **29** (rechts). Beide Signale resultieren aus einem AA'XX'-System, wobei das Signal von **29** besser aufgelöst ist.

Das hochaufgelöste NMR-Spektrum ermöglicht die in *Abbildung 36* gezeigte Charakterisierung des AA'XX'-Spinsystems durch zwei Resonanzfrequenzen und vier Kopplungskonstanten.^[135] Die beiden A- sowie die X-Kerne sind chemisch, jedoch nicht magnetisch äquivalent. Auf die HMO-Theorie zur Herleitung der Berechnungsformeln kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

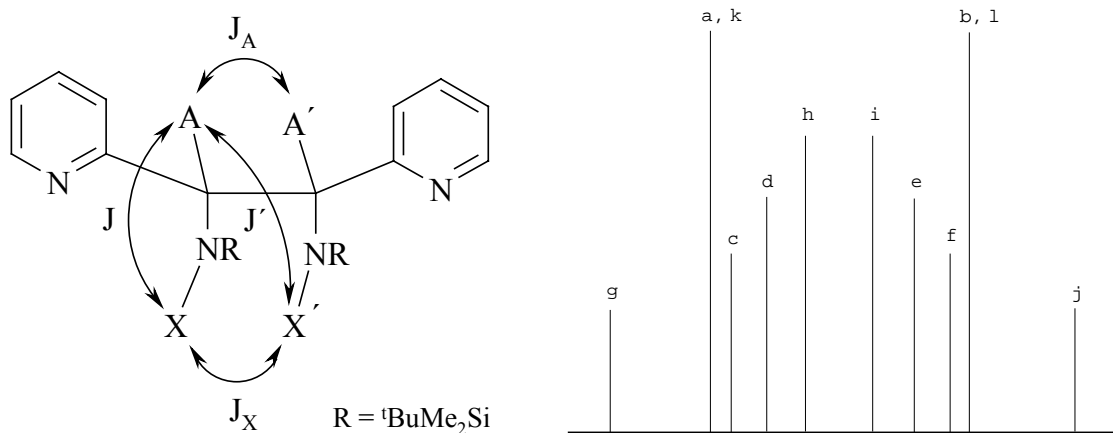


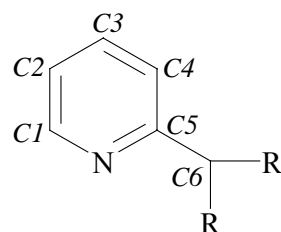
Abbildung 36. Links: Darstellung der Kopplungen des AA'XX'-Spinsystems bei **29**; $\nu_A = \frac{1}{2}(a+b)$; $J_A = \frac{1}{2}(K+M)$; $J = \frac{1}{2}(N+L)$; $J_X = \frac{1}{2}(K-M)$; $J' = \frac{1}{2}(N-L)$; $N = a-b$; $M = c-d$; $K = g-h$; $L = [(h-i)(g-j)]^{1/2}$; Kleine Buchstaben bezeichnen Verschiebungen der Signale, große Buchstaben Variablen, J steht für die Kopplungen, ν_A ist der Mittelpunkt des Spinsystems). Rechts: Vollaufgelöstes AA'XX'-Halbspektrum mit Bezeichnung der einzelnen Linien (AA'-Teil).

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **29** (*Abbildung 35*) fallen die Linien g und c, d und h, i und e sowie f und j aus *Abbildung 36* zusammen. Aus den Berechnungen ergeben sich die folgenden Variablen, Verschiebungen (δ) und Kopplungen [Hz]: $N = 11,19$; $M = K = 6,80$; $L = 11,77$; $\nu_A = 4,42$; $J_A = 6,8$; $J_X < 0,2$; $J' = -0,3$; $J = 11,5$; die vicinale Kopplung (J_A) liegt mit

6,8 Hz im Bereich von Ethan oder Phenylethan,^[136] die Raumkopplung J_X ist sehr klein und liegt unterhalb der Auflösung von 0,2 Hz.

Tabelle 14. Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **27**, **28** und **29** (Verschiebungen δ) und Nummerierung des Pyridylliganden.

Verbindung	27	28	29
	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol	[D ₆]Benzol
<i>¹H-NMR:</i>			
δ (H1)	8,48	8,47	8,45
δ (H2)	6,64	6,40	6,56
δ (H3)	7,11	7,12	6,95
δ (H4)	7,36	7,37	6,81
δ (C6)	4,72	4,72	4,46
δ (SiMe)	-0,22	-0,22	-0,04
δ (SiMe)	-0,30	-0,31	-0,08
δ (tBu)	0,85	0,85	0,89
δ (NH)	2,41	2,40	2,30
<i>¹³C{¹H}-NMR:</i>			
δ (C1)	148,29	148,29	148,79
δ (C2)	121,95	121,96	122,60
δ (C3)	135,36	135,36	134,86
δ (C4)	121,20	121,20	121,05
δ (C5)	164,87	164,87	164,94
δ (C6)	63,56	63,56	64,31
δ (SiMe)	-4,93	-4,92	-4,67
δ (SiMe)	-5,48	-5,47	-4,91
δ (<u>C</u> Me ₃)	18,26	18,27	18,14
δ (<u>C</u> Me ₃)	26,29	26,30	26,32
<i>²⁹Si{¹H}-NMR:</i>			
δ (SiMe ₂ ^t Bu)	8,48	9,37	9,28



2.4.3 C-N-Aktivierung bei der Reaktion mit Anilin

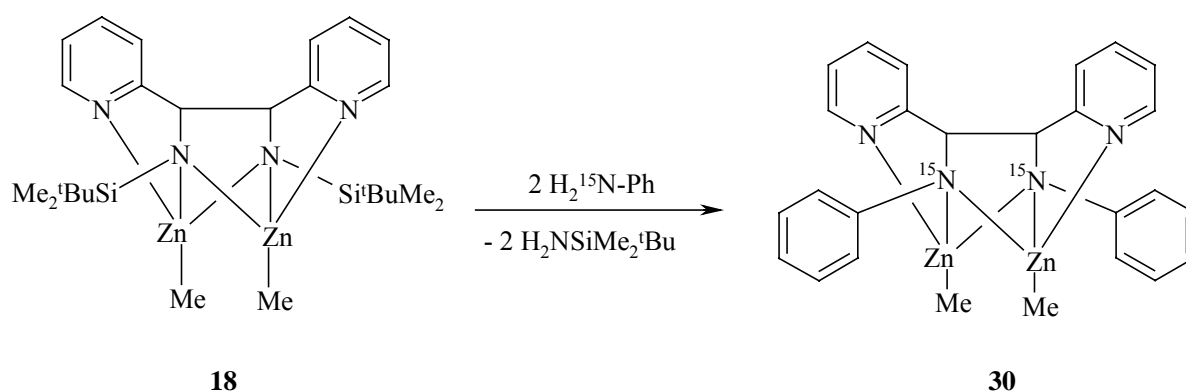
2.4.3.1 Einführung

Zinkorganische Verbindungen werden wegen ihrer verhältnismäßig niedrigen Reaktivität und ihrer Selektivität gegenüber funktionellen Gruppen oft in der organischen und metallorganischen Synthese verwendet.^{[15][137]} Untersuchungen belegen die Aktivierung von CO₂ durch Zn^{II}.^[138] In einigen Fällen ist auch die Anwesenheit eines Katalysators, der ein d-Block-Metall enthält, notwendig, um die Reaktivität zu erhöhen. Dies wird auch bei größer werdenden ionischen Bindungsanteilen der Metall-Kohlenstoff-Bindung erreicht. Auf Grund dessen ist die Zn-C-Bindung weniger reaktiv als die Mg-C-Bindung in strukturgleichen Komplexen. Es gibt zwei Faktoren, die die Reaktivität der Zn-C-Bindung steigern können. Einerseits kann die Koordination von aromatischen Stickstoffkomplexen, wie schon in mehreren Beispielen^{[82][83]} gezeigt, zu einer ungewöhnlichen Reaktivität führen, andererseits konnte ein biszinkiertes Methan durch Antimon-Zink-Austausch mit Hilfe von Pyridin-Ankergruppen synthetisiert und isoliert werden.^[50] Ein weiteres Beispiel für die hohe katalytische Wirksamkeit von Zinkkomplexen zeigt sich im Trispyrazolatoborankomplex des Zinks. Dieser dient als Modellsubstanz für die Kohlensäure-Anhydrase, die die Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser katalysiert. Oft kommt es auch zur Steigerung der Reaktivität, wenn zwei Metallatome in engem Kontakt zueinander stehen^[139] wie in einer Vielzahl biologisch relevanter Verbindungen, darunter Peptidasen und Phosphatasen, die Polyphosphate hydrolytisch in kleine Bestandteile spalten.^{[18][20][22]} Ein vierzähliger Stickstoffligand mit zwei zentralen nichtbindenden Metallatomen, die in engem Kontakt zueinander stehen, ist das in *Kapitel 2.3* beschriebene Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)ethan **18**. Die beiden Zinkatome kommen sich auf 272 pm nahe und bewirken die besondere Reaktivität dieses binuclearen Komplexes. Im folgenden wird eine ungewöhnliche Reaktion von **18** mit Anilin beschrieben, bei der es zu einer C-N-Aktivierung und Aminaustausch kommt.

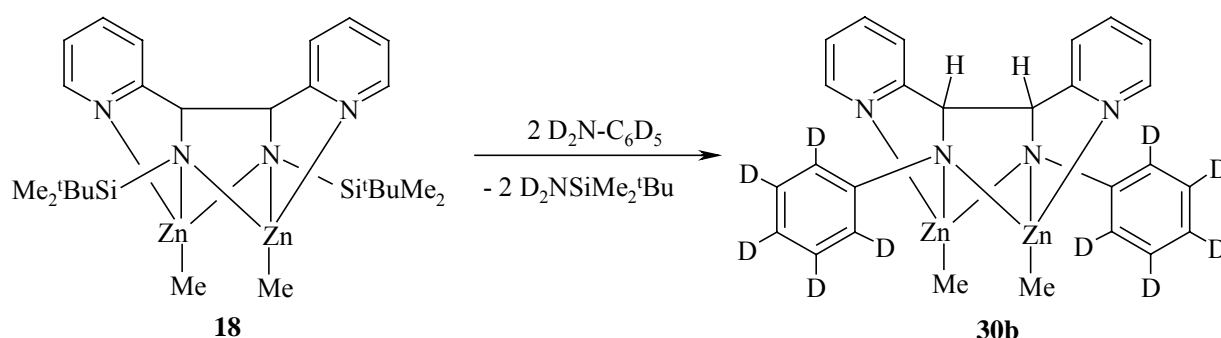
2.4.3.2 Synthese und Reaktivität von Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(phenylamido)ethan **30**

Während Phosphane durch Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)ethan **18** metalliert werden (*Kapitel 2.4.1*) und Acetamid seine Protonen unter Bildung des metallfreien Liganden und Zink-bis(acetamid) überträgt (*Kapitel 2.4.2*), reagiert das

primäre Phenylamin völlig unerwartet mit dem Bis(methylzink)-substituierten Derivat. In diesem Fall kann man einen Austausch der Silyl- durch Phenylgruppen und die Bildung von **30** beobachten (Gleichung 29). Durch die sehr geringe Löslichkeit von **30** und der niedrigeren Acidität des entstehenden Silylamins kommt es nicht zu einer Rückreaktion zu **18**. Zur Untersuchung, ob die N-Si- oder N-C-Bindungen gespalten werden, wurde isotopenmarkiertes [^{15}N]Anilin bei diesem Experiment eingesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung belegt klar, dass beide markierten Stickstoffatome in den neu gebildeten Komplex Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(phenylamido)ethan **30** eingebaut werden. Die am Zinkatom gebundenen Methylgruppen zeigen keine Metallierungstendenzen und werden nicht angegriffen. In einem weiteren Experiment wurde [D_7]Anilin verwendet, wobei die Silylgruppen, jedoch nicht die Protonen des Brückenkopfes durch die markierte Verbindung ersetzt werden (Gleichung 30). Ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus über eine Alkenzwischenstufe (Vgl. Kapitel 2.4.2 und 2.5) scheidet deshalb aus.



Gleichung 29. C-N-Aktivierung und Austausch der Silylamin- gegen Phenylamingruppen bei der Reaktion von **18** mit markiertem [^{15}N]Anilin.



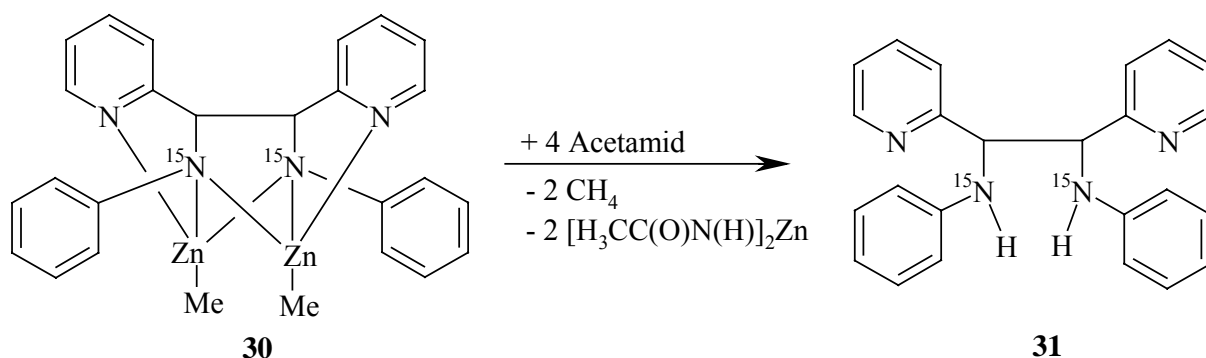
Gleichung 30. Umsetzung von **18** mit [D_7]Anilin. Die Protonen am Brückenkopf von **30b** sind nicht markiert.

Ein möglicher Reaktionsmechanismus für oben genannte Umsetzung ist in Gleichung 32 dargestellt. Im ersten Schritt kommt es zu einer Fixierung des Anilinstickstoffatoms (**VIII**) durch die beiden Zinkatome von **18**. Durch eine [1,3]-Wasserstoffshift entsteht ein

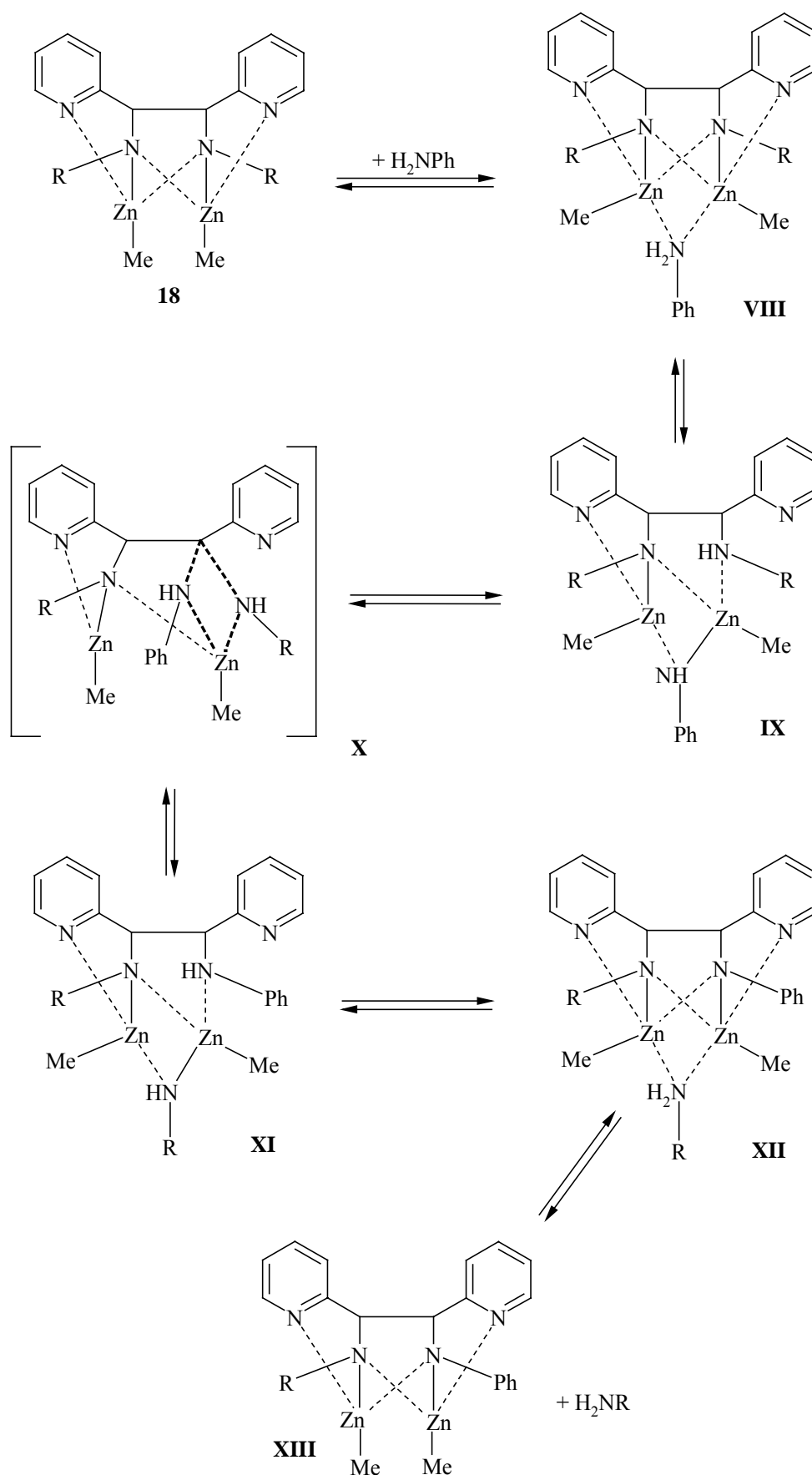
Phenylamido-zinkmethanid, welches durch die koordinativen Zn-N-Bindungen räumlich festgehalten wird (**IX**). Die Pyridylreste, die als hemilabile Liganden^[140] fungieren können, ermöglichen den Zinkatomen eine variable Koordinationssphäre. In einer konzertierten Reaktion (nukleophile Substitution, **X**) erfolgt eine Umorientierung der C-N-Bindungen, bei der sich auch die Chiralität am Kohlenstoff ändern muss (**XI**). Eine erneute [1,3]-Wasserstoffshift (**XII**) beendet den Austausch des $[\text{NSi}^t\text{BuMe}_2]^{2-}$ - durch das $[\text{NPh}]^{2-}$ -Fragment. Wiederholt man die genannten Schritte, so erhält man durch den zweiten Austausch Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(phenylamido)ethan **30**. Da es auch hier zu einer Änderung der Chiralität am C-Atom kommen muss, gelangt man ausgehend von der (*S,S*)-Verbindung zur (*R,R*)-Verbindung und umgekehrt. Da das Edukt als Racemat der Enantiomeren vorliegt, führt der genannte Mechanismus wieder zu dem (*S,S*)-und (*R,R*)-Gemisch der Verbindungen im Verhältnis von eins zu eins. Da bei der Umsetzung von **18** mit deuteriertem Anilin keine D-Atome am Brückenkopf gefunden wurden, ist nicht von einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus auszugehen.

Im Gegensatz zu obigen Beobachtungen findet bei der Umsetzung von **18** mit tert-Butylamin in siedendem Toluol keine Reaktion in Form einer Metallierung oder C-N-Aktivierung statt. Die Acidität der Aminprotonen des Alkylamins ist zu gering.

Wird die isotope markierte Verbindung **30** bei R.T. mit einem Überschuss Acetamid gerührt, kommt es wie auch bei der entsprechenden Reaktion von **18** zur Protolyse der Verbindung nach Gleichung 31 (Vgl. Kapitel 2.4.2). Man erhält ein Gemisch von 1,2-Dipyridyl-1,2-di(phenylamino)ethan **31** und Zink-bis(acetamid).



Gleichung 31. Protolyse von markiertem Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(phenylamido)ethan **30** zu dem metallfreien Liganden **31**.



Gleichung 32. Möglicher Reaktionsmechanismus des Austausches des $[\text{NSi}^t\text{BuMe}_2]^{2-}$ - durch das $[\text{NPh}]^{2-}$ -Fragment mittels C-N-Aktivierung. Koordinative Bindungen sind der Übersichtlichkeit wegen mit gestrichelten Linien eingezeichnet.

2.4.3.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung von **18** mit $[\text{D}_7]$ - und $[\text{N}^{15}]$ Anilin sind in *Abbildung 37*, die NMR-Parameter von **30** und **31** in *Tabelle 15* wiedergegeben. Die CH-Gruppen des Brückenkopfes sowie die Zinkmethylgruppen von **30** liegen im ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich zu Ausgangsverbindung **18** nur wenig zu tiefem Feld verschoben, während die selben Gruppen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment hochfeldverschoben auftreten. Aus *Abbildung 37* kann man gut erkennen, dass bei der Umsetzung von **18** mit deuteriertem Anilin die CH-Protonen am Brückenkopf nicht durch Deuteriumatome ersetzt werden. Das entsprechende Signal ist bei $\delta = 4,3$ in voller Intensität zu erkennen, während die deuterierten Phenylsubstituenten nicht beobachtet werden können. Das ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von **18** mit $[\text{N}^{15}]$ Anilin zeigt dagegen die Phenylgruppen und das Signal der CH-Protonen des Brückenkopfes. Im ^{15}N -NMR-Experiment läßt sich ein Singulett bei $\delta = -415$ beobachten (Vgl. $\delta(\text{Anilin}) = -320$).^[136]

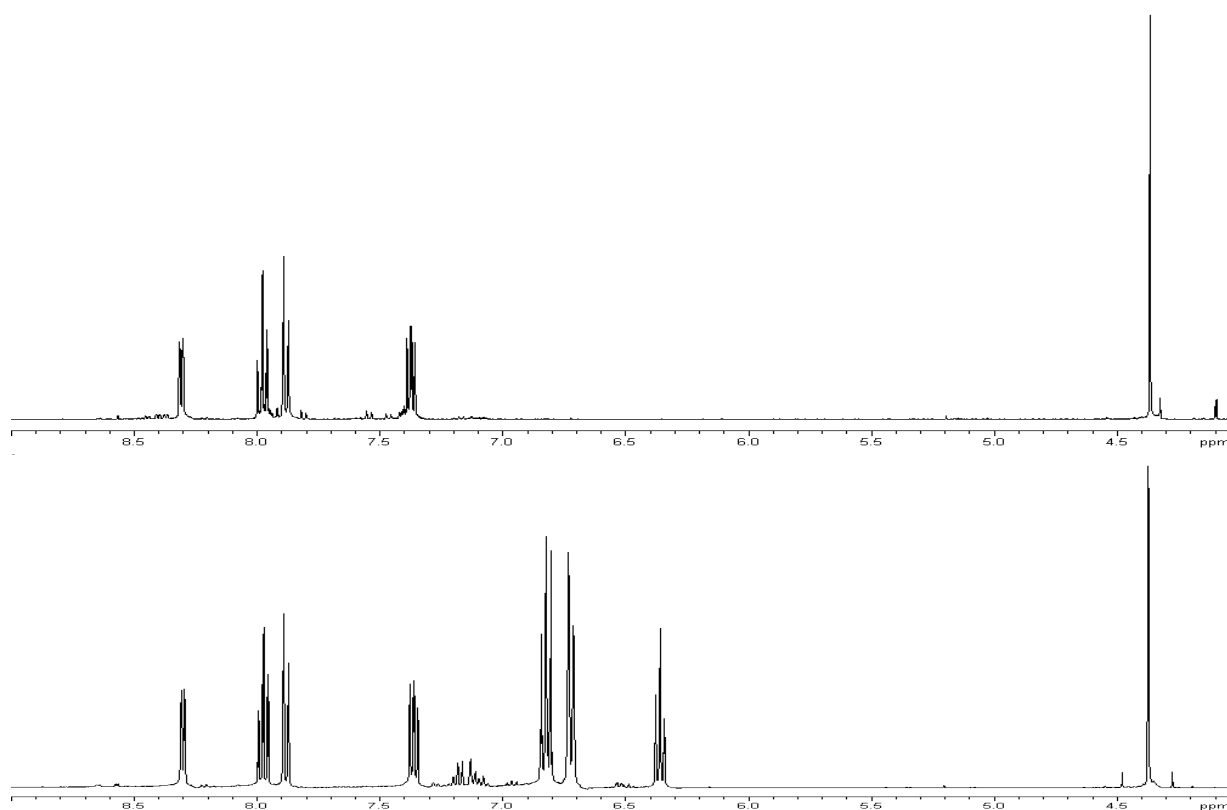


Abbildung 37. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektren ($9 > \delta > 4$) von **30** ($[\text{N}^{15}]$ markiert; *unten*) und **30b** (mit Deuterium markiert; *oben*) in $[\text{D}_8]$ THF. Die deuterierten Phenylgruppen sind nicht zu erkennen. Die Integrale der CH-Brückenkopf-Signale ($\delta = 4,3$) der $[\text{N}^{15}]$ - und $[\text{D}]$ markierten Verbindungen haben die gleiche Intensität).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man Signalmuster der Phenyl- und Methylgruppen, entsprechend dem X-Teil von $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsystemen, aus denen die C,N-Kopplungskonstanten

nicht direkt (nach 1. Ordnung) abzulesen sind. Die einzige Ausnahme bildet das Triplet für das ZnMe-Fragment mit einer Kopplungskonstanten von ${}^2J(^{13}\text{C}^{15}\text{N}) = 2,3$ Hz, da die Methylgruppen symmetrisch zu den ^{15}N -Atomen gelegen sind. Bei den anderen Signalen kann nur die Summe der Kopplungskonstanten $N = {}^nJ(^{13}\text{C}^{15}\text{N}) + {}^mJ(^{13}\text{C}^{15}\text{N}')$ angegeben werden, wobei die long-range-Kopplungskonstanten weit aus weniger zum Betrag von N beitragen. Die einzelnen Werte sind *Tabelle 15* zu entnehmen und liegen im erwarteten Bereich.^[136]

Aus dem ^{13}C -Signal des *o*-Phenylkohlenstoffs bei $\delta = 117,0$, bei dem alle zu erwartenden fünf Linien deutlich zu beobachten sind (*Abbildung 38, links*), können alle Kopplungskonstanten [$J(\text{C},\text{N})$ und ${}^3J(\text{N},\text{N})$] unter Berücksichtigung der Frequenzlagen und der relativen Intensitäten der fünf Linien berechnet werden. Der resultierende Wert von 8,2 Hz ist bemerkenswert groß und unseres Wissens die größte bislang beobachtete $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ -Kopplung über drei Bindungen [${}^2J(^{13}\text{C}^{15}\text{N}) = 3,8$ Hz; ${}^5J(^{13}\text{C}^{15}\text{N}) = -0,3$ Hz; ${}^3J(^{15}\text{N}^{15}\text{N}) = 8,2$ Hz, Vgl. Literatur^{[141][142]}]. Die große Kopplungskonstante kann durch die *cis*-ständige Anordnung der beiden N-Atome im Zn_2N_2 -Vierring erklärt werden.^[143] Das Vorzeichen von ${}^2J(^{13}\text{C}^{15}\text{N})$ wurde willkürlich positiv gewählt, daraus ergibt sich das negative Vorzeichen für ${}^5J(^{13}\text{C}^{15}\text{N})$.

Bei dem *ipso*-C-Atom des Phenylsubstituenten ($\delta = 154,4$) tritt zusätzlich ein Isotopieeffekt von $^{12,13}\text{C}$ auf ^{15}N auf. Die mittlere Linie in *Abbildung 38 (rechts)* spaltet auf, da durch eine unterschiedliche Umgebung der ^{15}N -Atome (^{12}C , ^{13}C) aus dem AA'X- (5 Linien für den X-Teil) ein ABX-Spinsystem (6 Linien für den X-Teil) entsteht. Der Wert des Isotopieeffekts kann mit 28,6 ppb angegeben werden und ist etwas größer als für Nitromethan (19 ppb)^[144] beobachtet wurde. Dieser Wert wurde aus den beobachteten Linien des ^{13}C -NMR-Signals des *ipso*-Phenyl-C-Atoms mit ${}^3J(\text{N},\text{N}) = 8,2$ Hz unter freier Variation der chemischen Verschiebung von N und der C,N-Kopplungskonstanten berechnet. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden äusseren zu den mittleren Linien ergeben sich ausserdem Näherungswerte für die J(C,N)-Kopplungskonstanten ${}^1J(^{13}\text{C}^{15}\text{N}) = -6,7$ Hz und ${}^4J(^{13}\text{C}^{15}\text{N}) = -1,0$ Hz [${}^1J(\text{C},\text{N})$ -Kopplungskonstanten sind erfahrungsgemäß negativ].^[145] Wie *Abbildung 38 (rechts)* zeigt, ist das Signal-Rausch-Verhältnis auf Grund des quartären C-Atoms nicht optimal und die beiden äusseren intensitätsschwachen Linien schwer lokalisierbar. Somit sind die berechneten J(C,N)-Kopplungskonstanten fehlerbehaftet.

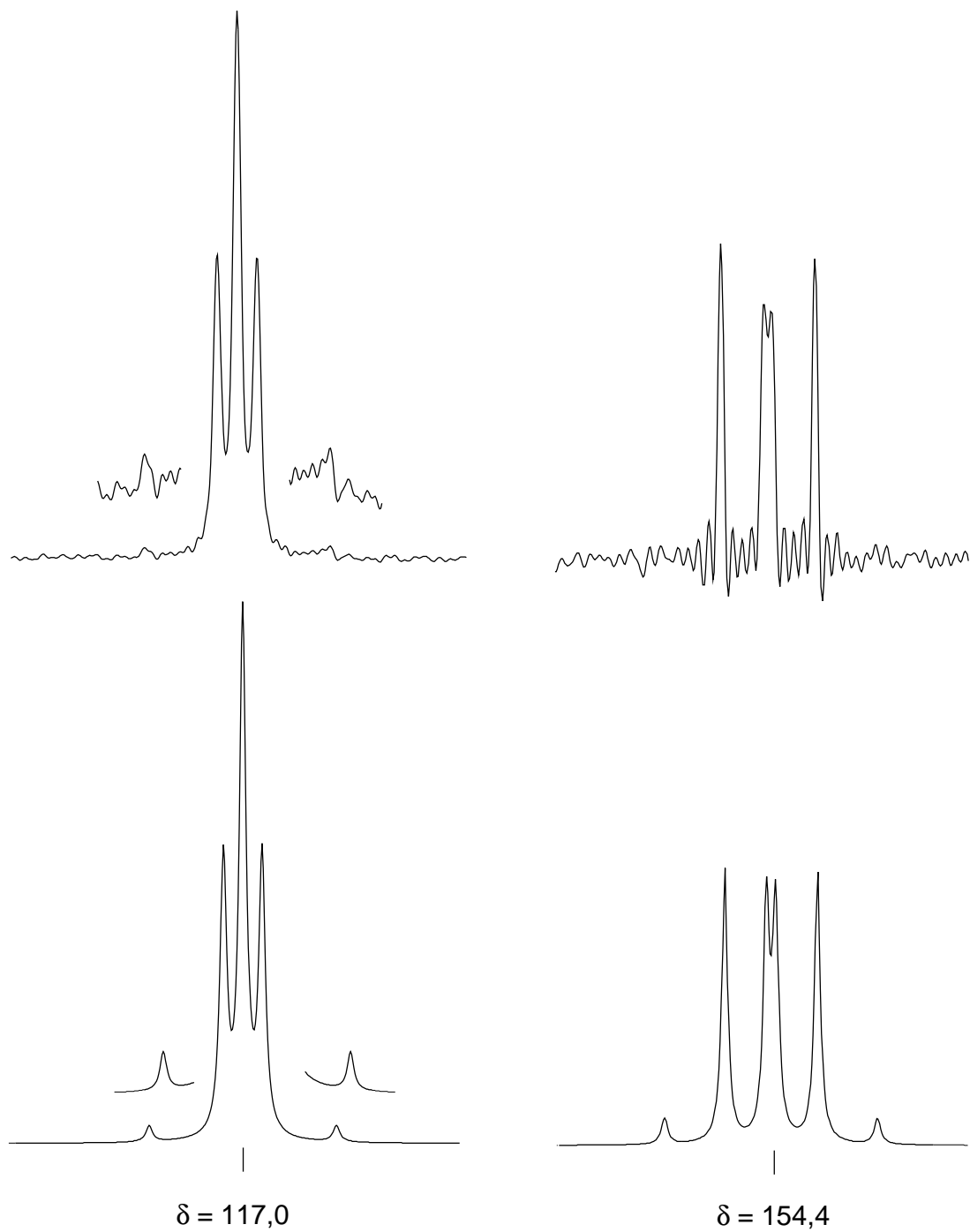


Abbildung 38. Links: Aufspaltungsmuster des beobachteten (*oben*) und des berechneten (*unten*) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals des *o*-Phenylatoms von **30**. Man beobachtet ein 5-Linienspektrum für den X-Teil eines AA'X-Spinsystems bei $\delta = 117,0$. Rechts: Aufspaltungsmuster des beobachteten (*oben*) und des berechneten (*unten*) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals des *ipso*-Phenylatoms von **30**. Es resultiert ein 6-Linienspektrum für den X-Teil eines ABX-Spinsystems bei $\delta = 154,0$, entstanden durch den Isotopieeffekt von $^{12,13}\text{C}$ auf ^{15}N .

Wie auch bei Verbindung **30** gelang es nicht, Verbindung **31** mittels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren, da diese nur in Form extrem dünner Nadeln anfällt. Zudem ist **31** in Toluol nur bedingt und in Kohlenwasserstoffen nicht löslich. Da dies ebenso auf das bei der Reaktion entstandene Zink-bis(acetamid) zutrifft, gelang nur eine Isolierung des Gemisches der beiden Verbindungen. Da diese aber im NMR-Spektrum in unterschiedlichen Bereichen auftreten und **31** zudem isotopenmarkiert ist, konnte die Verbindung zweifelsfrei zugeordnet werden. Eine massenspektrometrische Untersuchung zeigt zudem den $[M]^+$ -Peak sowie die halbe Molekülmasse ($[M/2]^+$). Die NMR-Spektren in *Abbildung 39* zeigen deutlich die Kopplung des markierten Stickstoffatoms mit seinem Proton [$^1J(N,H) = 86$ Hz]. Während im ^{15}N -NMR-Spektrum nur ein Dublett zu beobachten ist, spaltet das Signal des Aminprotons im 1H -NMR bei $\delta = 6,1$ auf Grund der Kopplungen zu den CH-Protonen ($\delta = 5,1$) weiter auf. Diese liegen im Vergleich zu **30** um 0,8 ppm zu tiefem Feld verschoben. Den gleichen Trend kann man für die CH-Gruppe im ^{13}C -NMR-Experiment beobachten. Das Dublett im ^{15}N -NMR-Spektrum liegt bei $\delta = -314$ und ist über 100 ppm im Vergleich zu **30** zu tiefem Feld verschoben.

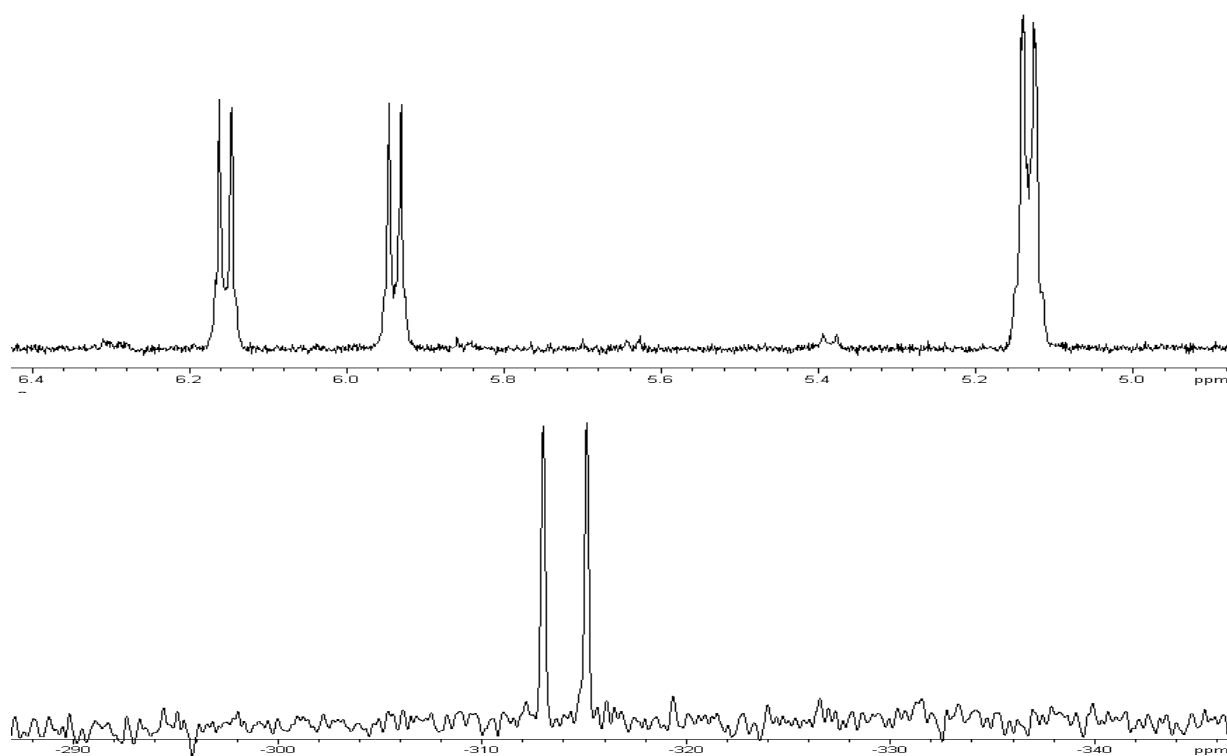
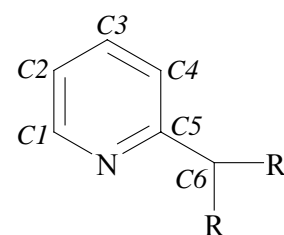


Abbildung 39. Oben: Ausschnitt aus dem 1H -NMR-Spektrum ($6,5 > \delta > 4,9$) von **31** in $[D_8]$ Toluol. Das NH-Signal bei $\delta = 6,1$ ist durch die Kopplungen zu dem ^{15}N -Kern sowie den CH-Protonen ($\delta = 5,1$) aufgespalten. Unten: Gekoppeltes ^{15}N -NMR-Spektrum von **31** in $[D_8]$ Toluol. Das Dublett [$^1J(N,H) = 86$ Hz] resultiert aus der Kopplung mit dem Aminproton.

Tabelle 15. Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **30** und **31** (Verschiebungen δ) und Nummerierung des Pyridylliganden.

Verbindung	30	31
$^1\text{H-NMR}$:	[D ₆]Benzol	[D ₈]Toluol
$\delta(\text{ZnMe})$	-0,42	-
$\delta(\text{H1})$	8,31	8,34
$\delta(\text{H2})$	7,37	6,51
$\delta(\text{H3})$	7,98	6,78
$\delta(\text{H4})$	7,88	6,87
$\delta(o\text{-Ph})$	6,73	6,50
$\delta(m\text{-Ph})$	6,83	6,98
$\delta(p\text{-Ph})$	6,37	6,60
$\delta(\text{H6})$	4,38	5,14
$\delta(\text{NH})$	-	6,05
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$:		[a]
$\delta(\text{ZnMe})$	-17,93	(2,3 Hz) -
$\delta(\text{C1})$	147,58	- 148,40
$\delta(\text{C2})$	123,53	- 121,79
$\delta(\text{C3})$	139,49	- 135,79
$\delta(\text{C4})$	122,89	- 121,98
$\delta(\text{C5})$	165,50	- n.b. ^[c]
$\delta(\text{C}_q\text{-Ph})$	154,42	(7,7 Hz) n.b. ^[c]
$\delta(o\text{-Ph})$	117,00	(3,5 Hz) 113,59
$\delta(m\text{-Ph})$	128,12	(1,7 Hz) 129,12
$\delta(p\text{-Ph})$	116,02	- 117,55
$\delta(\text{C6})$	65,68	(4,5 Hz) 67,41
$^{15}\text{N-NMR}$:		[b]
$\delta(\text{N})$	-414,91	(8,2 Hz) -314,34



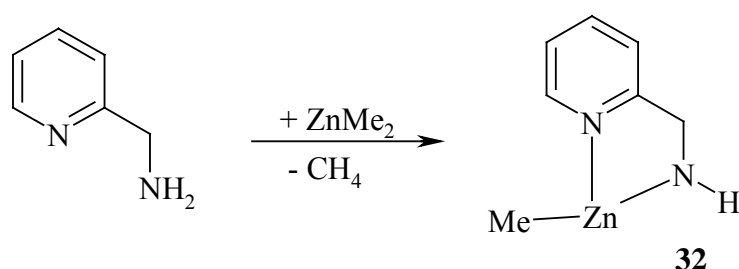
[a] Experimentell bestimmte Summe der Kopplungen $N = {}^nJ(^{13}\text{C}^{15}\text{N}) + {}^mJ(^{13}\text{C}^{15}\text{N})$.

[b] Berechnete ${}^3J(^{15}\text{N}^{15}\text{N})$ -Kopplung. [c] Die quartären C-Atome von **31** wurden auf Grund der niedrigen Intensität nicht beobachtet (n.b.).

2.5 Reaktion von 2-Aminomethylpyridin mit Dimethylzink: Oxidative C-C-Kupplung und C-N-Aktivierung

2.5.1 Synthese und spektroskopische Charakterisierung

Durch Umsetzung von 2-Aminomethylpyridin mit Dimethylzink in Toluol bei R.T. und anschließendem Umkristallisieren aus THF erhält man Kristalle von trimerem Methylzink-2-pyridylmethylamid **32** (Gleichung 33). Durch das Fehlen großer Silylgruppen ist Verbindung **32** nur bedingt in unpolaren Lösungsmitteln löslich.



Gleichung 33. Metallierungsreaktion von 2-Aminomethylpyridin mit Dimethylzink bei R.T.

In Lösung liegt **32** neben der trimeren Form auch als Dimer vor, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen. *Abbildung 40* zeigt die Temperaturreihe der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung von **32** in deuteriertem Benzol. Während sich bei 75 °C nur das Dimere in Lösung befindet, kann man bereits bei 60 °C im Bereich der Methylengruppe eine Schulter erkennen. Bei R.T. existieren das Trimere und das Dimere nebeneinander, was man an den Signalen bei $\delta = 4,0$ und $\delta = 4,4$ für die CH_2 -Protonen erkennen kann. Auch die Zinkmethylgruppe liegt bei unterschiedlichen Werten für das Trimere ($\delta = -0,2$) und das Dimere ($\delta = -0,4$). Die Verschiebungen der Pyridylkohlenstoffatome (*Tabelle 16*) weichen nur unerheblich von denen der entsprechenden Verbindungen mit Trialkylsilylrest ab. Erwähnenswert sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Werte der Methylengruppe bei $\delta = 52,5$ und des Zinkmethylfragments bei $\delta = -16,9$. Während **32** für massenspektrometrische Untersuchungen zu empfindlich ist (es konnte nur das Protolyseprodukt 2-Aminomethylpyridin nachgewiesen werden), konnte die NH-Streckschwingung im IR-Spektrum bei $\nu = 3282 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden.

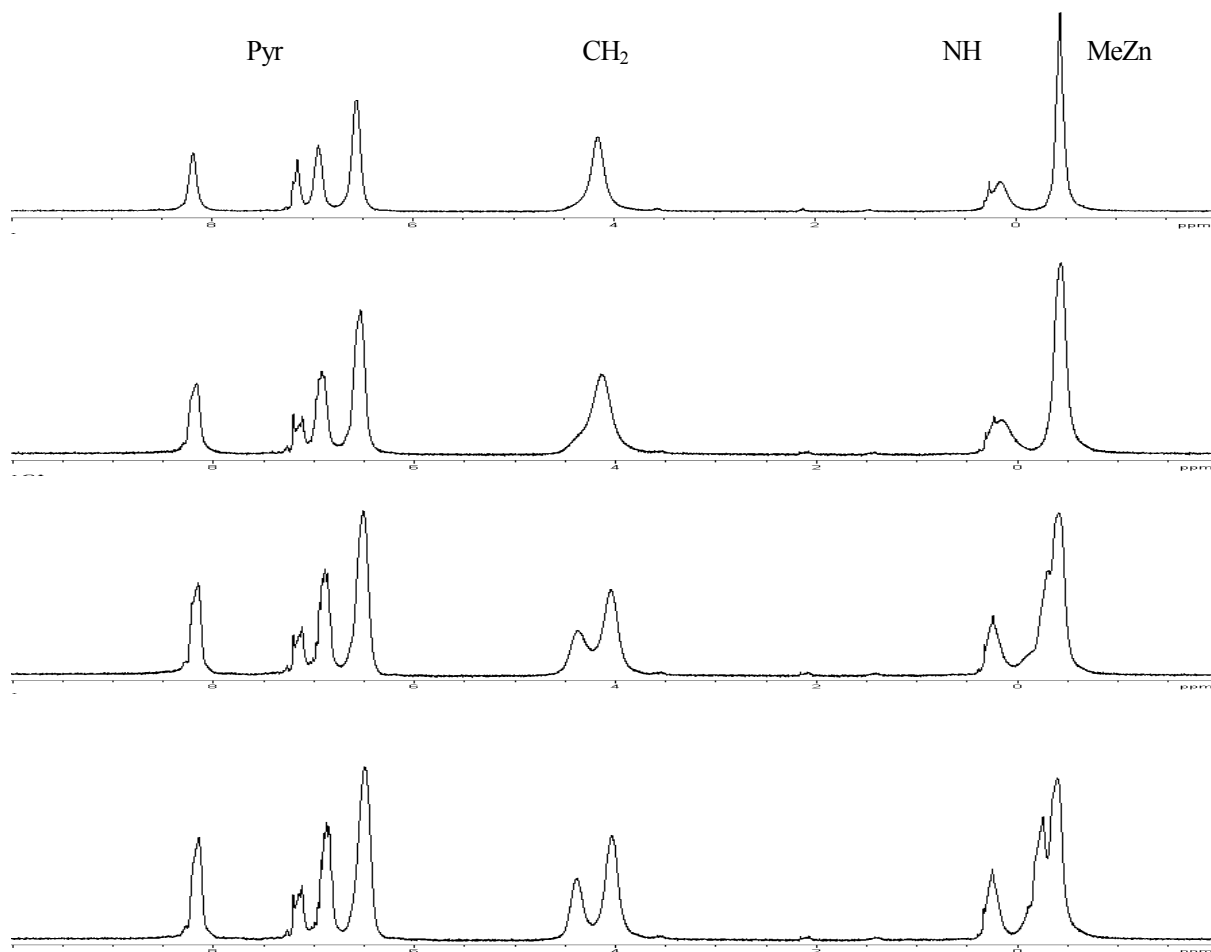
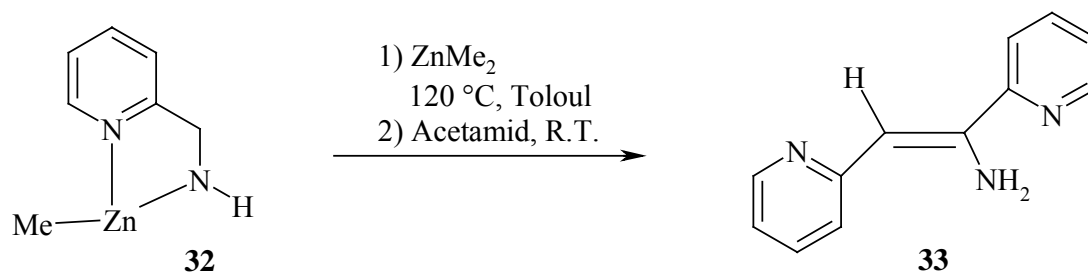


Abbildung 40. Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **32** in $[\text{D}_6]$ Benzol bei 75 (oben), 60, 40 und 25 °C (unten).

Wird Methylzink-2-pyridylmethylamid **32** in Toluol unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, kann man die Abscheidung von elementarem Zink beobachten. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben kommt es auch hier zu einer oxidativen C-C-Kupplung. Allerdings führt die Reaktion nicht zu einem definierten Produkt, sondern zu einem Gemisch von Verbindungen, das anhand der NMR-Spektren nicht identifiziert werden konnte. Auch das Auskristallisieren einer Verbindung war nicht möglich, da immer ein Gemisch unterschiedlicher Verbindungen ausfällt. Es gelang jedoch durch gezielte Protolyse mit Acetamid, (Z)-1-Amino-1,2-di(2-pyridyl)ethen **33** aus der Lösung kristallin zu isolieren (Gleichung 34).



Gleichung 34. Reaktion von **32** mit ZnMe_2 in siedendem Toluol und anschließende Protolyse mit Acetamid zu **33**.

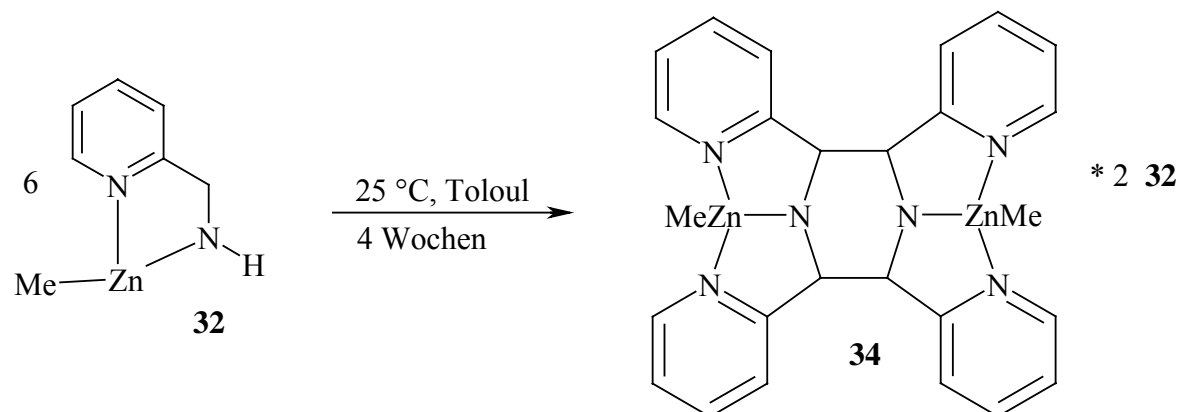
Das Enamin **33** weist zwei magnetisch nicht mehr äquivalente Pyridylsubstituenten auf. Während das quartäre Kohlenstoffatom mit einem Wert von $\delta = 93,9$ im Vergleich zum Edukt stark tieffeldverschoben liegt, zeigt das andere Kohlenstoffatom des Ethenfragments eine Resonanz bei $\delta = 128,4$. Auch das Signal der CH-Protonen des Ethenfragments zeigt bei einem Wert von $\delta = 5,9$ eine starke Tieffeldverschiebung, ähnlich wie in den substituierten Derivaten von (Z)-1-Amino-1-phenyl-2-(2-pyridyl)ethen^{[146][147]} oder (Z)-1-Amino-1,2-di(phenyl)ethen.^[148] Die Aminprotonen kann man im Vergleich zu dem Diphenyl- ($\delta = 5,7$) und dem Phenyl-pyridylderivat ($\delta = 6,7$) zu tiefen Feld verschoben beobachten ($\delta = 8,2$). Es wurde kein Enamin-Imin-Gleichgewicht in benzolischer Lösung beobachtet. Dies kann durch die Stabilisierung des Enamins mittels intramolekularer Wasserstoffbrücken (siehe Molekülstruktur) und durch die Konjugation innerhalb des Dipyridylethens, die bei Ausbildung eines Imins gestört wäre, erklärt werden.^{[149][150]} Die schlechte Ausbeute bei diesem Experiment lässt sich einerseits mit der leichten Zersetzlichkeit der Enamine zu Ketonen,^[148] andererseits durch die Weiterreaktion zu *N*-Vinyliminen in der Hitze erklären.^{[151][152]} Auch die Additionsreaktion an die Doppelbindung mit einer NH-Gruppe ist denkbar.

Tabelle 16. Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **32** und **33**^[b] (Verschiebungen δ).

Verbindung	32	33 (PyrCH)	33 (PyrC)		32	33 (PyrCH)	33 (PyrC)
¹ H-NMR ^[a] :				¹³ C{ ¹ H}-NMR ^[a] :			
$\delta(\text{ZnMe})$	-0,44	-	-	$\delta(\text{ZnMe})$	-16,87	-	-
$\delta(\text{C1})$	8,20	8,39	8,39	$\delta(\text{C1})$	146,50	148,46	147,93
$\delta(\text{C2})$	6,57	6,60	6,49	$\delta(\text{C2})$	121,24	122,55	122,36
$\delta(\text{C3})$	6,95	7,11	7,00	$\delta(\text{C3})$	136,52	136,60	135,13
$\delta(\text{C4})$	6,57	7,41	6,89	$\delta(\text{C4})$	120,65	119,22	117,18
$\delta(\text{PyrCH}_n)$	4,16	5,94	-	$\delta(\text{C5})$	164,94	160,27	154,00
$\delta(\text{NHx})$	0,15	8,15	-	$\delta(\text{PyrCH}_n)$	52,48	93,86	-

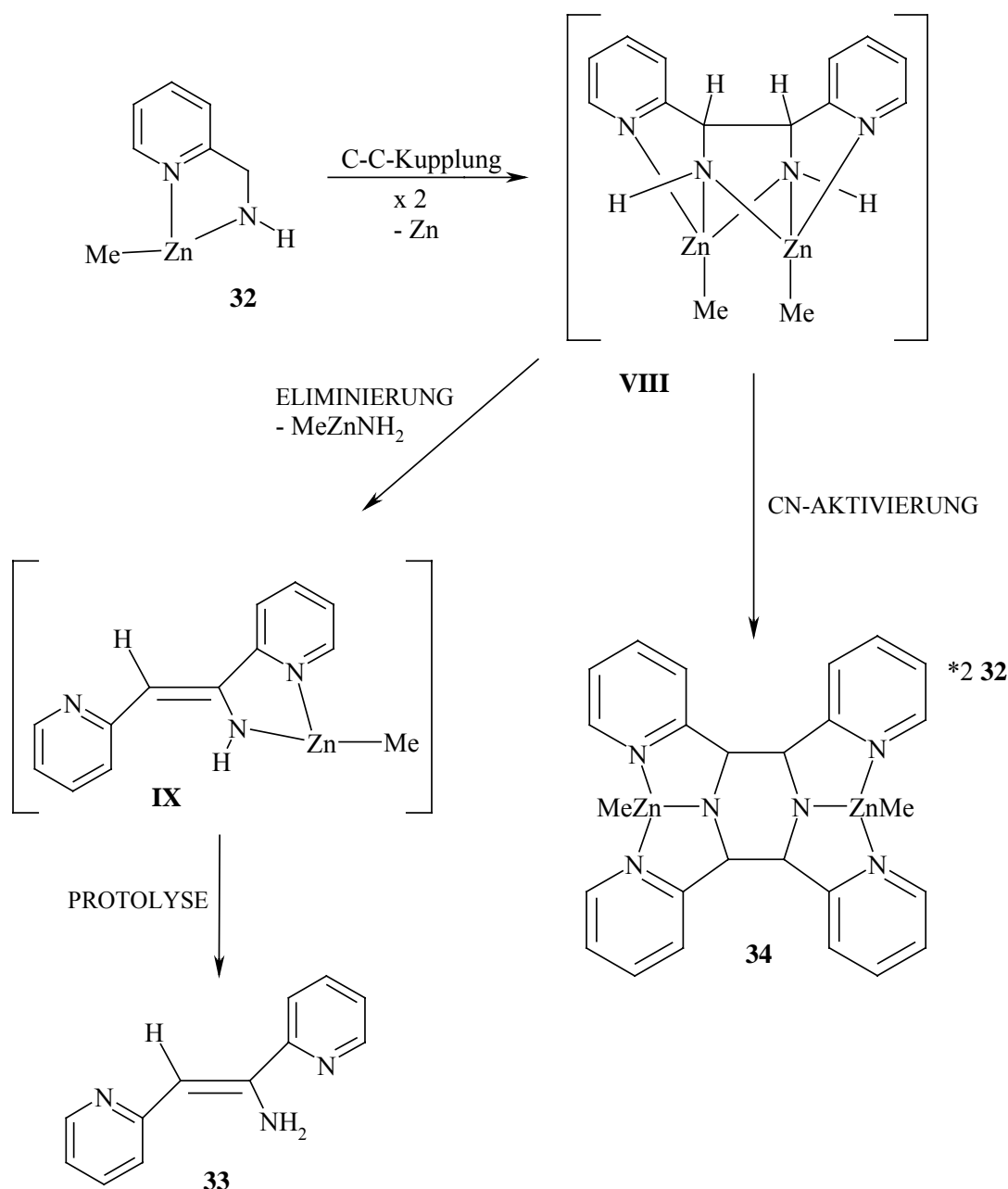
^[a] NMR-Spektren in deuteriertem Benzol aufgenommen. ^[b] Vergleiche Lit. [146], [147] und [148].

Lässt man eine Lösung von Methylzink-2-pyridylmethylanid **32** mehrere Wochen bei R.T. stehen, kann man in sehr geringer Ausbeute (<1%) roter Kristalle von Bis[2-(amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid]-*N,N'*-bis(methylzink)-2,3,5,6-tetrakis[2-pyridyl]-1,4-diazacyclohexan **34** isolieren und über Röntgenstruktur identifizieren (Gleichung 35). Eine spektroskopische Charakterisierung dieser Verbindung war auf Grund starker Verunreinigung nicht möglich.



Gleichung 35. Entstehung von Bis[2-(Amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid]-N,N'-bis(methylzink)-2,3,5,6-tetrakispyridyl-1,4-diazacyclohexan **34**.

Es konnte gezeigt werden, dass es auch bei der Metallierung von 2-Aminomethylpyridin und anschließender Erwärmung des Reaktionsgemisches zur oxidativen C-C-Kupplung kommt (**VIII**, *Gleichung 36*). Durch das Fehlen der Silylgruppe am Amidstickstoffatom kann die Verbindung schnell weiterreagieren. Neben der schon in *Kapitel 2.4.3* beobachteten C-N-Aktivierung zu **34** konnten wir auch die Eliminierungsreaktion zu einem Enamin **33** nachweisen, das aus dem C-C-gekuppelten Produkt unter MeZnNH_2 -Abgabe (**IX**) und anschließender Protolyse entstehen könnte. Wie aber aus einem Deuterierungsversuch hervorgeht (*Kapitel 2.4.3*), kommt das Enamin nicht als Zwischenstufe der C-N-Aktivierung in Frage. Die C-C-gekuppelte Spezies kann über C-N-Aktivierung nach vorgeschlagenem Mechanismus mit sich selber reagieren, da sich noch ein Proton am Stickstoffatom befindet. Ein Bis(alkylzink)-substituiertes Amin konnte bei diesen Reaktionen nicht nachgewiesen werden, was im Einklang mit den Untersuchungen aus *Kapitel 2.1* steht.



Gleichung 36. Mechanistische Vorstellung zur Entstehung von **33** und **34**. Nicht beobachtete Zwischenstufen sind mit römischen Ziffern gekennzeichnet.

2.5.2 Molekülstrukturen

Molekülstruktur von Methylzink-2-pyridylmethylamid **32**

Methylzink-2-pyridylmethylamid **32** kristallisiert als Trimeres im orthorhombischen Kristallsystem. Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome sind *Abbildung 41* zu entnehmen. Ausgewählte Strukturparameter sind in *Tabelle 17* aufgelistet. Das Trimere besitzt keine Symmetrie, entsprechende Bindungslängen und -winkel der drei Moleküleinheiten weichen voneinander ab.

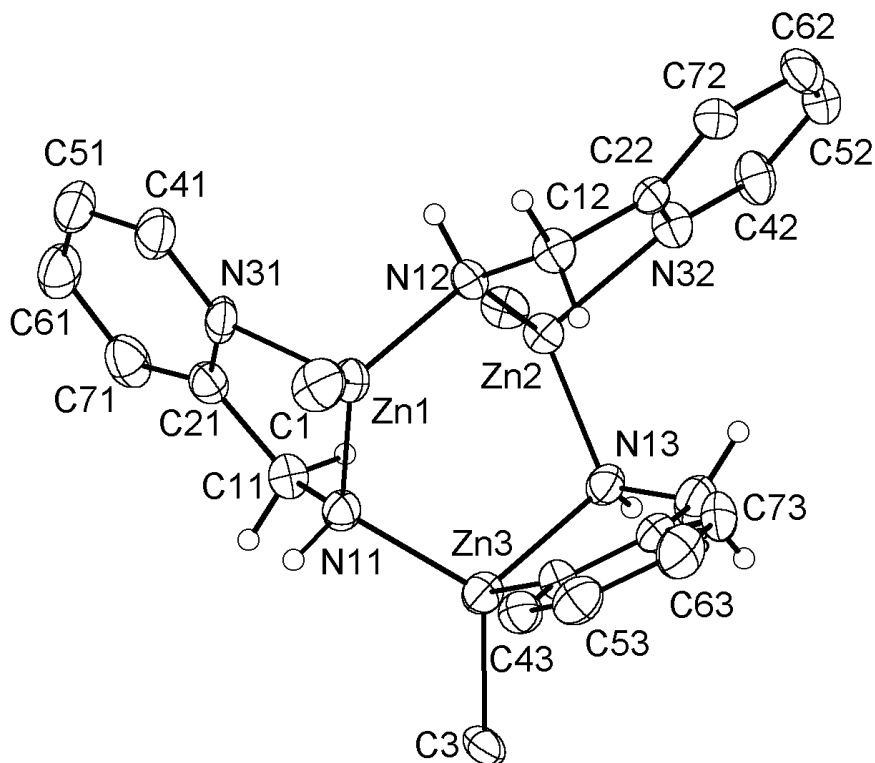


Abbildung 41. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **32**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, während die Wasserstoffatome an C11, C12, C13 sowie an den Stickstoffatomen mit willkürlichen Radien dargestellt wurden. Alle anderen H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben.

Die Zn(A)-N(1A)-Bindungslängen des zentralen, leicht verzerrt bootförmigen Zn_3N_3 -Cyclus variieren zwischen 202 und 206 pm (Abbildung 42) und liegen somit im Bereich von dimerem $[RZnN(H)Si^iPr_3]_2$ ($R = Me, Et$)^[25] oder von $[EtZnN(H)naphthyl(THF)]_3$.^[32] Auch die entsprechenden Bindungswinkel weisen größere Unterschiede auf, vor allem die Zn(C)-N(1A)-Zn(A)-Winkel variieren um bis zu 5°.

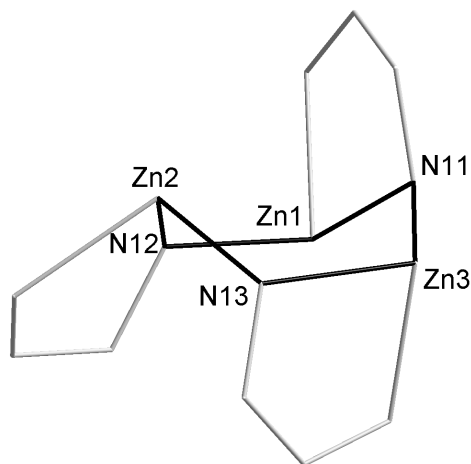


Abbildung 42. Zentraler Zn_3N_3 -Cyclus von **32** (Bootform; dunkle Linien) und annelierte ZnN_2C_2 -Fünfringe (helle Linien).

Während die Zn(A)-C(A)-Bindungen durchschnittliche Werte von 200 pm besitzen und nur wenig differieren, unterscheiden sich die Zn(A)-N(3A)-Abstände um bis zu 5 pm. Alle genannten Bindungslängen liegen im zu erwartenden Bereich und sind ähnlich des im bereits oben genannten [EtZnN(H)naphthyl(THF)]₃.^[32] Sowohl die Zn(A)- als auch die N(1A)-Atome sind leicht verzerrt tetraedrisch umgeben.

Tabelle 17. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] des Trimeren **32**. Atome die mit A = 1 gekennzeichnet sind gehören zu Molekül 1 des trimeren Verbandes (*Abbildung 41*). Für A = 2 und A = 3 gilt entsprechendes.

32	A = 1; B = 2; C = 3	A = 2; B = 3; C = 1	A = 3; B = 1; C = 2
<i>Bindungslängen [pm]:</i>			
Zn(A)-C(A)	198,7(6)	199,0(5)	201,3(4)
Zn(A)-N(1A)	204,9(4)	203,0(4)	205,8(4)
Zn(A)-N(1B)	202,7(3)	202,7(3)	202,3(4)
Zn(A)-N(3A)	217,9(4)	218,3(4)	212,4(4)
N(1A)-C(1A)	146,3(6)	146,6(6)	146,4(6)
C(1A)-C(2A)	151,4(7)	151,9(6)	150,4(8)
<i>Bindungswinkel [°]:</i>			
C(A)-Zn(A)-N(1A)	125,65(19)	129,7(2)	120,01(18)
C(A)-Zn(A)-N(1B)	119,3(2)	112,45(19)	121,63(18)
C(A)-Zn(A)-N(3A)	116,9(2)	113,50(17)	113,91(18)
N(1A)-Zn(A)-N(3A)	81,47(16)	81,12(15)	81,03(15)
N(1B)-Zn(A)-N(1A)	107,40(16)	109,59(15)	109,76(14)
N(1B)-Zn(A)-N(3A)	96,30(15)	103,69(15)	101,59(16)
C(1A)-N(1A)-Zn(C)	113,2(3)	115,6(3)	120,2(3)
Zn(C)-N(1A)-Zn(A)	115,72(18)	114,03(17)	110,64(17)
C(1A)-N(1A)-Zn(A)	109,6(3)	108,1(3)	108,1(3)
N(1A)-C(1A)-C(2A)	114,4(5)	112,1(4)	112,4(4)

Molekülstruktur von (Z)-1-Amino-1,2-di(2-pyridyl)ethen 33

Die Molekülstruktur und ausgewählte Parameter von **33** sind in *Abbildung 43* dargestellt. Das Molekül kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n und ist nahezu planar. Alle Torsionswinkel liegen zwischen 0 und 2°, einzige Ausnahme ist der C6-C7-C8-N1-Torsionswinkel mit fast 5°. In diesem 14- π -Elektronen-System sind alle Kohlenstoff- und Stickstoffatome sp²-hybridisiert und weisen Bindungswinkel um 120° auf. Leicht verzerrt trigonal planar umgeben sind C6 und C1, bedingt durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen

N2 und H31. Sowohl der C1-C6-N3- (116°) als auch der N2-C1-C6-Winkel (112°) sind kleiner als 120° , die N3-H31-Bindung (99 pm) merklich länger als die zwischen N3 und H32 (86 pm). Der Abstand zwischen H31 und N2 beträgt 219 pm, etwas mehr als die N1-H32-Wasserstoffbrückenbindung. Während C8-C7 (148 pm) und C1-C6 (152 pm) im Bereich einer normalen C-C-Einfachbindung liegen, handelt es sich bei C7-C6 (130 pm) um eine sehr kurze Doppelbindung (Vergleich: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 134 pm). Die C6-N3-Bindung weist die gleiche Länge (138 pm) wie in $[\text{PhC}(\text{NH}_2)\text{CHCH}]_2$ ^[149] auf; im nicht ganz so thermodynamisch stabilisierten System von $[\text{Py-CHC}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}]_2$ ^[149] ist die entsprechende Bindung um 3 pm verkürzt.

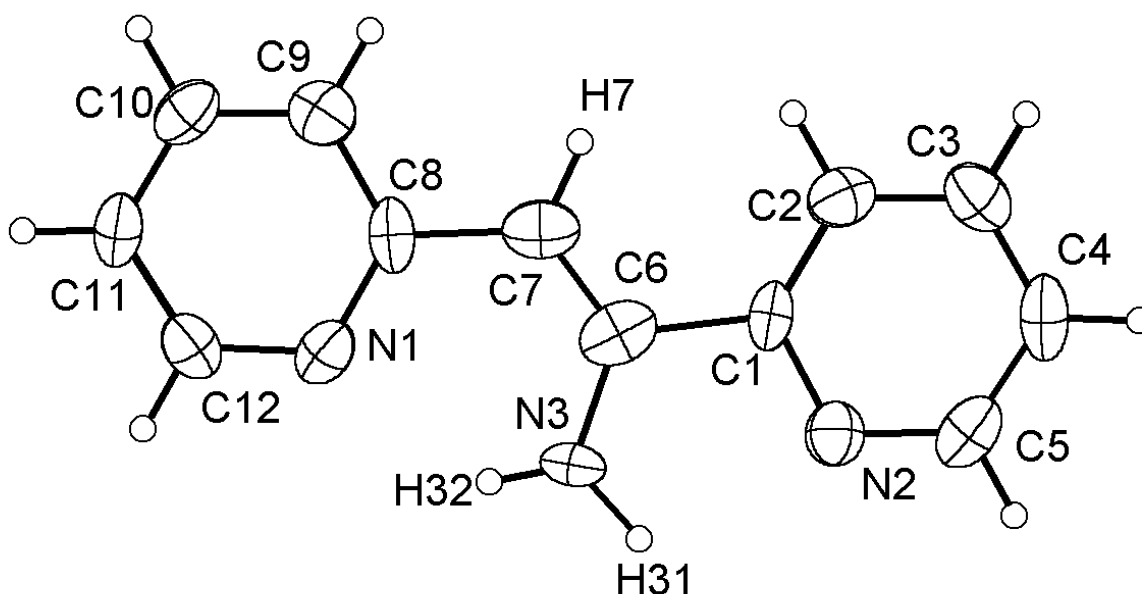


Abbildung 43. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **33**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: N1-C12 1,330(6), N1-C8 1,351(6), N2-C5 1,327(6), N2-C1 1,328(5), N3-C6 1,378(6), N3-H31 0,99(5), N3-H32 0,86(6), C1-C2 1,372(6), C1-C6 1,524(7), C2-C3 1,354(7), C3-C4 1,365(7), C4-C5 1,361(7), C6-C7 1,295(6), C7-C8 1,480(7), C8-C9 1,390(6), C9-C10 1,348(6), C10-C11 1,357(6), C11-C12 1,368(6); Bindungswinkel [$^\circ$]: C12-N1-C8 117,5(4), C5-N2-C1 117,6(4), C6-N3-H31 118(3), C6-N3-H32 120(3), H31-N3-H32 120(5), N2-C1-C2 121,0(4), N2-C1-C6 111,9(4), C2-C1-C6 127,0(4), C3-C2-C1 120,5(5), C2-C3-C4 118,8(5), C5-C4-C3 117,7(5), N2-C5-C4 124,2(5), C7-C6-N3 124,0(6), C7-C6-C1 120,3(5), N3-C6-C1 115,7(5), C6-C7-C8 124,6(5), N1-C8-C9 120,5(4), N1-C8-C7 122,0(4), C9-C8-C7 117,4(4), C10-C9-C8 120,0(4), C9-C10-C11 120,0(5), C10-C11-C12 117,8(4), N1-C12-C11 124,1(4);

Die Planarität dieses Moleküls wird durch die H-Brücken erzwungen. Dadurch wird eine sterische Spannung aufgebaut, hervorgerufen durch die Abstoßung der an C2 und C7 gebundenen Wasserstoffatome. Diesem Druck weicht das Molekül durch C6-C1-C2-Winkelaufweitung (127°) und C1-C6-Bindungsverlängerung (152 pm) aus. Auf Grund der stark unterschiedlichen Bindungslängen kann nicht von einer Konjugation im gesamten Systems ausgegangen werden.

Molekülstruktur von Bis[2-(amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid]-N,N'-bis(methylzink)-2,3,5,6-tetrakispyridyl-1,4-diazacyclohexan 34.

Verbindung **34** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Es handelt sich hierbei um N,N' -Bis(methylzink)-2,3,5,6-tetrakispyridyl-1,4-diazacyclohexan, an das zwei Moleküle 2-(Amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid **32** angelagert sind. Molekülstruktur und Nummerierung der Atome sind *Abbildung 44*, die Strukturparameter *Tabelle 18* zu entnehmen. Die symmetrieabhängigen Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

Tabelle 18. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **34**.

Verbindung 34			
<i>Bindungslängen [pm]:</i>		<i>Bindungswinkel [°]:</i>	
Zn(1)-C(1)	196,6(6)	N(12)-Zn(1)-N(31)	112,42(16)
Zn(1)-N(12)	211,1(3)	N(11)-Zn(1)-N(31)	81,18(17)
Zn(1)-N(11)	202,4(4)	C(2)-Zn(2)-N(11)	124,1(2)
Zn(1)-N(31)	214,0(4)	C(2)-Zn(2)-N(12)	144,3(2)
Zn(2)-C(2)	197,5(6)	C(2)-Zn(2)-N(32)	101,3(2)
Zn(2)-N(11)	206,3(4)	C(2)-Zn(2)-N(33')	105,9(2)
Zn(2)-N(12)	207,7(4)	N(11)-Zn(2)-N(12)	91,55(16)
Zn(2)-N(33')	245,5(5)	N(11)-Zn(2)-N(32)	93,39(14)
Zn(2)-N(32)	238,2(4)	N(11)-Zn(2)-N(33')	84,99(15)
N(11)-C(11)	148,2(6)	N(12)-Zn(2)-N(33')	74,12(17)
N(12)-C(13')	147,1(6)	N(12)-Zn(2)-N(32)	74,18(16)
N(12)-C(12)	145,5(6)	N(32)-Zn(2)-N(33')	148,19(16)
C(12)-C(13)	157,2(6)	C(12)-N(12)-C(13')	110,3(3)
Zn(1)-Zn(2)	288,31(9)	N(12)-C(12)-C(13)	109,8(4)
<i>Bindungswinkel [°]:</i>		N(12')-C(13)-C(12)	111,0(4)
C(1)-Zn(1)-N(11)	137,8(2)	C(13')-N(12)-Zn(2)	116,6(3)
C(1)-Zn(1)-N(12)	118,77(18)	C(12)-N(12)-Zn(2)	116,0(3)
C(1)-Zn(1)-N(31)	109,3(2)	C(12)-N(12)-Zn(1)	117,0(3)
N(11)-Zn(1)-N(12)	91,68(16)	Zn(2)-N(12)-Zn(1)	87,03(13)

Die Bindungslängen und –winkel des koordinierten 2-(Amidomethyl)pyridyl-zinkmethanids **32** entsprechen weitgehend denen des in *Kapitel 2.3.2.3* besprochenen, dimeren Methylzink-(2-pyridylmethyl)(tert-butyldimethylsilyl)amids **17a**. Diese Betrachtung entspricht der Erwartung, da beide Verbindungen strukturell verwandt sind. Zn1 ist von vier Atomen tetraedrisch umgeben, im Gegensatz dazu befindet sich Zn2 in der Mitte einer verzerrt trigonalen Bipyramide. Während die Zn2-N11- und Zn2-N12-Bindungen mit 206 bzw. 207 pm im Bereich der Pyridinzinkdihalogenide^[59] oder von (Bipyridin)ZnCl₂^{[72][73]} liegen, sind die Zn2-N32- und Zn2-N33'-Bindungen mit 238 und 246 pm extrem lang. Diese sind vergleichbar mit

Zn-N-Bindungen sterisch stark gespannter Systeme wie $(\text{TMTA})_2\text{ZnMe}_2$,^[81] $(\text{TMTA})\text{Zn}[\text{CH}(\text{SiMe})_2]_2$ ^[153] oder $(\text{TMEDA})\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ ^[80] (1,2-Bis(dimethylamino)ethan TMEDA, 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan TMTA). Der N32-Zn2-N33'-Winkel hat einen Wert von 148° . Der zentrale C_4N_2 -Ring besitzt Sesselform, was durch die Winkel C12-N12-C13', N12-C12-C13 und N12'-C13-C12 mit nahezu tetraedrischen Bindungswinkeln von 110 bis 111° bestätigt wird. Die N-C-Bindungslängen im Sessel weisen Werte von 146 bis 148 pm auf, die nur unwesentlich von den entsprechenden Werten im Sesselformen des 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinans abweichen. Die N11-N12-Bindungslänge beträgt 147 pm, die N11-N12'-Bindungslänge um 3 pm länger.

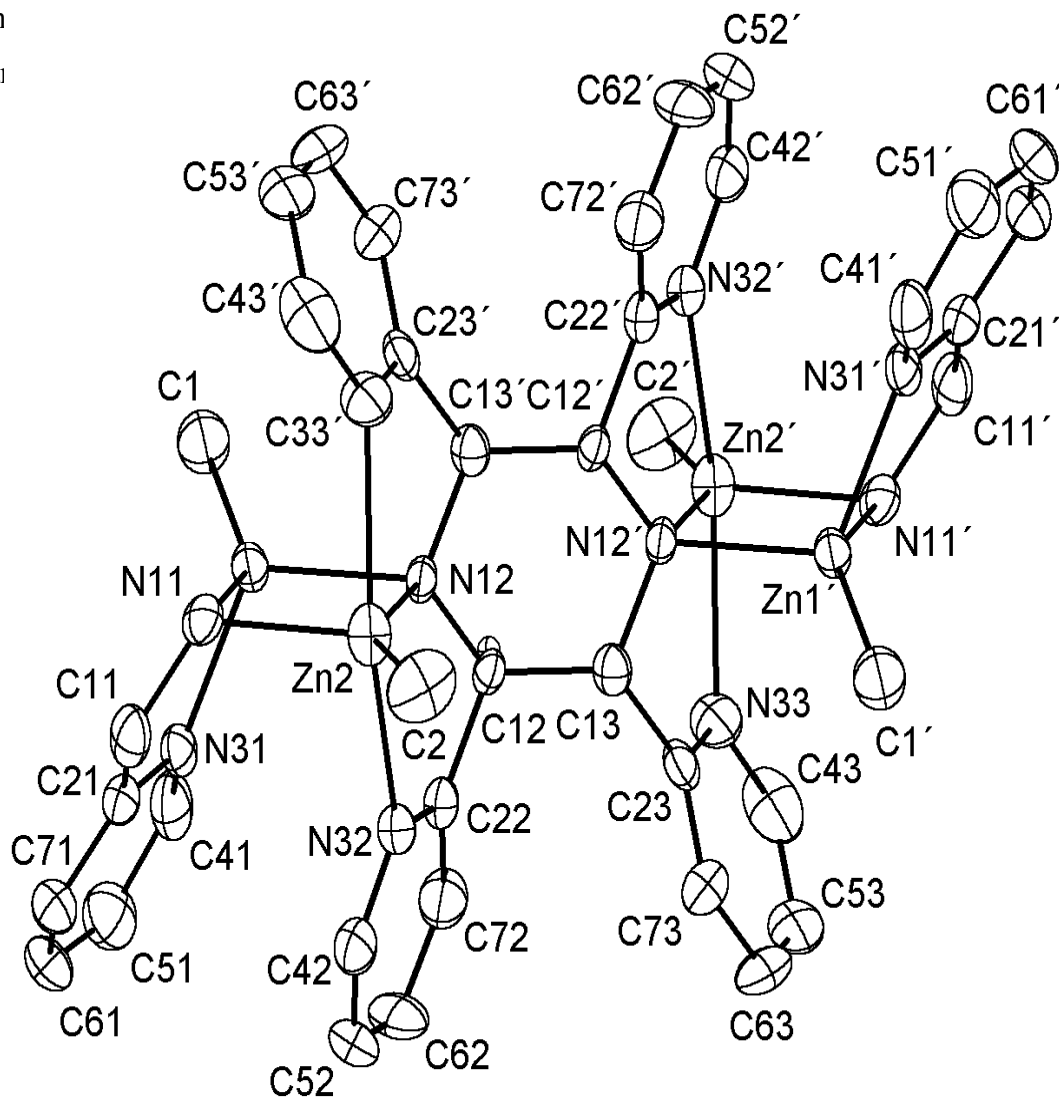


Abbildung 44. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **34**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Die durch ein Inversionszentrum erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von nachgereinigtem und getrocknetem Argon (Fa. Linde AG, Reinheitsgrad 4,8) an einer Vakuumapparatur vorgenommen. Die Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in Schlenk-Rohren oder -Kolben^[155] unter Argon durchgeführt. Das Trocknen der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Verfahren^[156] mit anschließender Destillation und Sättigung mit Argon. Die deuterierten Lösungsmittel wurden entgast und ebenfalls mit Argon gesättigt.

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren standen die Geräte GSX 270 und EX 400 der Firma Jeol zur Verfügung. Als Standardsubstanzen für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren dienten die jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittel, bezogen auf Tetramethylsilan. Bei den ³¹P-NMR-Spektren wurde 85%ige Phosphorsäure, für die ²⁹Si-NMR-Spektren Tetramethylsilan und für die ⁷Li-NMR-Spektren Lithiumchlorid in Aceton als externe Standards verwendet. Wenn nichts anderes angegeben wurde, erfolgten die Messungen bei Zimmertemperatur. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben, positive δ -Werte stehen für Tieffeldverschiebungen. Zur Angabe der Multiplizität der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept. = Septett, m = Multipllett, br = breites Signal. Die Kopplungskonstanten (J) sind in Hz angegeben, ihre Vorzeichen wurden nicht bestimmt.

Die Aufzeichnung und Bearbeitung der Schwingungsspektren erfolgte an den Fourier-Transform-Infrarotspektrometern Perkin Elmer 841 und Nicolet 520 FT-IR. Feststoffe wurden als Nujol-Verreibungen, Flüssigkeiten in Reinsubstanz zwischen CsBr-Scheiben vermessen (soweit nicht anders angegeben). Die vom Nujol überlagerten Banden werden nicht aufgeführt. Zur Abschätzung der Intensitäten in den IR-Spektren dienten folgende Abkürzungen: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breit.

Die Elementaranalysen wurden an einem Analyser Elementar Vario EL der Firma Perkin Elmer und an dem Metrohm Titroprocessor 686 durchgeführt. Obwohl bei den Elementaranalysen meist V₂O₅ als Katalysator zugesetzt wurde, treten wegen Carbid- und Carbonatbildung sowie Ligandenverlust oft zu kleine Kohlenstoffwerte auf.

Die Massenspektren wurden an den Massenspektrometern MAT 95 Q der Firma Finnigan und MStadion JMS-700 der Firma Jeol gemessen.

Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurden die Verbindungen unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und mit einer Apparatur der Firma Büchi (Meltig Point B 540) gemessen.

3.1 Zinkierung primärer Amine: Synthese und Strukturen dimerer Alkylzink-amide

3.1.1 Triisopropylsilylamido-zinkmethanid 1

3,0 ml (14,3 mmol) Triisopropylsilylamin werden in 5 ml Toluol vorgelegt und mit 7,15 ml (14,3 mmol) einer 2,0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt. Nach 10-stündigem Rühren bei R.T. wird die Reaktionslösung 2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Aus der eingedampften Lösung erhält man Triisopropylsilylamido-zinkmethanid **1** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 1,34 g (2,65 mmol, 37%)

Schmelzpunkt: 93 - 95 °C

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₈]Toluol): δ = 1,07 (d, ³J(HH) = 7,3 Hz, 18H, CH₃); 0,98 (sept., ³J(HH) = 7,3 Hz, 3H, CH); -0,24 (s, 3H, ZnMe); -0,77 (br, 1H, NH); ¹³C{¹H}-NMR ([D₈]Toluol): δ = 18,68 (CH₃); 13,17 (CH); -8,97 (ZnMe); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₈]Toluol): δ = 12,06;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3482 vw, 3403 vw, 3278 w, 2752 vw, 2725 vw, 2711 vw, 2300 vw, 1544 vw, 1462 s, 1385 m, 1365 m, 1289 vw, 1255 w, 1246 sh, 1163 w, 1072 w, 1059 vw, 1015 vs, 993 sh, 978 sh, 918 w, 881 vs, 813 sh, 788 vs, 690 vs, 661 s, 632 sh, 540 m, 503 m 489 vw, 468 m, 304 vw, 278 vw;

MS-Daten (EI):

131 (11%), 130 ($\text{H}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3\text{-}^i\text{Pr}$, 100%), 102 ($130\text{-C}_2\text{H}_4$, 29%), 88 (15%), 74 (25%), 60 (47%), 46 (5%), 44 (16%); 41 (7%), 39 (5%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{20}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Zn}_2$ in Klammern; $505,560 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 47,49 (47,51), H: 9,97 (9,97), N: 5,51 (5,54);

3.1.2 Triisopropylsilylamido-zinkethanid **2**

3,0 ml (14,3 mmol) Triisopropylsilylamin werden in 5 ml Toluol vorgelegt und mit 14,3 ml (14,3 mmol) einer 1,0 molaren Lösung von Diethylzink in Diethylether versetzt. Nach 3-stündigem Erhitzen unter Rückfluss werden alle flüchtigen Bestandteile im HV abdestilliert. Der gelbliche Rückstand wird in 2 ml Toluol umkristallisiert und man erhält Triisopropylsilylamido-zinkethanid **2** in Form großer farbloser Nadeln.

Ausbeute: 1,83 g (3,43 mmol, 48%)

Schmelzpunkt: 69 - 73 °C

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 1,52$ (t, $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0 \text{ Hz}$, 3H, $\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}}$); 1,08 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,2 \text{ Hz}$, 18H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$); 1,02 (sept., $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,2 \text{ Hz}$, 3H, CH); 0,62 (q, $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_3\underline{\text{CH}_2\text{Zn}}$); -0,69 (br, 1H, NH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 18,70$ ($\text{CH}_3(^i\text{Pr})$); 13,38 (CH); 12,50 ($\underline{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}}$); 4,55 ($\text{CH}_3\underline{\text{CH}_2\text{Zn}}$); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 11,90$;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3484 vw, 3403 vw, 3279 vw, 2753 vw, 2720 vw, 1654 vw, 1558 sh, 1544 w, 1463 vs, 1416 vw, 1382 m, 1366 w, 1290 vw, 1257 w, 1246 sh, 1232 vw, 1172 vw, 1159 vw, 1096 vw, 1072 sh, 1059 sh, 1046 sh, 1015 vs, 993 sh, 956 vw, 918 w, 883 vs, 818 sh, 786 vs, 729 w, 690 s, 664 m, 648 m, 632 s, 512 m, 506 m, 490 w, 463 m, 420 vw;

MS-Daten (EI):

131 (12%), 130 ($\text{H}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3\text{-}^i\text{Pr}$, 100%), 102 ($130\text{-C}_2\text{H}_4$, 32%), 92 (24%), 91 (36%), 88 (15%), 74 (25%), 60 (36%), 44 (14%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Zn}_2$ in Klammern; $533,612 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 47,26 (49,52), H: 10,23 (10,20), N: 4,96 (5,25);

3.1.3 [1,2-Bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*] magnesium-bis(triisopropylsilylamid) **3**

2,0 ml (9,49 mmol) Triisopropylsilylamin werden in 10 ml Toluol vorgelegt und mit 9,49 ml (9,49 mmol) einer 1,0 molaren Lösung von Diethylzink in Diethylether versetzt. Nach 10-stündigem Rühren bei R.T. wird die Reaktionslösung 2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 5,9 ml (9,44 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Diethylmagnesium in Diethylether sowie 1,43 ml (9,49 mmol) 1,2-Bis(dimethylamino)ethan in 5 ml Toluol rührt man für weitere 10 Stunden bei R.T. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV abdestilliert und der ölige Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Man erhält quaderförmige, farblose Kristalle von [1,2-Bis(dimethylamino)ethan]magnesium-bis(triisopropylsilylamid) **3**.

Ausbeute: 0,73 g (1,51 mmol, 16 %);

Schmelzpunkt: > 350 °C

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 2,10 (br, 2H, NH); 1,88 (s, 12H, CH₃N); 1,53 (s, 4H, CH₂N); 1,35 (d, ³J(H,H) = 7,6 Hz, 36H, CH₃CH); 1,18 (sept., ³J(H,H) = 7,6 Hz, 6H, CH₃CH); ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 55,87 (CH₃N); 46,51 (CH₂N); 19,69 (CH₃CH); 14,42 (CH₃CH); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 3,91;

R-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3487 vw, 3407 vw, 3326 vw, 1545 vw, 1461 vs, 1410 vw, 1382 vw, 1373 w, 1356 w, 1288 m, 1263 sh, 1237 w, 1189 vw, 1162 w, 1124 w, 1099 w, 1074 m, 1062 s, 1015 s, 999 sh, 988 s, 976 s, 949 m, 907 vs, 883 vs, 820 w, 794 s, 770 vw, 653 vs, 645 sh, 619 m, 605 w, 584 vw, 514 w, 491 w, 477 w, 443 m, 423 w, 394 w, 328 vw;

MS-Daten (EI):

131 (12%), 130 (HNSiⁱPr₃-C₃H₆, 100%), 102 (130-C₂H₄, 23%), 88 (130-C₃H₆, 10%), 74 (17%), 60 (24%), 58 (TMEDA/2, 16%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₂₄H₆₀MgN₄Si₂ in Klammern; 485,250 g mol⁻¹):

C: 54,55 (59,40), H: 11,48 (12,46), N: 9,28 (11,55);

3.1.4 (Tetrahydrofuran)methylzink-(adamantylamin)methylzink-bis(μ -adamantylamid) **4**

0,95 ml (6,3 mmol) 1-Adamantylamin werden in 10 ml Toluol vorgelegt und mit 3,1 ml (6,3 mmol) einer 2,0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt. Nach einstündigem Rühren bei R.T. wird der entstandene farblose Niederschlag von der Lösung getrennt und in THF umkristallisiert. Bei -20°C erhält man Verbindung **4** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 0,89 g (1,30 mmol, 62%)

Schmelzpunkt: $> 300^{\circ}\text{C}$

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 3,57$ (m, 4H, thf); 1,95 (br, CH[Ad]); 1,53 (br, CH_2 [Ad]); 1,41 (m, thf); 0,77 (s, 3H, ZnMe); -0,09 (s, 3H, ZnMe); n.b. (NH, NH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 67,56$ (THF); 47,35 (C_q [Ad]); 46,25 (Ad); 36,38 (Ad); 30,02 (Ad); 25,56 (THF); -0,77 (ZnMe); -6,73 (ZnMe);

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3304 m, 3260 m, 3165 vw, 1596 m, 1473 w, 1449 s, 1385 vw, 1360 w, 1347 m, 1330 w, 1312 w, 1302 m, 1291 vw, 1283 vw, 1273 w, 1208 vw, 1192 w, 1181 vw, 1153 vw, 1129 vs, 1093 s, 1071 s, 1043 s, 1034 s, 987 w, 977 w, 964 vw, 933 s, 915 vw, 884 w, 826 vw, 813 m, 799 vw, 778 vw, 741 s, 719 m, 640 s, 584 m, 564 vw, 531 m, 516 w, 507 m, 496 m, 443 w, 391 vw, 370 vw, 336 vw, 327 vw, 316 vw;

MS-Daten (EI):

429 (19%), 356 (9%), 355 (32%), 351 (21%), 341 (25%), 327 (12%), 325 (10%), 295 (10%), 283 (16%), 282 (24%), 281 (88%), 267 (27%), 249 (9%), 221 (24%), 209 (43%), 208 (68%), 207 (100%), 193 (26%), 191 (34%), 177 (30%), 175 (17%), 151 (Adamantylamin 23%), 147 (25%), 136 (34%), 135 (28%), 134 (10%), 133 (34%), 120 (16%), 119 (10%), 115 (10%), 96 (33%), 95 (19%), 94 (100%), 93 (34%), 92 (13%), 91 (27%), 83 (ZnMe, 20%), 81 (ZnMe, 32%), 80 (ZnMe, 15%), 79 (ZnMe, 55%), 78 (11%), 77 (21%), 73 (82%), 67 (14%), 64 (13%), 57 (15%), 55 (11%), 53 (11%), 44 (23%), 42 (14%), 41 (32%), 39 (24%), 29 (10%), 27 (14%), 18 (44%), 16 (51%), 15 (42%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $C_{36}H_{63}N_3OZn_2$ in Klammern; $684,654 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 62,30 (63,15), H: 9,00 (9,28), N: 5,98 (6,14);

3.1.5 Zink-bis[κ^2 -N,N'-chlorzink-N-trimethylsilylamino-diphenylphosphoranyl]methandiid **5**

Zu einer Lösung des Dilithiumsalzes $[Li_2C(PNSiMe_3)_2]^{[56][57]}$ (8,95 mmol) gibt man bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 1,22 g (8,95 mmol) Zink(II)chlorid. Nach 12-stündigem Rühren kann man im ^{31}P -NMR eine nahezu quantitative Umsetzung beobachten. Der entstandene Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt. Nach dem Einengen und kühlen der Lösung auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ fällt ein kristalliner Niederschlag an, aus dem Zink-bis[κ^2 -N,N'-chlorzink-N-trimethylsilylamino-diphenylphosphoranyl]methandiid **5** über Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte. Der Niederschlag war stark verunreinigt, eine Isolierung von **5** nicht möglich.

NMR-Daten:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 30$

3.2 Synthese, Struktur und Reaktivität von Aminomethylpyridin-zinkdihalogeniden: Abhängigkeit des Zn-N-Abstandes vom R-Zn-R'-Winkel

3.2.1 2-(Aminomethyl)pyridinzinkdichlorid **6**

Zu einer Lösung von 2,46 g (18,0 mmol) Zink(II)chlorid in 20 ml Tetrahydrofuran tropft man eine Lösung von 2,0 ml (19,6 mmol) 2-(Aminomethyl)pyridin in 8 ml Tetrahydrofuran. Der entstandene farblose Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und in einem Wasser/Methanol-Gemisch umkristallisiert.

Ausbeute: 4,18 g (17,1 mmol, 95%)

Schmelzpunkt: $>250 \text{ }^\circ\text{C}$

NMR-Daten:

^1H -NMR (D_2O): $\delta = 8,22$ (b, 1H, Pyr1); 7,81 (m, 1H, Pyr3); 7,30 (m, 2H, Pyr4+2); 4,01 (s, 2H, CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = 156,30$ (Pyr5); 146,66 (Pyr1); 140,26 (Pyr3); 124,09 (Pyr2); 123,49 (Pyr4); 42,37 (CH_2);

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten, in PE [cm^{-1}]):

3443 m, 3282 s, 3202 s, 3150 m, 3070 sh, 2923 w, 2865 vw, 1607 s, 1592 sh, 1570 m, 1487 m, 1436 s, 1375 w, 1326 vw, 1290 m, 1257 w, 1220 w, 1152 m, 1124 m, 1098 m, 1054 w, 1029 s, 1020 s, 970 vw, 936 w, 890 vw, 811 w, 769 s, 725 m, 583 w, 556 w, 461 w, 414 m, 399 vw, 376 vw, 358 vw, 284 s, 270 s, 244 sh, 217 w;

MS-Daten (EI):

207 (M-Cl, 3%), 108 (M-ZnCl₂, 91%) 107 (108-H, 58%), 92 (108-NH₂, 2%), 80 (100%), 79 (63%), 78 (108-CH₂NH₂, 11%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₆H₈Cl₂N₂Zn in Klammern; 244,42 g mol⁻¹):

C: 29,44 (29,48), H: 3,43 (3,30), N: 11,44 (11,46);

3.2.2 Bis[2-(aminomethyl)pyridin]zinkdibromid 7

Zu einer Lösung von 1,16 g (5,2 mmol) Zink(II)bromid in 20 ml Tetrahydrofuran tropft man eine Lösung von 1,1 ml (10,3 mmol) 2-(Aminomethyl)pyridin in 8 ml Tetrahydrofuran. Der entstandene farblose Niederschlag wird vom Lösungsmittel getrennt und aus Wasser umkristallisiert. Man erhält farblose, quaderförmige Kristalle von Verbindung Bis[2-(aminomethyl)pyridin]zinkdibromid 7.

Ausbeute: 2,14 g (4,8 mmol, 93%)

Schmelzpunkt: 205 °C

NMR-Daten:

¹H-NMR (D₂O): δ = 8,15 (b, 1H, Pyr1); 7,89 (m, 1H, Pyr3); 7,41 (m, 2H, Pyr2+4); 4,01 (s, 2H, CH₂); ¹³C{¹H}-NMR (D₂O): δ = 156,19 (Pyr5); 146,68 (Pyr1); 140,28 (Pyr3); 124,10 (Pyr2); 123,49 (Pyr4); 42,30 (CH₂);

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten, in PE [cm^{-1}]):

3435 m, 3269 s, 3249 s, 3163 m, 2964 w, 2924 w, 2864 vw, 1717 vw, 1702 vw, 1685 vw, 1634 sh, 1606 s, 1571 m, 1486 m, 1436 s, 1380 w, 2188 m, 1261 m, 1220 vw, 1156 m, 1140 sh, 1122 m, 1095 s, 1054 w, 1029 s, 1018 s, 933 w, 807 m, 766 s, 725 w, 667 sh, 648 m, 639 m, 480 vw, 463 vw, 450 w, 412 m, 400 vw, 390 vw, 268 m, 242 s;

MS-Daten (EI):

108 (M-ZnBr₂, 88%), 107 (108-H, 59%), 80 (100%), 79 (59%), 78 (108-CH₂NH₂, 12%), 53 (16%), 52 (23%), 51 (21%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₁₂H₁₆Br₂N₄Zn in Klammern; 441,48 g mol⁻¹):

C: 32,74 (32,65), H: 3,67 (3,65), N: 12,60 (12,69);

3.2.3 Bis[2-(aminomethyl)pyridin]zinkdiiodid **8**

Zu einer Lösung von 1,56 g (4,9 mmol) Zink(II)iodid in 20 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 0 °C 1,1 ml (9,8 mmol) 2-(Aminomethyl)pyridin. Der entstandene farblose Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und aus viel Wasser umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle von Bis[2-(aminomethyl)pyridin]zinkdiiodid **8**.

Ausbeute: 2,41 g (4,50 mmol, 91%)

Schmelzpunkt: 280 °C (Zersetzung)

NMR-Daten:

¹H-NMR (D₂O): δ = 8,10 (b, 1H, Pyr1); 7,84 (m, 1H, Pyr3); 7,35 (m, 1H, Pyr4); 7,30 (m, 1H, Pyr2); 4,04 (s, 2H, CH₂); ¹³C{¹H}-NMR (D₂O): δ = 156,60 (Pyr5); 146,88 (Pyr1); 140,34 (Pyr3); 124,25 (Pyr2); 123,72 (Pyr4); 42,71 (CH₂);

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten, in PE [cm⁻¹]):

3435 m, 3257 s, 3213 s, 3131 m, 3057 vw, 3021 vw, 2908 w, 2841 vw, 2775 vw, 1690 vw, 1653 vw, 1603 vs, 1583 m, 1569 m, 1542 sh, 1487 s, 1439 s, 1430 s, 1380 w, 1362 w, 1323 vw, 1293 s, 1254 m, 1219 vw, 1179 vw, 1144 s, 1119 s, 1093 s, 1053 sh, 1031 vs, 1017 vs, 975 vw, 935 w, 893 vw, 808 w, 770 vs, 719 m, 651 sh, 637 m, 580 br, 550 sh, 459 m, 411 m, 394 vw, 373 vw, 246 m, 224 vw, 207 m;

MS-Daten (FAB⁺)

407 (M⁺-I, 10%), 299 (C₅NH₄CH₂NH₂)ZnI, 10%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₁₂H₁₆I₂N₄Zn in Klammern; 535,468 g mol⁻¹):

C: 26,79 (26,91), H: 2,82 (3,01), N: 10,40 (10,47), I: 45,26 (47,40);

3.2.4 2-(Aminomethyl)pyridinzinkdibromid **9**

1,12 g (2,54 mmol) Bis[2-(aminomethyl)pyridin]zinkdibromid werden in 30 ml Ethyllessigester zwei Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend engt man den Ansatz ein und erhält bei R.T. farblose Kristalle von 2-(Aminomethyl)pyridinzinkdibromid **9**.

Ausbeute: 0,58 g (1,73 mmol, 68%)

Schmelzpunkt: >250 °C

NMR-Daten:

¹H-NMR (D₂O): δ = 8,33 (b, 1H, Pyr1); 7,86 (m, 1H, Pyr3); 7,37 (m, 2H, Pyr4+2); 4,05 (s, 2H, CH₂); ¹³C {¹H}-NMR (D₂O): δ = 156,31 (Pyr5); 146,81 (Pyr1); 140,50 (Pyr3); 124,13 (Pyr2); 123,49 (Pyr4); 42,27 (CH₂);

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3429 br, 3282 vs, 3238 vs, 3136 m, 3063 sh, 3004 sh, 2916 w, 2857 vw, 2777 vw, 1646 sh, 1635 sh, 1606 vs, 1590 sh, 1570 m, 1487 s, 1439 s, 1432 s, 1378 vw, 1361 sh, 1326 vw, 1292 w, 1156 w, 1141 w, 1122 m, 1092 m, 1056 vw, 1030 vs, 1018 vs, 980 vw, 970 vw, 932 w, 892 vw, 810 vw, 772 s, 766 s, 722 w, 640 w, 598 w, 450 vw, 413 w;

MS-Daten (EI):

254 (M-Br, 3%), 108 (M-ZnBr₂, 80%) 107 (108-H, 62%), 92 (M'-NH₂, 3%), 80 (100%), 79 (83%), 78 (108-CH₂NH₂, 17%), 53 (16%), 52 (33%), 51 (19%), 50 (10%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₆H₈Br₂N₂Zn in Klammern; 333,34 g mol⁻¹):

C: 22,35 (21,62), H: 2,53 (2,42), N: 8,45 (8,41);

3.2.5 2-Propylidenaminomethylpyridinzinkdichlorid **10**

Zu einer Lösung von 2,46 g (18,0 mmol) Zink(II)chlorid in 20 ml Tetrahydrofuran tropft man eine Lösung von 2,0 ml (19,6 mmol) 2-(Aminomethyl)pyridin in 8 ml Tetrahydrofuran. Der entstandene farblose Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle von 2-Propylidenaminomethylpyridinzinkdichlorid **10**.

Ausbeute: 4,61 g (16,2 mmol, 90%)

Schmelzpunkt: >250 °C

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 8,57$ (d, 1H, Pyr1); 8,19 (m, 1H, Pyr3); 7,74 (m, 2H, Pyr4+2); 5,05 (s, 2H, CH_2); 2,80 (t, $^5\text{J}(\text{H,H}) = 1,8$ Hz, 3H, CH_3); 2,76 (t, $^5\text{J}(\text{H,H}) = 1,1$ Hz, 3H, CH_3);
 $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 186,20$ (C=N); 155,90 (Pyr5); 147,11 (Pyr1); 140,82 (Pyr3); 124,62 (Pyr2); 123,62 (Pyr4); 53,09 (CH_2); 29,01 (CH_3); 21,52 (CH_3);

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3293 vw, 3145 vw, 3110 vw, 3071 w, 3056 vw, 3040 vw, 3001 vw, 2986 w, 2915 w, 2904 w, 2331 w, 2004 w, 1717 vw, 1676 sh, 1655 s, 1610 s, 1572 s, 1521 w, 1487 s, 1467 vw, 1445 s, 1409 s, 1378 s, 1364 sh, 1294 m, 1268 m, 1255 w, 1236 m, 1220 m, 1175 w, 1134 vw, 1107 m, 1073 w, 1059 m, 1032 s, 1023 sh, 973 vw, 956 vw, 900 vw, 882 vw, 862 vw, 815 vw, 759 s, 721 s, 654 m, 633 m, 587 w, 510 vw, 460 m, 412 m, 326 s;

MS-Daten (EI):

247 (M-Cl, 7%), 148 (M-ZnCl₂, 2%) 147 (148-H, 7%), 133 (148-Me, 100%), 131 (6%), 118 (1%), 106 (3%), 92 (Pyr-CH₂, 94%), 78 (C₅NH₄, 5%), 70 (148-C₅NH₄, 14%), 65 (16%), 51 (4%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₉H₁₂Cl₂N₂Zn in Klammern; 284,48 g mol⁻¹):

C: 37,93 (38,00), H: 4,26 (4,25), N: 9,76 (9,85);

3.2.6 2-Propylidenaminomethylpyridinzinkdibromid 11

Zu einer Lösung von 2,32 g (10,3 mmol) Zink(II)bromid in 20 ml Tetrahydrofuran tropft man eine Lösung von 1,1 ml (10,3 mmol) 2-(Aminomethyl)pyridin in 8 ml Tetrahydrofuran. Der entstandene farblose Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält farblose, quaderförmige Kristalle von 2-Propylidenaminomethylpyridinzinkdibromid **11**.

Ausbeute: 3,36 g (9,01 mmol, 90%)

Schmelzpunkt: >250 °C

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 8,57$ (d, 1H, Pyr1); 8,20 (m, 1H, Pyr3); 7,74 (m, 2H, Pyr4+2); 5,09 (s, 2H, CH_2); 2,51 (t, $^5\text{J}(\text{H,H}) = 1,8$ Hz, 3H, CH_3); 2,39 (t, $^5\text{J}(\text{H,H}) = 1,1$ Hz, 3H, CH_3);

^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 183,21$ (C=N); 155,69 (Pyr5); 146,93 (Pyr1); 140,92 (Pyr3); 124,71 (Pyr2); 123,62 (Pyr4); 53,13 (CH_2); 29,38 (CH_3); 21,75 (CH_3);

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten, in PE [cm^{-1}]):

3070 w, 3037 vw, 3001 w, 2985 w, 2912 vw, 2329 w, 2002 w, 1677 sh, 1654 s, 1610 s, 1573 s, 1521 w, 1488 s, 1469 vw, 1467 vw, 1445 s, 1435 sh, 1407 s, 1378 s, 1364 sh, 1294 m, 1268 m, 1255 w, 1236 m, 1221 m, 1175 w, 1163 m, 1135 vw, 1107 m, 1073 w, 1058 m, 1032 s, 976 vw, 957 vw, 931 vw, 900 vw, 883 vw, 861 vw, 815 w, 759 s, 721 s, 654 m, 633 m, 583 w, 510 vw, 462 m, 412 m, 348 w, 325 vw, 304 w, 270 s, 249 s, 207 m;

MS-Daten (EI):

293 (M-Br, 5%), 148 (M-ZnBr₂, 2%) 147 (148'-H, 6%), 133 (148-Me, 98%), 92 (Pyr-CH₂, 100%), 70 (148-C₅NH₄, 14%), 65 (17%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₉H₁₂Br₂N₂Zn in Klammern; 373,39 g mol⁻¹):

C: 29,01 (28,95), H: 3,24 (3,24), N: 7,52 (7,50), Br: 42,23 (42,80);

3.2.7 2-Propylidenaminomethylpyridinzinkdiiodid 12

Zu einer Lösung von 3,13 g (9,8 mmol) Zink(II)iodid in 20 ml Tetrahydrofuran tropft man eine Lösung von 1,0 ml (9,8 mmol) 2-(Aminomethyl)pyridin in 8 ml Tetrahydrofuran. Der entstandene farblose Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält farblose, rautenförmige Kristalle von 2-Propylidenaminomethylpyridinzinkdiiodid **12**.

Ausbeute: 3,94 g (8,43 mmol, 86%)

Schmelzpunkt: >250 °C

NMR-Daten:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 8,61$ (d, 1H, Pyr1); 8,21 (m, 1H, Pyr3); 7,77 (m, 2H, Pyr4+2); 5,13 (s, 2H, CH₂); 2,56 (t, $^5\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1,74$ Hz, 3H, CH₃); 2,41 (t, $^5\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1,10$ Hz, 3H, CH₃); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 183,57$ (C=N); 155,39 (Pyr5); 146,64 (Pyr1); 141,03 (Pyr3); 124,81 (Pyr2); 123,58 (Pyr4); 53,13 (CH₂); 29,70 (CH₃); 22,10 (CH₃);

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten, in PE [cm^{-1}]):

3077 w, 3030 w, 2990 w, 2957 w, 2917 w, 1658 s, 1610 s, 1572 m, 1488 s, 1444 m, 1427 m, 1407 s, 1360 m, 1293 s, 1267 s, 1241 w, 1217 m, 1155 m, 1105 m, 1079 w,

1054 m, 1331 s, 978 vw, 959 vw, 867 w, 772 s, 720 m, 654 m, 630 m, 585 w, 466 w, 415 m, 349 w, 305 w, 279 m, 241 s, 220 w, 203 s;

MS-Daten (EI):

339 (M^+ -I, 16%), 148 (M^+ -ZnI₂, 2%) 147 (148-H, 8%), 133 (148-Me, 100%), 92 (C₅H₄NCH₂, 83%), 70 (148-C₅H₄N, 11%), 65 (15%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₉H₁₂I₂N₂Zn in Klammern; 467,38 g mol⁻¹):

C: 22,64 (23,12), H: 2,57 (2,59), N: 5,92 (6,00);

3.2.8 Methylzink-2-azabenzylidenaminopropan-2-id 13

0,29 g (1,02 mmol) 2-Propylidenaminomethylpyridinzinkdichlorid werden in 6 ml Toluol bei -78 °C vorgelegt und mit 0,64 ml (1,02 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Methyllithium in Diethylether versetzt. Die leicht rötliche Lösung färbt sich beim Auftauen blutrot. Nach einiger Zeit wird der Rot-Ton heller und aus der nun leuchtend orangen Lösung fällt ein Niederschlag aus. Nach dem Abtrennen des Niederschlags kristallisiert Methylzink-2-azabenzylidenaminopropan-2-id **13** bei -20°C in Form roter Rauten aus.

Ausbeute: < 1%

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 7,38 (b, 1H, Pyr1); 6,72 (m, 1H, Pyr3); 6,54 (d, 1H, Pyr4); 5,88 (m, 1H, Pyr2); 4,92 (s, 1H, CH); 1,41 (br, 3H, CH₃); 1,29 (br, 3H, CH₃); -0,05 (s, 3H, ZnCH₃); ³J(H¹H²) = n.b.; ³J(H²H³) = 7,0 Hz; ³J(H³H⁴) = 8,6 Hz; ⁴J(H¹H³) = 1,7 Hz; ⁴J(H²H⁴) = n.b.; ¹³C{¹H}-NMR (D₆]Benzol): δ = 165,55 (Pyr5); 148,53 (NCMe₂); 144,99 (Pyr1); 135,85 (Pyr3); 116,30 (Pyr2); 111,41 (Pyr4); 76,38 (CH); 26,73 (CH₃); 19,15 (CH₃); -14,99 (ZnCH₃); ⁷Li{¹H}-NMR (D₆]Benzol): keine Signale beobachtet;

3.2.9 [1,2-Bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*] trimethylsilylmethylzinkchlorid 14

3,84 g (28,2 mmol) Zink(II)chlorid werden in 25 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und mit 4,17 ml (28,2 mmol) TMEDA versetzt. Anschließend tropft man zu der farblosen Suspension bei 0 °C 28,2 ml (28,2 mmol) einer ein molaren Lösung von Lithium-trimethylsilylmethanid in Pentan. Nach dem Auftauen rührt man die Suspension eine Stunde bei R.T., destilliert das Pentan ab und trennt den farblosen Niederschlag von der restlichen Lösung. Bei 0 °C erhält

man aus der Mutterlauge große farblose Kristalle von [1,2-Bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*]-trimethylsilylmethylzinkchlorid **14**.

Ausbeute: 7,81 g (21,43 mmol, 76 %)

Schmelzpunkt: 102 °C

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 2,15 (b, 4H, tmeda); 1,84 (b, 12H, tmeda); 0,35 (s, 9H, SiCH₃); -1,00 (s, 2H, SiCH₂); ¹³C {¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 56,28 (tmeda); 46,86 (tmeda); 3,20 (SiCH₃); -9,79 (SiCH₂); ²⁹Si {¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 2,36;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

1464 vs, 1442 sh, 1413 sh, 1402 sh, 1351 m, 1291 vs, 1284 vs, 1248 vs, 1236 vs, 1189 m, 1164 m, 1128 s, 1102 w, 1096 sh, 1060 s, 1046 s, 1028 vs, 1007 vs, 953 vs, 925 vs, 916 vs, 859 vs, 832 vs, 822 vs, 797 vs, 766 sh, 747 vs, 721 vs, 680 s, 606 vw, 586 m, 561 s, 508 vs, 482 s, 457 m, 436 m, 387 vw, 369 vw, 293 s, 267 s, 244 w, 233 w;

MS-Daten (EI):

289 (M⁺-Me, 1%), 129 (9%), 116 (tmeda, 4%), 73 (SiMe₃, 31%), 58 (116/2, 100%), 42 (8%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₁₅H₂₇N₂ClSiZn in Klammern; 364,306 g mol⁻¹):

C: 38,73 (39,47), H: 8,77 (8,95), N: 9,03 (9,21);

3.2.10 [1,2-Bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*] tert-butylzinkchlorid **15**

1,18 g (8,66 mmol) Zink(II)chlorid werden in 10 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und mit 1,28 ml (8,66 mmol) TMEDA versetzt. Anschließend tropft man zu der farblosen Suspension bei 0 °C 5,4 ml (8,66 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Lithium-tert-butanid in Pentan. Nachdem die Suspension eine Stunde bei R.T. gerührt wurde destilliert man das Lösungsmittel ab, rührt den Rückstand in Pentan und trennt den farblosen Niederschlag von der Lösung. Nach dem Einengen erhält man aus der Lösung sechseckige, farblose Kristalle von [Bis(dimethylamino)ethan-*N,N'*] tert-butylzinkchlorid **15**.

Ausbeute: 1,23 (4,50 mmol, 52%)

Schmelzpunkt: 112 – 114 °C

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 2,11$ (NCH₂); 1,82 (NCH₃); 1,47 (s, CCH₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 56,38$ (NCH₃); 47,18 (NCH₂); 34,03 (CH₃C); 20,92 (CCH₃);

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3401 br, 3001 m, 2801 vs, 2746 m, 2716 w, 2686 m, 2356 vw, 1646 vw, 1466 vs, 1447 m, 1436 w, 1410 vw, 1388 vw, 1352 w, 1295 m, 1285 m, 1261 vw, 1248 w, 1194 vw, 1168 m, 1127 m, 1107 vw, 1101 w, 1061 m, 1047 m, 1029 s, 952 s, 935 w, 815 m, 798 vs, 767 m, 586 vw, 513 vw, 486 w, 458 vw, 438 vw, 385 vw, 369 vw;

MS-Daten (EI):

237 (M^+ -Cl, 2%), 215 (M^+ - ^tBu, 52%), 136 (22%), 116 (TMEDA, 100%), 115 (116-H, 41%), 72 (35%), 71 (23%), 70 (34%), 57 (^tBu, 27%), 56 (30%), 44 (23%), 43 (28%), 42 (87%), 41 (22%), 36 (27%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{ClZn}$ in Klammern; $274,150 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 43,10 (43,81), H: 9,21 (9,19), N: 10,08 (10,22);

3.3 Oxidative Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung: Reaktionen von (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)aminen mit Dialkylzink-Verbindungen

3.3.1 2-Pyridylmethyl-tert-butyldimethylsilylamin 16a

Zu 10,8 g (100,0 mmol) 2-(Aminomethyl)pyridin in 100 ml THF tropft man bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 40,0 ml (100,0 mmol) einer 2,5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan. Nach 5-minütigem Rühren gibt man 15,1 g (100,0 mmol) tert-Butyldimethylsilylchlorid in 25 ml THF, ebenfalls bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, zu der violetten Lösung. Nach dem Auftauen wird die Lösung 2 Stunden bei R.T. gerührt und anschließend das Lösungsmittel vollständig abdestilliert. Der violette Rückstand wird in 50 ml Pentan aufgenommen und alle nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im HV bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ Ölbadtemperatur abdestilliert. Man erhält 2-Pyridylmethyl-tert-butyldimethylsilylamin **16a** als eine rot-violette Flüssigkeit, die sich an Luft sofort entfärbt.

Ausbeute: 19,54 g (87,9 mmol, 88%)

Siedepunkt: n.b.; flüssig bei R.T.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 8,47$ (d, 1H, Pyr1); 7,17 (m, 1H, Pyr3); 7,06 (d, 1H, Pyr4); 6,68 (m, 1H, Pyr2); 4,09 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,8$ Hz, 2H, CH_2); 1,32 (br, NH_2); 0,87 (9H, CCH_3); 0,01 (6H, SiCH_3); $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^2) = 4,8$ Hz; $^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,6$ Hz; $^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^4) = 8,0$ Hz; $^4\text{J}(\text{H}^1\text{H}^3) = 1,6$ Hz; $^4\text{J}(\text{H}^2\text{H}^4) = \text{n.b.}$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 163,24$ (Pyr5); 148,88 (Pyr1); 135,71 (Pyr3); 121,03 (Pyr2); 120,45 (Pyr4); 48,21 (CH_2); 26,25 (CCH_3); 18,47 (CCH_3); -5,04 (SiCH_3); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 9,04$; $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = -94,47$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); -389,62 ($^1\text{J}_{\text{N-Si}} = 16$ Hz, NHSi);

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3370 br, m, 3084 sh, 3069 w, 3010 w, 2953 s, 2928 s, 2896 s, 2883 s, 2855 s, 1593 s, 1571 m, 1471 s, 1463 s, 1434 s, 1406 s, 1388 s, 1360 m, 1344 w, 1254 s, 1216 w, 1145 sh, 1125 s, 1093 m, 1085 m, 1047 m, 1006 m, 995 m, 955 w, 938 m, 884 sh, 832 s, 812 m, 776 s, 752 m, 726 w, 680 w, 662 m, 628 w, 595 w, 565 w, 456 w, 403 w, 374 br, w, 358 br;

MS-Daten (EI):

222 (M^+ , 14%), 221 (222-H, 29%), 165 (222-^tBu, 85%), 107 (222- SiMe₂^tBu, 35%), 93 (222-NHSiMe₂^tBu, 89%), 75 (NHSiMe₂^tBu-C₄H₈, 100%), 41 (^tBu-CH₄, 100%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₁₂H₂₂N₂Si in Klammern; 222,406 g mol⁻¹):

C: 63,88 (64,80), H: 9,62 (9,97), N: 12,56 (12,59);

3.3.2 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **16b**

Zu 3,24 g (30,0 mmol) 2-(Aminomethyl)pyridin in 20 ml THF tropft man bei -78 °C 12,0 ml (30,0 mmol) einer 2,5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan. Nach 5-minütigem Rühren gibt man 6,42 ml (30,0 mmol) Triisopropylchlorsilan in 5 ml THF, ebenfalls bei -78 °C zu der violetten Lösung. Im Anschluss lässt man Auftauen, rührt 2 Stunden bei R.T. und destilliert das Lösungsmittel vollständig ab. Der violette Rückstand wird mit 15 ml Pentan aufgenommen und alle nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV bei 120 °C Ölbadtemperatur abdestilliert. Zurück bleibt 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **16b** als eine violette Flüssigkeit, die an Luft schnell braun wird.

Ausbeute: 7,25 g (27,4 mmol, 91%)

Siedepunkt: n.b.

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 8,48 (d, 1H, Pyr1); 7,15 (m, 1H, Pyr3); 7,09 (d, 1H, Pyr4); 6,66 (m, 1H, Pyr2); 4,14 (d, ³J(HH) = 7,6 Hz, 2H, CH₂); 1,28 (br, NH₂); 1,06 (18H, ³J(HH) = 4,4 Hz, CH₃); 1,05 (3H, ³J(HH) = 4,4 Hz, CH); ³J(H¹H²) = 5,0 Hz; ³J(H²H³) = 7,5 Hz; ³J(H³H⁴) = 7,7 Hz; ⁴J(H¹H³) = 1,7 Hz; ⁴J(H²H⁴) = n.b. ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 162,99 (Pyr5); 149,03 (Pyr1); 135,57 (Pyr3); 121,04 (Pyr2); 120,41 (Pyr4); 48,35 (CH₂); 18,38 (CH₃); 11,89 (CH₃); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 6,04;

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3373 m, 3091 w, 3011 sh, 2942 vs, 2892 vs, 2863 vs, 2758 vw, 2722 w, 1700 vw, 1646 vw, 1592 s, 1571 s, 1464 vs, 1434 s, 1407 s, 1387 m, 1382 m, 1366 w, 1342 w, 1319 vw, 1294 vw, 1255 w, 1249 w, 1213 w, 1145 sh, 1125 s, 1094 m, 1084 m, 1070 m, 1047 m, 1013 m, 994 m, 952 vw, 918 w, 883 vs, 841 w, 799 m, 752 s, 728 w, 680 s, 639 m, 830 m, 602 w, 553 w, 502 w, 462 w, 404 vw;

MS-Daten (EI):

265 (11%), 264 (M^+ , 46%), 263 ($M^+ - H$, 100%), 223 (5%), 222 (19%), 221 ($M^+ - C_3H_7$, 70%), 220 (11%), 219 (10%), 136 (5%), 135 (29%), 134 (9%), 87 (5%), 73 (6%), 59 (10%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $C_{15}H_{28}N_2Si$ in Klammern; $264,48 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 67,19 (68,11), H: 10,29 (10,67), N: 10,72 (10,59);

3.3.3 2-Pyridylmethyl-tert-butyldimethylsilylamido-zinkmethanid 17a

2,12 g (9,53 mmol) 2-Pyridylmethyl-dimethyl-tert-butylysilylamin in 10 ml Toluol werden bei 0 °C mit 4,80 ml (9,60 mmol) einer 2,0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt. Nach 17-stündigem Rühren bei R.T. wird die dunkle Lösung eingeengt. Bei 5 °C kristallisiert farbloses 2-Pyridylmethyl-tert-butyldimethylsilylamido-zinkmethanid **17a** aus.

Ausbeute: 2,13 g (3,53 mmol, 74% als Dimeres bestimmt)

Schmelzpunkt: 136 °C

NMR-Daten:

1H -NMR ($[D_6]$ Benzol): δ = 8,25 (d, 1H, Pyr1); 6,85 (m, 1H, Pyr3); 6,52 (d, 1H, Pyr4); 6,47 (m, 1H, Pyr2); 4,65 (s, 2H, CH_2); 1,10 (s, 9H, tBu); -0,11 (s, 6H, $SiCH_3$); -0,25 (s, 3H, $ZnCH_3$); $^3J(H^1H^2)$ = 5,5 Hz; $^3J(H^2H^3)$ = 7,3 Hz; $^3J(H^3H^4)$ = 7,6 Hz; $^4J(H^1H^3)$ = 1,5 Hz; $^4J(H^2H^4)$ = n.b.; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]$ Benzol): δ = 165,49 (Pyr5); 145,44 (Pyr1); 137,54 (Pyr3); 121,67 (Pyr2); 121,49 (Pyr4); 54,09 (CH_2); 28,59 (\underline{CH}_3CSi); 20,83 ($CH_3C\underline{Si}$), -3,57 ($SiCH_3$); -12,64 ($ZnCH_3$); $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]$ Benzol): δ = 10,32;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

2272 w, 1641 vw, 1606 vs, 1593 s, 1572 vs, 1553 sh, 1485 vs, 1474 s, 1431 vs, 1408 vs, 1387 s, 1355 s, 1320 w, 1283 s, 1253 vs, 1208 m, 1154 s, 1148 s, 1125 s, 1105 m, 1084 m, 1059 s, 1045 vs, 1022 s, 1007 s, 994 s, 960 s, 936 m, 886 sh, 829 vs, 814 sh, 771 vs, 719 s, 675 sh, 661 vs, 637 s, 617 s, 564 m, 499 s, 460 s, 446 s, 415 s, 403 m, 389 s, 364 m, 327 w, 286 vw;

MS-Daten (EI):

221 ($M^+ / 2\text{-ZnMe}$, 9%), 207 (221- CH_4 , 17%), 167 (22%), 166 (82%), 165 (221- C_4H_8 , 100%), 164 (49%), 163 (28%), 149 (16%), 136 (27%), 135 (26%), 134 (25%), 86 (11%), 80 (ZnMe, 13%), 73 (30%), 60 (17%), 59 (25%), 43 (16%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $[\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SiZn}]_2$ in Klammern; $603,2 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 51,09 (51,73), H: 7,90 (8,02), N: 9,34 (9,28);

3.3.4 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamido-zinkmethanid 17b

6,03 g (22,8 mmol) 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin in 10 ml Toluol werden bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 1,5 ml (23,0 mmol) einer 2,0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt. Nach 10-stündigem Rühren bei R.T. wird die dunkle Lösung eingeeengt. Im Kühlfach bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ erhält man farbloses 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamido-zinkmethanid **17b**.

Ausbeute: 5,10 g (7,41 mmol, 65%, als Dimeres bestimmt)

Schmelzpunkt: $72\text{-}74 \text{ }^\circ\text{C}$

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7,75$ (d, 1H, Pyr1); 6,79 (m, 1H, Pyr3); 6,54 (d, 1H, Pyr4); 6,34 (m, 1H, Pyr2); 4,67 (s, 2H, CH_2); 1,35 (sept, $^3\text{J}(\text{HH}) = 4,0 \text{ Hz}$, 3H, CH); 1,33 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 4,0 \text{ Hz}$, 18H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$); -0,13 (s, 3H, ZnCH_3); $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^2) = 5,2 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,6 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^4) = 7,9 \text{ Hz}$; $^4\text{J}(\text{H}^1\text{H}^3) = 1,5 \text{ Hz}$; $^4\text{J}(\text{H}^2\text{H}^4) = \text{n.b.}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 166,37$ (Pyr5); 145,37 (Pyr1); 136,72 (Pyr3); 121,58 (Pyr2); 121,07 (Pyr4); 54,39 (CH_2); 19,12 (CH_3); 13,60 (CH), -14,72 (ZnMe); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 4,09$;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3393 vw, 3138 vw, 3081 vw, 2764 vw, 2726 vw, 2269 vw, 1987 vw, 1922 vw, 1868 vw, 1842 vw, 1635 vw, 1603 s, 1571 m, 1541 vw, 1507 vw, 1486 m, 1471 sh, 1463 m, 1431 s, 1406 w, 1389 w, 1383 w, 1357 w, 1320 vw, 1284 m, 1245 w, 1207 vw, 1151 m, 1123 w, 1100 w, 1054 m, 1063 vs, 1016 m, 1011 m, 1003 m, 995 m, 987 m, 972 sh, 917 m, 883 vs, 846 sh, 836 s, 823 m, 803 vs, 794 vs, 754 vs, 723 m, 647 vs, 625 s, 562 w, 508 s, 487 m, 471 m, 460 m, 445 m, 412 m;

MS-Daten (EI):

341 ($M^+/2-H$, 3%), 263 ($M^+/2-ZnMe$, 7%), 222 (21%), 221 (263- C_3H_6 , 100%), 219 (94%), 135 (24%), 134 (14%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $[C_{16}H_{30}N_2SiZn]_2$ in Klammern; $687,78 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 55,19 (55,88), H: 8,64 (8,79), N: 8,13 (8,15);

3.3.5 Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethyl-silylamido)ethan **18a**

3,57 g (16,1 mmol) 2-Pyridylmethyl-dimethyl-tert-butylysilylamin in 20 ml Toluol werden bei 0 °C mit 12,0 ml (24,0 mmol) einer 2,0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch unter Rückfluss 5 Stunden, wobei ein metallischer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgetrennt und die Lösung eingengt. Bei -18 °C kristallisiert Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)ethan **18a** in Form farbloser, linsenförmiger Kristalle.

Ausbeute: 6,49 g (10,79 mmol, 67%)

Schmelzpunkt: 191 °C (Zersetzung)

NMR-Daten:

1H -NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 7,98$ (d, 1H, Pyr1); 6,97 (m, 1H, Pyr3); 6,77 (d, 1H, Pyr4); 6,48 (m, 1H, Pyr2); 4,03 (s, 1H, CH-CH); 0,82 (s, 9H, tBu); 0,40 (s, 3H, $SiCH_3$); 0,15 (s, 3H, $SiCH_3$); -0,51 (s, 3H, $ZnCH_3$); $^3J(H^1H^2) = 5,2 \text{ Hz}$; $^3J(H^2H^3) = 7,4 \text{ Hz}$; $^3J(H^3H^4) = 7,7 \text{ Hz}$; $^4J(H^1H^3) = 2,0 \text{ Hz}$; $^4J(H^2H^4) = 0,7 \text{ Hz}$; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 168,49$ (PyrC5); 146,66 (Pyr1); 138,36 (Pyr3); 122,38 (Pyr2); 119,89 (Pyr4); 67,27 (CH-CH); 27,68 ($\underline{C}CH_3$); 20,59 ($\underline{C}CH_3$); -2,06 ($SiCH_3$); -3,23 ($SiCH_3$); -14,07 ($ZnCH_3$); $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 8,66$;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

2308 w, 2279 w, 1980 w, 1950 w, 1915 w, 1870 w, 1840 w, 1642 vw, 1631 vw, 1602 vs, 1495 vw, 1474 vs, 1463 s, 1441 vs, 1408 m, 1386 m, 1357 m, 1348 m, 1331 w, 1290 m, 1279 m, 1249 vs, 1229 sh, 1212 w, 1186 vw, 1154 vs, 1106 m, 1060 vs, 1045 vs, 1020 vs, 1007 s, 936 vs, 890 m, 870 m, 844 s, 827 vs, 807 vs, 771 vs, 753 vs, 730 sh, 675 vs, 664 vs, 641 vs, 606 s, 573 vw, 557 sh, 544 m, 528 vs, 462 s, 437 s, 410 m, 378 w, 314 vw, 292 w, 274 w;

MS-Daten (EI):

585 (M^+ -Me, <1%), 545 (585- C_3H_6 , <1%), 299 ($M^+/2$, 2%), 222 (40%), 221 (100%), 165 (9%), 164 (12%), 163 (34%), 92 (12%), 91 (16%), 73 (22%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $C_{26}H_{46}N_4Si_2Zn_2$ in Klammern, 601,608 g mol⁻¹):

C: 52,01 (51,90), H: 7,81 (7,71), N: 9,32 (9,32);

3.3.6 Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(triisopropylsilylamido)ethan **18b**

1,63 g (6,16 mmol) 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin in 5 ml Toluol werden mit 7,5 ml (15,0 mmol) einer 2,0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt. Nach 1 Stunde Rühren bei R.T. wird die grüne Lösung 20 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nachdem die Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt wurde kristallisiert Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(triisopropylsilylamido)ethan **18b** in Form farbloser Stäbchen aus.

Ausbeute: 1,18 g (1,72 mmol, 56%)

Schmelzpunkt: 250 °C (wird grün beim Erhitzen, verkohlt bei 250 °C)

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 8,06 (d, 1H, Pyr1); 6,95 (m, 1H, Pyr3); 6,78 (d, 1H, Pyr4); 6,50 (m, 1H, Pyr2); 4,06 (s, 1H, CH-CH); 1,09 (d, ³J(HH) = 5,7 Hz, 12H, CH₃); 0,91 (d, ³J(HH) = 6,2 Hz, 6H, CH₃); zw. 1,1 und 0,9 (CH); 0,21 (s, 3H, ZnCH₃); ³J(H¹H²) = 5,1 Hz; ³J(H²H³) = 7,3 Hz; ³J(H³H⁴) = 7,8 Hz; ⁴J(H¹H³) = 1,5 Hz; ⁴J(H²H⁴) = 1,1 Hz; ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 168,73 (Pyr5); 146,70 (Pyr1); 138,30 (Pyr3); 122,33 (Pyr2); 119,81 (Pyr4); 67,01 (CH-CH); 19,60 (CH₃); 18,88 (CH₃); 14,30 (CH); -11,46 (ZnMe); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 6,66;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3099 m, 3077m, 2711 w, 1993 vw, 1956 vw, 1920 vw, 1601 vs, 1571 s, 1474 vs, 1439 vs, 1410 sh, 1388 s, 1382 sh, 1365 w, 1345 m, 1331 w, 1288 s, 1254 s, 1241 sh, 1233 sh, 1210 w, 1158 sh, 1148 vs, 1105 s, 1070 sh, 1050 sh, 1041 vs, 1019 vs, 994 s, 970 w, 918 vs, 884 vs, 847 m, 780 vs, 753 s, 721 vw, 686 sh, 671 vs, 654 vs, 644 vs, 631 sh, 607 s, 565 m, 529 vs, 512 vs, 477 s, 417 m, 392 vw, 331 w, 283 w;

MS-Daten (EI):

265 (23%), 264 (C₁₅H₂₈N₂Si, 81%), 263 (C₁₅H₂₇N₂Si, 100%), 221 (263-C₃H₆, 16%), 220 (13%), 219 (19%), 135 (15%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₃₂H₅₈N₄Si₂Zn₂ in Klammern, 685,76 g mol⁻¹):

C: 55,52 (56,04), H: 8,40 (8,53), N: 7,63 (8,17);

3.3.7 Zink-bis(2-pyridylmethyl-tert-butyldimethylsilylamid) **19a**

Zu 1,74 g (7,8 mmol) 2-Pyridylmethyl-tert-butyldimethylsilylamin in 10 ml THF tropft man bei -78 °C 3,13 ml (7,8 mmol) einer 2,5 molaren Lösung von n-Buthyllithium in Hexan. Anschließend gibt man bei 0 °C 0,88 g (3,9 mmol) Zink(II)bromid, gelöst in 5 ml THF, zu der violetten Lösung und rührt 15 Stunden bei R.T. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile kristallisiert man den verbleibenden Feststoff aus Pentan um und erhält farblose Kristalle von Zink-bis(2-pyridylmethyl-tert-butyldimethylsilylamid) **19a**.

Ausbeute: 0,70 g (1,37 mmol, 35%)

Schmelzpunkt: 114 °C

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 7,95 (d, 1H, Pyr1); 6,84 (m, 1H, Pyr3); 6,64 (d, 1H, Pyr4); 6,38 (m, 1H, Pyr2); 4,95 (d, ²J(HH) = 19,9 Hz, 2H, CH₂); 4,91 (d, ²J(HH) = 19,9 Hz, 2H, CH₂); 1,27 (s, 9H, ^tBu); 0,34 (s, 3H, SiCH₃); 0,28 (s, 3H, SiCH₃); ³J(H¹H²) = 5,2 Hz; ³J(H²H³) = 7,6 Hz; ³J(H³H⁴) = 8,0 Hz; ⁴J(H¹H³) = 1,6 Hz; ⁴J(H²H⁴) = 0,8 Hz; ⁵J(H¹H⁴) = 0,8 Hz; ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 166,44 (Pyr5); 145,64 (Pyr1); 136,61 (Pyr3); 122,03 (Pyr2); 121,10 (Pyr4); 54,39 (CH-CH); 28,08 (C-CH₃); 20,83 (CCH₃); -3,03 (SiCH₃); -3,30 (SiCH₃); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 3,92;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3414 w, 3377 w, 1636 vw, 1604 s, 1594 sh, 1570 m, 1481 s, 1471s 1433 s, 1406 m, 1386 w, 1348 m, 1280 s, 1246 s, 1220 sh, 1211 w, 1151 m, 1122 vs, 1102 s, 1045 s, 1018 m, 1005 m, 994 sh, 982 sh, 927 s, 830 vs, 813 sh, 777 sh, 764 vs, 754 sh, 721 m, 671 sh, 657 m, 645 w, 614 w, 566 vw, 513 w, 486 vw, 469 vw, 454 vw, 429 sh, 407 w, 375 w, 351 w, 297 vw;

MS-Daten (EI):

505 (16%), 504 (32%), 431 (21%), 430 ($M^+ - C_5NH_4$, 14%), 429 (55%), 415 (431- CH_4 , 10%), 370 (10%), 369 (27%), 357 (415- $HSiMe_2^tBu$, 17%), 356 (26%); 355 (74%), 341 (17%), 296 (12%), 295 (40%), 282 (15%), 281 (53%), 223 (14%), 222 (33%), 221 (L, 100%), 207 (35%), 163 (221- $HSiMe_2^tBu$, 10%), 147 (163- CH_4 , 53%), 73 (46%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $C_{24}H_{42}N_4Si_2Zn$ in Klammern; $508,176 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 56,72 (56,72), H: 8,33 (8,33), N: 11,03 (11,03);

3.3.8 Zink-bis(2-pyridylmethyl-triisopropylsilylamid) 19b

Zu 1,85 g (7,0 mmol) 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin in 10 ml THF tropft man bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 2,8 ml (7,0 mmol) einer 2,5 molaren Lösung von Lithium-butanid in Hexan. Anschließend gibt man bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 0,79 g (3,5 mmol) Zink(II)bromid zu der violetten Lösung und rührt 10 Stunden bei R.T. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile erhält man ein Öl, aus dem sich farblose Kristalle von Zink-bis(2-pyridylmethyl-triisopropylsilylamid) **19b** abscheiden.

Ausbeute: 0,89 g (1,51 mmol, 43 %)

Schmelzpunkt: Kristallisiert nicht sauber (öliger Rückstand)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 7,91$ (d, 1H, Pyr1); 6,82 (m, 1H, Pyr3); 6,65 (d, 1H, Pyr4); 6,36 (m, 1H, Pyr2); 4,98 (d, $^2\text{J}(\text{HH}) = 19,6 \text{ Hz}$, 2H, CH_2); 4,90 (d, $^2\text{J}(\text{HH}) = 19,6 \text{ Hz}$, 2H, CH_2); 1,41 (sept, $^3\text{J}(\text{HH}) = 6,8 \text{ Hz}$, 3H, CHMe_2); 1,38 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 6,8 \text{ Hz}$, 9H, CHMe_2); 1,33 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 6,8 \text{ Hz}$, 9H, CHMe_2); $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^2) = 5,2 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 8,0 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^4) = 8,0 \text{ Hz}$; $^4\text{J}(\text{H}^1\text{H}^3) = 2,0 \text{ Hz}$; $^4\text{J}(\text{H}^2\text{H}^4) = 0,8 \text{ Hz}$; $^5\text{J}(\text{H}^1\text{H}^4) = \text{n.b.}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 166,18$ (Pyr5); 145,50 (Pyr1); 136,64 (Pyr3); 121,073 (Pyr2); 121,10 (Pyr4); 54,18 (CH-CH); 18,43 (CHMe_2); 14,15 (CHMe_2); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 2,49$;

3.3.9 (2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamino)zinkdichlorid 20a

Zu 2,22 g (8,39 mmol) 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin in 8 ml THF tropft man bei R.T. eine Suspension von 1,14 g (8,37) Zink(II)chlorid in 7 ml THF. Nach 10-minütigem Rühren kühlt man die Lösung auf -20°C ab, wobei (2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamino)zinkdichlorid **20a** als farbloser Niederschlag ausfällt.

Ausbeute: 2,15 g (5,38 mmol, 64%)

Schmelzpunkt: 203 °C

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ = 8,44 (d, 1H, Pyr1); 7,68 (m, 1H, Pyr3); 7,30 (d, 1H, Pyr4); 7,20 (m, 1H, Pyr2); 4,19 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 8,0$ Hz, 2H, CH_2); NH_2 n.b.; 1,05 (18H, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,2$ Hz, CH_3); CH n.b.; $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^2) = 5,2$ Hz; $^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,6$ Hz; $^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^4) = 7,6$ Hz; $^4\text{J}(\text{H}^1\text{H}^3) = 1,6$ Hz; $^4\text{J}(\text{H}^2\text{H}^4) = \text{n.b.}$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ = 158,43 (Pyr5q); 147,42 (Pyr1); 139,64 (Pyr3); 123,78 (Pyr2); 122,37 (Pyr4); 47,20 (CH_2); 18,11 (CH_3); 11,89 (CH_3); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): n.b.

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3480 br, 3282 s, 3231 m, 3187 s, 1644 vw, 1609 vs, 1573 m, 1488 s, 1474 w, 1445 s, 1432 vs, 1388 m, 1370 w, 1361 w, 1287 m, 1260 w, 1231 vw, 1219 vw, 1159 w, 1125 w, 1101 w, 1068 vw, 1055 w, 1030 vs, 1013 m, 993 m, 966 w, 930 m, 887 s, 839 w, 827 sh, 762 vs, 723 m, 685 s, 649 m, 611 w, 551 vw, 506 vw, 487 w, 473 vw, 461 w, 437 w, 414 m, 398 sh, 367 vw, 320 s, 307 s;

MS-Daten (EI):

369 (10%), 368 (11%), 367 (37%), 366 (16%), 365 (63%), 364 (15%), 363 ($\text{M}^+\text{-Cl}$, 77%), 307 (16%), 263 ($\text{M}^+\text{-ZnCl}_2$, 13%), 221 (263- C_3H_6 , 64%), 209 (15%), 207 (30%), 155 ($\text{Si}^i\text{Pr}_3\text{-H}_2$, 27%), 154 (100%), 150 (11%), 147 (20%), 139 (16%), 138 (29%), 137 (63%), 136 (72%), 135 (34%), 133 (14%), 131 (12%), 123 (33%), 121 (17%), 120 (13%), 119 (19%), 111 (20%), 109 (50%), 107 (50%), 106 (12%), 105 (263- HSi^iPr_3 , 33%), 97 (47%), 95 (73%), 93 (31%), 91 (263- HNSi^iPr_3 , 43%), 89 (10%), 85 (25%), 83 (53%), 81 (70%), 79 (35%), 77 (22%), 73 (31%), 71 (38%), 69 (77%), 67 (46%), 57 (56%), 55 (87%), 43 (C_3H_7 , 48%), 41 (47%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SiZnCl}_2$ in Klammern; $400,764$ g mol^{-1}):

C: 41,84 (44,95), H: 6,45 (7,04), N: 7,32 (6,99);

3.3.10 (2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamino)zinkdibromid 20b

Zu 1,77 g (7,15 mmol) 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin in 10 ml THF gibt man bei 0 °C 1,61 g (7,15 mmol) Zink(II)bromid. Nach dem Auftauen wird die braune Suspension 12 Stunden bei R.T. gerührt, anschließend wird der entstandene Niederschlag abgetrennt und

mit Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im HV erhält man (2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamino)zinkdibromid **20b** als farbloses Pulver.

Ausbeute: 3,12 g (6,36 mmol, 89%)

Schmelzpunkt: 236 °C (Zersetzung)

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 8,41 (d, 1H, Pyr1); 7,52 (m, 1H, Pyr3); 7,14 (d, 1H, Pyr4); 7,05 (m, 1H, Pyr2); 4,17 (d, ³J(HH) = 7,6 Hz, 2H, CH₂); 1,07 (d, ³J(HH) = 7,2 Hz, 18H, CHMe₂); n.b. (CHMe₂); ³J(H¹H²) = 5,2 Hz; ³J(H²H³) = 8,0 Hz; ³J(H³H⁴) = 8,0 Hz; ⁴J(H¹H³) = 2,0 Hz; ⁴J(H²H⁴) = 0,8 Hz; ⁵J(H¹H⁴) = n.b.; ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 157,83 (Pyr5); 147,28 (Pyr1); 139,58 (Pyr3); 123,83 (Pyr2); 122,29 (Pyr4); 47,25 (CH-CH); 18,29 (CHMe₂); 11,98 (CHMe₂); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = n.b.;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3216 m, 1608 s, 1572 m, 1473 m, 1444 m, 1433 m, 1397 w, 1383 m, 1366 vw, 1353 vw, 1284 w, 1253 w, 1227 vw, 1213 w, 1157 vw, 1105 w, 1069 w, 1054 w, 1029 s, 1007 m, 983 m, 964 w, 914 m, 883 s, 842 w, 826 vw, 802 vw, 768 s, 753 s, 723 s, 673 s, 653 w, 605 w, 552 vw, 488 w, 473 vw, 445 w, 414 w, 398 vw, 368 vw, 339 vw;

MS-Daten (EI):

409 (M⁺-Br, 2%), 263 (M⁺-ZnBr₂, 1%), 225 (9%), 224 (10%), 223 (15%), 222 (68%), 221 (263-C₃H₆, 100%), 136 (49%), 134 (10%).

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₁₅H₂₈N₂SiZnBr₂ in Klammern; 489,664 g mol⁻¹):
C: 34,98 (36,79), H: 5,48 (5,76), N: 5,51 (5,72), Br: 33,5 (32,63);

3.3.11 2-(Amidomethylpyridyl)-zink-tris(trimethylsilyl)methanid **21**

0,94 g (2,06 mmol) Bis(trimethylsilyl)amido-zink-tris(trimethylsilyl)methanid werden in 5 ml Toluol gelöst und bei 0 °C mit 2-(Aminomethyl)pyridin versetzt. Die hell-violette Lösung wird anschließend 20 Stunden bei R.T. gerührt. Bei 5 °C kristallisiert 2-(Amidomethylpyridyl)-zink-tris(trimethylsilyl)methanid **21** in Form farbloser Nadeln aus.

Ausbeute: 0,51 g (0,62 mmol, 61%)

Schmelzpunkt: 122 °C (Zersetzung)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7,65$ (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 5,3$ Hz, 1H, Pyr1); 6,52 (m, 1H, Pyr3); 6,30 (d, 1H, Pyr4); 5,87 (m, 1H, Pyr2); 4,51 (s, 2H, CH_2); 0,75 (br, 1H, NH); 0,36 (s, 27H, CH_3Si); $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^2) = 5,2$ Hz; $^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,2$ Hz; $^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^4) = 8,0$ Hz; $^4\text{J}(\text{H}^1\text{H}^3) = 1,6$ Hz; $^4\text{J}(\text{H}^2\text{H}^4) = 1,4$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 162,75$ (Pyr_q); 147,21 (Pyr1); 136,66 (Pyr3); 122,07 (Pyr2); 121,18 (Pyr4); 51,69 (CH_2); 21,08 (CZn); 7,07 (CH_3Si); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = -4,23$;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3671 m, 3358 m, 3344 vw, 3321 vw, 3294 vw, 3144 vw, 3112 vw, 1980 vw, 1952 vw, 1916 vw, 1907 vw, 1870 vw, 1848 vw, 1606 s, 1594 sh, 1573 m, 1486 s, 1476 sh, 1394 w, 1361 vw, 1334 vw, 1309 w, 1295 w, 1262 sh, 1251 vs, 1242 vs, 1213 w, 1202 w, 1154 m, 1115 vw, 1104 w, 1088 vw, 1067 w, 1061 w, 1049 s, 1042 sh, 1020 sh, 1014 m, 997 w, 986 vw, 970 vw, 959 vw, 867 vs, 836 vs, 775 s, 752 s, 730 s, 703 s, 670 vs, 657 s, 643 m, 630 m, 612 s, 598 s, 491 sh, 481 w, 472 sh, 453 m, 418 vw, 412 vw, 388 w, 374 w, 366 w, 316 vw;

MS-Daten (EI):

402 (M^+ , 2%), 387 (402-Me, 1%), 219 (13%), 218 (25%), 217 (100%), 201 (22%), 129 (14%), 108 (85%), 107 (Pyr CH_2NH , 50%), 92 (Pyr CH_2 , 10%), 80 (77%), 79 (56%), 78 (Pyr, 11%), 73 (SiMe_3 , 18%), 53 (11%), 52 (18%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Si}_3\text{Zn}$ in Klammern; $404,102$ g mol^{-1}):

C: 50,15 (47,56), H: 8,62 (8,48), N: 6,49 (6,93);

3.3.12 Lithium-benzyl-(dimethyl-tert-butylsilyl)amid 22

Zu 1,93 g (8,99 mmol) Benzyl-(tert-butyl-dimethylsilyl)amin in 10 ml Pentan tropft man bei -78 °C 3,95 ml (9,88 mmol) einer 2,5 molaren Lösung von Lithium-butanid in Hexan. Beim Auftauen beobachtet man die Entstehung eines farblosen Niederschlags. Die Suspension wird 8 Stunden bei R.T. gerührt. Bei -18 °C kristallisiert restliches Lithium-benzyl-tert-butyl-dimethylsilylamid **22** aus der Lösung.

Ausbeute: 1,74 g (7,64 mmol, 85%)

Schmelzpunkt: 67 °C

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7,26$ (m, 4H, Ph); 7,08 (m, 1H, *p*-Ph); 3,39 (br, 2H, CH_2); 1,00 (s, 9H, ^tBu); 0,08 (s, 6H, SiCH_3); Kopplungen der Phenylprotonen: n.b.; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 148,27$ (C_q -Ph); 130,00 (*m*-Ph); 127,15 (*p*-Ph); 126,79 (*o*-Ph); 50,26 (CH_2); 28,16 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 20,77 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$); -2,29 (SiCH_3); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 2,64$; $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 4,74$;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

1600 vw, 1581 vw, 1492 s, 1470 s, 1460 s, 1451 s, 1405 w, 1366 w, 1357 m, 1326 vw, 1308 vw, 1257 vs, 1245 vs, 1193 w, 1154 vw, 1113 sh, 1079 s, 1045 vs, 1024 vs, 1005 m, 980 m, 935 vw, 907 m, 854 vs, 840 vs, 821 vs, 809 vs, 766 vs, 735 vs, 702 s, 670 m, 655 s, 621 m, 602 s, 580 m, 546 s, 478 m, 438 w, 425 w, 410 vw, 377 m, 315 vw;

MS-Daten (EI):

Lediglich Peaks vom Zerfall des Protolyseprodukts zu erkennen (zu empfindlich für MS).

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{LiNSiZn}$ in Klammern; $227,347 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 67,48 (68,67), H: 9,93 (9,75), N: 6,03 (6,16);

3.3.13 Zink-bis[benzyl-(tert-butyl-dimethylsilyl)amid] 23

Zu 1,74 g (7,64 mmol) Lithium-benzyl-tert-butyldimethylsilylamid, gelöst in 25 ml Pentan, gibt man bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 1,00 g (4,44 mmol) Zink(II)bromid und rührt 50 Stunden bei R.T. Anschließend wird die Lösung von dem entstandenen Niederschlag abgetrennt und bis auf einen öligen Rückstand eingeeengt. Bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ entstehen farblose Kristalle von Zink-bis[benzyl-(tert-butyl-dimethylsilyl)amid] **23**.

Ausbeute: 1,25 g (2,47 mmol, 55%)

Schmelzpunkt: $65 \text{ }^\circ\text{C}$

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7,17$ (m, 5H, Ph); 3,86 (s, 2H, CH_2); 0,96 (s, 9H, ^tBu); 0,02 (s, 6H, SiCH_3); Kopplungen der Phenylprotonen: n.b.; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 148,21$ (C_q -Ph); 129,36 (*m*-Ph); 127,29 (*p*-Ph); 126,79 (*o*-Ph); 51,92 (CH_2); 27,31 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 19,76 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$); -3,63 (SiCH_3); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7,05$;

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3409 vw, 3087 vw, 3067 w, 3028 w, 2954 vs, 2926 vs, 2899 vs, 2883 vs, 2855 vs, 2806 sh, 2799 w, 2718 vw, 1680 sh, 1650 vs, 1619 sh, 1605 m, 1583 m, 1568 sh, 1537 vw, 1509 sh, 1494 m, 1471 vs, 1463 s, 1453 s, 1389 s, 1361 m, 1306 w, 1292 vw, 1252 vs, 1209 w, 1199 w, 1166 vw, 1115 s, 1102 s, 1070 m, 1028 m, 1007 m, 973 vw, 938 w, 912 vw, 898 w, 845 vs, 831 s, 814 s, 774 vs, 749 s, 728 m, 696 s, 663 m, 586 w, 561 w, 482 m, 420 w, 369 w, 334 vw;

MS-Daten (EI):

504 (M^+ , 1%), 489 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 1%), 451 (20%), 450 (14%), 449 (30%), 448 (16%), 447 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$, 47%), 367 (14%), 353 (29%), 165 ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NSi}-\text{C}_4\text{H}_8$, 17%), 164 ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NSi} - \text{tBu}$, 100%), 162 (32%), 148 (13%), 135 (58%), 91 (Bzl, 29%), 73 ($\text{SiMe}_2\text{tBu}-\text{C}_3\text{H}_6$, 25%), 59 ($\text{SiMe}_2\text{tBu}-\text{C}_4\text{H}_8$, 41%), 57 (tBu , 13%), 41 ($\text{tBu}-2\text{CH}_4$, 12%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Zn}$ in Klammern; $506,225 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 61,95 (61,69), H: 9,17 (8,76), N: 5,42 (5,54);

3.3.14 Benzyl-(tert-butyl-dimethylsilyl)amido-zinkmethanid 24

Zu 0,98 g (1,94 mmol) Zink-bis(benzyl-dimethyl-tert-butylysilylamid) in 5 ml Toluol tropft man bei 0°C 1,0 ml (2,00 mmol) einer 2,0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol. Die Lösung wird 10 Stunden bei R.T. gerührt und anschließend bis auf einen öligen Rückstand eingengt. Bei 5°C kristallisiert farbloses Benzyl-(tert-butyl-dimethylsilyl)amido-zinkmethanid **24**.

Ausbeute: 0,50 g (1,65 mmol, 85%)

Schmelzpunkt: 107°C

NMR-Daten:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7,28$ (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^2) = 7,6 \text{ Hz}$, *o*-Ph); 7,06 (t, 2H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^2) = 7,6 \text{ Hz}$, *m*-Ph); 6,94 (t, 1H, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^2) = 6,8 \text{ Hz}$, *p*-Ph); 3,92 (br, 2H, CH_2); 0,89 (s, 9H, tBu); 0,07 (s, 6H, SiCH_3), -0,04 (s, 3H, ZnMe); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 144,63$ (C_q -Ph); 129,03 (*o*-Ph); 128,47 (*m*-Ph); 127,48 (*p*-Ph); 51,69 (CH_2); 27,56 (CCH_3); 20,22 (CCH_3); -2,62 (SiCH_3), -7,81 (s, ZnMe); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = \text{n.b.}$;

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

1949 w, 1876 vw, 1810 vw, 1650 w, 1604 w, 1582 w, 1558 vw, 1494 m, 1470 m, 1463 m, 1452 m, 1403 w, 1390 m, 1358 s, 1331 vw, 1312 w, 1296 vw, 1254 vs, 1199 w, 1165 m, 1115 w, 1102 vw, 1081 vw, 1070 vw, 1029 w, 999 vs, 976 s, 939 w, 933 vw, 918 vw, 907 m, 828 vs, 804 vs, 776 vs, 751 s, 729 vs, 701 s, 669 vs, 593 m, 565 m, 532 s, 497 m, 469 vs, 428 s, 390 m, 365 w, 329 vw;

MS-Daten (EI):

284 (M^+ -Me, 3%), 246 (22%), 245 (10%), 244 (33%), 242 (M^+ - ^tBu , 54%), 220 (M^+ -ZnMe, 2%), 165 (15%), 164 (100%), 163 (12%), 162 (220- C_4H_{10} , 76%), 148 (19%), 135 (63%), 91 (Bzl, 18%), 73 (14%), 59 (34%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NSiZn}$ in Klammern; $300,820 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 55,08 (55,89), H: 8,35 (8,386), N: 4,51 (4,66);

3.4 Reaktionen von

Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)ethan: Metallierung gegen C-N-Aktivierung

3.4.1 [1,2-Dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)ethan]trizink-bis(triisopropylsilylphosphandiid) **25**

0,92 g (1,53 mmol) Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)-ethan in 7 ml Toluol werden bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 0,49 ml (2,03 mmol) Triisopropylsilylphosphan versetzt. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch 3 Stunden unter Rückfluss. Nach Einengen der Reaktionslösung kristallisiert Verbindung **25** bei $5 \text{ }^\circ\text{C}$ in Form farbloser Rauten aus.

Ausbeute: 0,70g (0,69 mmol, 68 %)

Schmelzpunkt: $172 \text{ }^\circ\text{C}$ (Rotfärbung der Kristalle beim Erhitzen)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ([D6]Benzol): $\delta = 8,52$ (d, 1H, Pyr1); 6,94 (m, 1H, Pyr3); 6,75 (d, 1H, Pyr4); 6,53 (m, 1H, Pyr2); 4,13 (s, 1H, CH-CH); 1,45 (m, 21H, $\text{CH}_3(^i\text{Pr})$ und $\text{CH}(^i\text{Pr})$); 0,76 (s, 9H, ^tBu); 0,72 (s, 3H, SiCH_3); -0,49 (s, 3H, SiCH_3); $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}^2) = 5,2 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,6 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(\text{H}^3\text{H}^4) = 7,9 \text{ Hz}$; $^4\text{J}(\text{H}^1\text{H}^3) = 1,9 \text{ Hz}$; $^4\text{J}(\text{H}^2\text{H}^4) = 1,2 \text{ Hz}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D6]Benzol): $\delta = 168,62$

(PyrC5_q); 146,65 (Pyr1); 139,15 (Pyr3); 122,86 (Pyr2); 120,75 (Pyr4); 67,52 (CH-CH); 28,30 (CCH₃); 26,32 (CCH₃); 20,41 (CH₃(ⁱPr)); 18,81 (SiCH₃); 15,84 (CH(ⁱPr)); -2,56 (SiCH₃); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 10,19;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3370 w, 3326 sh, 1603 s, 1591 vs, 1570 s, 1473 vs, 1439 vs, 1417 s, 1388 m, 1361 m, 1344 vw, 1334 vw, 1318 vw, 1288 w, 1251 vs, 1224 sh, 1176 m, 1153 sh, 1146 sh, 1109 vs, 1091 vs, 1061 vs, 1044 vs, 1021 vs, 1008 sh, 992 vs, 924 vs, 910 sh, 822 vs, 863 s, 829 vs, 773 s, 777 sh, 761 sh, 750 m, 727 vw, 671 m, 665 m, 648 m, 636 m, 608 w, 582 s, 560 sh, 536 vw, 512 m, 479 s, 466 s, 448 sh, 437 sh, 421 m, 414 m, 402 w, 394 w, 378 w, 372 w, 315 w.

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₄₂H₈₂N₄P₂Si₄Zn₃ in Klammern 1013,56 g mol⁻¹):

C: 50,47 (50,47), H: 8,16 (8,16), N: 5,53 (5,53);

3.4.2 [1,2-Dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)ethan]trizink-bis(triisopropylsilylarsandiid) **26**

0,33 g (0,55 mmol) Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)-ethan in 5 ml Toluol werden bei 0 °C mit 0,17 ml (0,76 mmol) Triisopropylsilylarsan versetzt. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch unter Rückfluss 2 Stunden. Nach Einengen der Reaktionslösung erhält man ein Gemisch von Verbindung **26** und dem metallfreien Liganden **27** in Form eines braunen Öls.

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 8,52 (d, 1H, Pyr1); n.b. (Pyr3); n.b. (Pyr2); n.b. (Pyr4); 4,14 (s, 1H, CH-CH); 1,38 (m, 21H, CH₃(ⁱPr) und CH(ⁱPr)); 0,74 (s, 9H, ^tBu); 0,68 (s, 3H, SiCH₃); -0,50 (s, 3H, SiCH₃); ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 168,47 (PyrC5_q); 146,60 (Pyr1); 139,18 (Pyr3); 122,83 (Pyr2); 120,63 (Pyr4); 67,63 (CH-CH); 28,34 (CCH₃); 21,17 (CCH₃); 20,57 (CH₃(ⁱPr)); 16,06 (SiCH₃); 18,14 (CH(ⁱPr)); -2,50 (SiCH₃); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 10,19;

3.4.3 (1S,2S) und (1R,2R)-N,N'-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyldimethylsilylamino)ethan **27**

0,80 g (1,33 mmol) Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)-ethan in 10 ml Toluol werden mit 0,34 g (5,72 mmol) Acetamid versetzt. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch 10 Stunden lang bei RT rühren. Der entstandene Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und nochmals mit Pentan extrahiert. Bei 5 °C kristallisiert N,N'-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyldimethylsilylamino)ethan **27** aus der stark eingeeengten Toluol-lösung in Form farbloser Nadeln.

Ausbeute: 0,55g (1,24 mmol, 93 %)

Schmelzpunkt: 66 °C

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 8,48 (m, 1H, Pyr1); 7,36 (m, 1H, Pyr4); 7,11 (m, 1H, Pyr3); 6,64 (m, 1H, Pyr2); 4,72 (d, ³J(HH) = 10,5 Hz, 1H, CH); 2,41 (d, ³J(HH) = 10,5 Hz, 1H, NH); 0,85 (s, 9H, ^tBu); -0,22 (s, 3H, SiCH₃); -0,30 (s, 3H, SiCH₃); ³J(H¹H²) = 4,8 Hz; ³J(H²H³) = 7,8 Hz; ³J(H³H⁴) = 8,0 Hz; ⁴J(H¹H³) = 1,6 Hz; ⁴J(H²H⁴) = 0,8 Hz; ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 164,87 (PyrC5_q); 148,29 (Pyr1); 135,36 (Pyr3); 121,95 (Pyr2); 121,20 (Pyr4); 63,56 (CH); 26,29 (CCH₃); 18,26 (CCH₃); -4,93 (SiCH₃); -5,48 (SiCH₃); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 8,48;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3377 s, 3362 s, 1616 sh, 1589 vs, 1568 s, 1471 vs, 1465 sh, 1436 vs, 1414 vs, 1399 vs, 1359 s, 1315 m, 1291 w, 1257 vs, 1209 w, 1197 m, 1147 s, 1139 vs, 1115 vs, 1089 vs, 1048 vs, 1022 s, 1008 s, 995 m, 939 m, 919 s, 908 vs, 884 s, 830 vs, 807 vs, 779 sh, 762 s, 746 vs, 729 sh, 677 m, 660 s, 637 s, 623 m, 601 s, 564 w, 534 vw, 494 sh, 478 w, 455 w, 417 sh, 402 m, 361 w, 326 w, 296 vw, 279 vw;

MS-Daten (EI):

222 (44%), 221 (M⁺/2, 100%), 164 (11%), 163 (221-C₄H₁₀, 18%), 73 (SiMe₂^tBu-C₃H₆, 35%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₂₄H₄₂N₄Si₂ in Klammern; 442,796 g mol⁻¹):

C: 64,46 (65,10), H: 9,87 (9,56), N: 12,38 (12,66);

3.4.4 (1*S*,2*S*) und (1*R*,2*R*)-*N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl-dimethylsilyl-amino)ethan · H₂O **28**

(1*S*,2*S*) und (1*R*,2*R*)-*N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl-dimethylsilyl-amino)ethan werden aus einem Aceton / Wasser – Gemisch umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln des Wasseradduktes von *N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl-dimethylsilyl-amino)ethan **28**.

Ausbeute: keine Ausbeute bestimmt (zu geringe Mengen)

Schmelzpunkt: 90 °C

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 8,47 (m, 1H, Pyr1); 7,37 (m, 1H, Pyr4); 7,12 (m, 1H, Pyr3); 6,40 (m, 1H, Pyr2); 4,72 (d, ³J(HH) = 10,6 Hz, 1H, CH); 2,40 (d, ³J(HH) = 10,6 Hz, 1H, NH); 0,85 (s, 9H, ^tBu); -0,22 (s, 3H, SiCH₃); -0,31 (s, 3H, SiCH₃); ³J(H¹H²) = 4,8 Hz; ³J(H²H³) = 7,2 Hz; ³J(H³H⁴) = 7,3 Hz; ⁴J(H¹H³) = 1,7 Hz; ⁴J(H²H⁴) = 1,2 Hz; ⁵J(H¹H⁴) = 0,8 Hz; ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 164,87 (PyrC5_q); 148,29 (Pyr1); 135,36 (Pyr3); 121,96 (Pyr2); 121,20 (Pyr4); 63,56 (CH); 26,30 (CCH₃); 18,27 (CCH₃); -4,92 (SiCH₃); -5,47 (SiCH₃); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 9,37;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3407 s, 3370 vs, 3319 vs, 3238 vs, 2359 vw, 2294 vw, 1737 w, 1689 vs, 1629 vw, 1594 vs, 1567 vs, 1545 m, 1472 vs, 1461 sh, 1436 vs, 1389 s, 1359 s, 1337 sh, 1327 m, 1276 sh, 1256 vs, 1245 vs, 1213 m, 1185 w, 1138 sh, 1130 vs, 1087 vs, 1049 s, 1003 vs, 992 sh, 937 s, 919 vs, 884 s, 828 vs, 821 vs, 807 vs, 792 vs, 777 vs, 763 vs, 750 vs, 735 m, 684 sh, 672 vs, 661 s, 627 s, 605 vs, 564 w, 501 vw, 478 m, 462 m, 403 m, 366 s, 335 vw, 320 vw, 293 w;

3.4.5 (1*S*,2*R*)-, (1*S*,2*S*) und (1*R*,2*R*)-*N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl-dimethylsilyl-amino)ethan **29**

(1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-*N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl-dimethylsilyl-amino)ethan werden in Pentan bei 15 °C 4 Stunden belichtet (Hg-Lampe). Man erhält ein Gemisch aus 38 % *N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl-dimethylsilyl-amino)ethan [(*R,R*)- und (*S,S*)-Form], 41 % (1*S*,2*R*)-*N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(tert-butyl-dimethylsilyl-amino)ethan (meso-Form) und 21 % 2-Pyridylmethyl-tert-butyl-dimethylsilylamin **29**.

Ausbeute: 41 % (NMR-spektroskopisch)

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 8,45 (m, 1H, Pyr1); 6,95 (m, 1H, Pyr3); 6,81 (m, 1H, Pyr4); 6,56 (m, 1H, Pyr2); 4,46 (m, J_A = 6,8 Hz, ⁵J(NH-NH) = 0 Hz, ³J(CH-NH) = 11,5 Hz, ⁴J'(CH-NH) = 0,3 Hz, 1H, CH); 2,30 (m, Kopplungen s.o., 1H, NH); 0,89 (s, 9H, ^tBu); -0,04 (s, 3H, SiCH₃); -0,08 (s, 3H, SiCH₃); ³J(H¹H²) = 4,8 Hz; ³J(H²H³) = 7,2 Hz; ³J(H³H⁴) = 7,8 Hz; ⁴J(H¹H³) = 2,0 Hz; ⁴J(H²H⁴) = 1,2 Hz; ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 164,94 (PyrC5_q); 148,79 (Pyr1); 134,86 (Pyr3); 122,60 (Pyr2); 121,05 (Pyr4); 64,31 (CH); 26,32 (CCH₃); 18,14 (CCH₃); -4,67 (SiCH₃); -4,91 (SiCH₃); ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 9,28;

3.4.6 Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(phenylamido)ethan 30

0,72 g (1,20 mmol) Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)-ethan in 7 ml Toluol werden mit 0,22 ml (2,40 mmol) Anilin versetzt. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch unter Rückfluss 2 Stunden lang. Der entstandene Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt, mit Toluol gewaschen und in Tetrahydrofuran aufgenommen. Bei 5 °C kristallisiert Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(phenylamido)ethan **30** in Form farbloser, extrem dünner Nadeln aus.

Ausbeute: 0,56 g (1,06 mmol, 88 %)

Schmelzpunkt: 106 °C

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 8,31 (d, 1H, Pyr1); 7,98 (m, 1H, Pyr3); 7,88 (d, 1H, Pyr4); 7,37 (m, 1H, Pyr2); 6,83 (t, 2H, *m*-Ph); 6,73 (d, 2H, *o*-Ph); 6,37 (t, 1H, *p*-Ph); 4,38 (s, 1H, CH); -0,42 (s, 3H, ZnCH₃); ³J(H¹H²) = 5,1 Hz; ³J(H²H³) = 7,6 Hz; ³J(H³H⁴) = 7,6 Hz; ⁴J(H¹H³) = 1,6 Hz; ⁴J(H²H⁴) = 1,1 Hz; Phenyl: ³J(H¹H²) = 7,3 Hz; ³J(H²H³) = 7,3 Hz; ¹³C{¹H}-NMR ([D₈]THF): δ = 165,50 (s, PyrC5_q); 154,42 (m, N = ¹J(¹³C¹⁵N) + ⁴J(¹³C¹⁵N')) = 7,7 Hz, *Cq*-Ph); 147,58 (s, Pyr1); 139,49 (s, Pyr3); 128,12 (m, N = ⁴J(¹³C¹⁵N) + ⁵J(¹³C¹⁵N')) = 1,7 Hz, *m*-Ph); 123,53 (s, Pyr2); 122,89 (s, Pyr4); 117,00 (m, N = ³J(¹³C¹⁵N) + ⁴J(¹³C¹⁵N')) = 3,5 Hz, ²J(¹³C, ¹⁵N) = 3,8 Hz; ⁴J(¹³C, ¹⁵N) = -0,3 Hz; *o*-Ph); 116,02 (*p*-Ph); 65,68 (m, CH); -17,93 (t, ²J(¹³C¹⁵N) = 2,3 Hz, ZnMe); ¹⁵N-NMR ([D₈]THF): δ = -414,91 (s, ¹⁵N-ZnMe); ³J(¹⁵N¹⁵N) = 8,2 Hz;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]): nicht markierte Verbindung
3385 vw, 3319 vw, 3275 vw, 1603 vs, 1591 vs, 1568 s, 1484 vs, 1441 s, 1385 vw,
1359 vw, 1329 w, 1297 s, 1281 m, 1257 vs, 1181 w, 1159 w, 1109 vw, 1081 w, 1043 w,
1026 w, 992 m, 965 vw, 953 vw, 911 m, 896 w, 872 w, 846 w, 782 m, 772 vw, 758 s,
735 sh, 694 s, 666 m, 648 w, 617 sh, 568 vw, 535 w, 529 sh, 508 vw, 489 vw, 470 vw,
409 w, 399 w;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]): markierte Verbindung (^{15}N)
1590 vs, 1571 s, 1482 vs, 1472 vs, 1441 s, 1379 w, 1351 w, 1328 w, 1293 s, 1280 m,
1265 sh, 1247 vs, 1180 m, 1158 s, 1105 w, 1080 w, 1051 vw, 1037 m, 1027 s, 990 s,
962 vw, 949 vw, 902 s, 888 s, 873 m, 843 w, 781 s, 770 vw, 757 vs, 734 m, 694 vs, 662 s,
648 s, 614 sh, 563 w, 541 m, 526 m, 469 vw, 437 vw, 410 w, 392 m;

MS-Daten (EI): nicht markierte Verbindung
366 ($\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4$, 9%), 185 (36%), 184 ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$, 46%), 183 (366/2, 62%), 182 (183-H,
67%), 181 (183-2H, 52%), 167 (12%), 155 (25%), 154 (15%), 120 (10%), 107 (42%),
106 (183-Ph, 64%), 105 (25%), 104 (25%), 80 (95%), 79 (54%), 78 (C_5NH_4 , 50%),
77 (C_6H_5 , 100%), 65 (9%), 53 (24%), 52 (21%), 51 (48%), 50 (9%), 39 (10%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Zn}_2$ in Klammern; $525,268 \text{ g mol}^{-1}$): nicht
markierte Verbindung

C: 59,29 (59,45), H: 4,85 (4,99), N: 10,19 (10,67);

3.4.7 1,2-Dipyridyl-1,2-di(phenylamino)ethan **31**

0,30 g (0,57 mmol) Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(phenylamido)ethan in 15 ml Toluol
werden mit 0,14 g (2,39 mmol) Acetamid bei 0°C versetzt. Anschließend wird die Suspension
12 Stunden bei R.T. gerührt, der entstandene Niederschlag von der Lösung abgetrennt und mit
viel Toluol gewaschen. Aus der eingeeengten Lösung kristallisiert bei
 -18°C farbloses 1,2-Dipyridyl-1,2-di(phenylamino)ethan **31** in Form sehr dünner Nadeln aus.

Ausbeute: 0,10 g (0,27 mmol, 48%)

Schmelzpunkt: 182°C

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 8,34$ (m, 1H, Pyr1); 6,98 (m, 2H, *m*-Ph); 6,87 (m, 1H, Pyr4);
6,78 (m, 1H, Pyr3); 6,60 (m, 1H, *p*-Ph); 6,51 (m, 1H, Pyr2); 6,50 (m, 2H, *o*-Ph); 6,05 (m,

$^2J(^{15}\text{NH}) = 86,2 \text{ Hz}$, 1H, NH); 5,14 (m, 1H, CH-CH); $^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = 4,8 \text{ Hz}$; $^3J(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,5 \text{ Hz}$; $^3J(\text{H}^3\text{H}^4) = 6,8 \text{ Hz}$; $^4J(\text{H}^1\text{H}^3) = 1,9 \text{ Hz}$; $^4J(\text{H}^2\text{H}^4) = 1,2 \text{ Hz}$; $^5J(\text{H}^1\text{H}^4) = 1,0 \text{ Hz}$; Phenyl: $^3J(\text{H}^1\text{H}^2) = \text{n.b.}$; $^3J(\text{H}^2\text{H}^3) = 7,4 \text{ Hz}$; $^4J(\text{H}^1\text{H}^3) = 1,1 \text{ Hz}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = \text{n.b.}$ (s, PyrC5_q); n.b. (m, C_q-Ph); 148,40 (s, Pyr1); 135,79 (s, Pyr3); 129,12 (s, *m*-Ph); 121,98 (s, Pyr4); 121,79 (s, Pyr2); 117,55 (s, *p*-Ph); 113,59 (*o*-Ph); 67,41 (s, CH); ^{15}N -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = -314,34$ (d, $^2J(^{15}\text{NH}) = -314,34 \text{ Hz}$, ^{15}NH);

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3375 m, 3310 m, 1671 vw, 1602 vs, 1591 vs, 1569 m, 1500 vs, 1473 s, 1438 vs, 1428 vs, 1382 s, 1348 m, 1340 sh, 1314 vs, 1293 sh, 1277 s, 1265 s, 1248 w, 1211 vw, 1181 m, 1155 m, 1147 sh, 1125 m, 1098 m, 1087 w, 1081 sh, 1068 w, 1048 m, 1029 w, 994 m, 966 w, 898 vw, 885 vw, 869 m, 840 vw, 829 vw, 813 vw, 787 s, 768 w, 754 s, 746 vs, 723 m, 698 m, 689 s, 675 w, 662 vw, 619 w, 595 vw, 555 vw, 531 vw, 510 sh, 502 m, 465 vw, 430 vw, 409 vw;

MS-Daten (EI):

368 (M^+ , 4%), 186 (13%), 185 (100%), 184 ($\text{M}^+/2$, 97%), 183 (11%), 182 (12%), 107 (13%), 80 (21%), 77 (10%);

3.5 Reaktion von 2-Aminomethylpyridin mit Dimethylzink: Oxidative C-C-Kupplung und C-N-Aktivierung

3.5.1 2-(Amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid 32

Zu einer Lösung von 1,0 ml (10,0 mmol) 2-(Aminomethyl)pyridin in 5 ml Toluol tropft man bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 5,0 ml (10,0 mmol) einer 2,0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol. Die Lösung wird 10 Stunden bei R.T. gerührt, das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der violette Rückstand in Tetrahydrofuran umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle von 2-(Amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid **32**.

Ausbeute: 1,31 g (7,0 mmol, 70 %)

Schmelzpunkt: 141 $^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol, 75 °C): δ = 8,20 (br, 1H, Pyr1); 6,95 (m, 1H, Pyr3); 6,57 (m, 2H, Pyr4+Pyr2); 4,16 (s, 2H, CH₂); 0,15 (br, 1H, NH); -0,44 (s, 3H, ZnMe); ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol, 75 °C): δ = 164,94 (PyrC_q); 146,50 (Pyr1); 136,52 (Pyr3); 121,24 (Pyr2); 120,65 (Pyr4); 52,48 (CH₂); -16,87 (ZnMe);

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3282 w, 2264 vw, 2228 vw, 1649 vw, 1640 sh, 1598 vs, 1571 vs, 1513 vw, 1480 vs, 1434 vs, 1382 w, 1350 s, 1309 w, 1284 s, 1261 w, 1204 w, 1212 w, 1202 w, 1179 w, 1150 m, 1141 m, 1128 m, 1102 w, 1058 sh, 1030 vs, 1014 sh, 981 vw, 963 w, 943 w, 886 vw, 829 s, 813 s, 798 vs, 758 vs, 734 sh, 727 s, 654 s, 644 sh, 630 vs, 600 sh, 529 s, 522 sh, 502 s, 489 s, 472 m, 460 m, 410 m, 379 w, 338 s, 288 vw, 267 w;

MS-Daten (EI):

Lediglich Peaks vom Zerfall des Hydrolyseprodukts 2-(Aminomethyl)pyridin zu erkennen (zu empfindlich für MS);

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₇H₁₀N₂Zn in Klammern; 187,55 g mol⁻¹):

C: 44,44 (44,83), H: 5,28 (5,37), N: 14,85 (14,94);

3.5.2 (Z)-1-Amino-1,2-di(2-pyridyl)ethen 33

Zu einer Lösung von 1,0 ml (10,0 mmol) 2-(Aminomethyl)pyridin in 30 ml Toluol tropft man bei 0 °C 10,0 ml (20,0 mmol) einer 2,0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol. Die Lösung wird ½ Stunde bei R.T. gerührt, dann 2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe weiterer 7 ml einer 2,0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol wird erneut eine Stunde erhitzt (Abscheidung von elementarem Zink). Nachdem die Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt ist, werden 3,0 g Acetamid zugesetzt und 10 Stunden bei R.T. gerührt. Anschließend werden alle nicht löslichen Bestandteile von der Lösung abgetrennt und die Lösung stark eingeeengt. Bei R.T. kristallisiert (Z)-1-Amino-1,2-di(2-pyridyl)ethen **33** in Form langer, gelblicher Nadeln.

Ausbeute: < 5%

Schmelzpunkt: 109 °C

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 8,39 (m, 2H, Pyr1/Pyr1'); 8,15 (br, 2H, NH₂); 7,41 (m, 1H, Pyr4); 7,11 (m, 1H, Pyr3); 7,00 (m, 1H, Pyr3'); 6,89 (m, 1H, Pyr4'); 6,60 (m, 1H, Pyr2); 6,49 (m, 1H, Pyr2'); 5,94 (s, 1H, CH); ³J(H¹H²) = 4,8 Hz; ³J(H¹'H²') = 5,2 Hz; ³J(H²H³) = 7,6 Hz; ³J(H²'H³') = 7,6 Hz; ³J(H³H⁴) = 8,4 Hz; ³J(H³'H⁴') = 8,4 Hz; ⁴J(H¹H³) = 1,6 Hz; ⁴J(H¹'H³') = 1,6 Hz; ⁴J(H²H⁴) = 0,8 Hz; ⁴J(H²'H⁴') = 1,6 Hz; ⁵J(H¹H⁴) = n.b.; ⁵J(H¹'H⁴') = n.b.; ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 160,27 (Pyr5); 154,00 (Pyr5'); 148,46 (Pyr1); 147,93 (Pyr1'); 136,65 (Pyr3); 135,13 (Pyr3'); 128,35 (C_q); 122,55 (Pyr4); 122,36 (Pyr4'); 119,22 (Pyr2); 117,18 (Pyr2'); 93,86 (CH);

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3443 br, 1754 w, 1673 s, 1627 vs, 1591 vs, 1569 vs, 1537 s, 1472 sh, 1465 vs, 1438 s, 1427 s, 1393 s, 1372 s, 1362 sh, 1326 m, 1292 m, 1254 m, 1218 w, 1212 w, 1152 s, 1130 vw, 1095 w, 1044 m, 1019 w, 996 s, 964 vw, 910 vw, 889 vw, 877 w, 862 w, 848 w, 810 m, 785 vs, 754 s, 704 s, 680 m, 668 s, 639 m, 624 m, 614 m, 579 w, 552 w, 530 s, 463 sh, 445 sh, 421 s, 491 sh, 351 vw;

MS-Daten (EI):

198 (55%), 197 (M⁺, 100%), 196 (197-H, 62%), 93 (11%), 79 (13%), 78 (C₆H₅N, 10%);

MS-Daten (FAB⁺):

198 ([M+H]⁺); 197 (M⁺);

3.5.3 Bis[2-(amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid]-*N,N'*-(methylzink)-2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)-1,4-diazacyclohexan **34**

Eine Lösung von 2-(Amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid in THF wird 4 Wochen bei R.T. gerührt. Neben farblosem 2-(Amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid fallen rote Kristalle von Bis[2-(amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid]-*N,N'*-(methylzink)-2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)-1,4-diazacyclohexan **34** und elementares Zink an.

Ausbeute: < 1%

4. KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Bestimmung der Zellparameter und die Sammlung der Datensätze der Verbindungen **1**, **2**, **4**, **5**, **17b** und **21** wurden von den Herren PD Dr. A. Pfitzner und Dipl. Chem. T. Nilges am Institut für Anorganische Chemie II der Gesamthochschule Siegen auf einem Diffraktometer Stoe IPDS bei -100 °C durchgeführt. Die Verbindungen **17a**, **18a**, **25**, **27** und **29** wurden von den Herren Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Nöth, Dr. T. Habereeder, Dipl.-Chem. Stefan Schneiderbauer, Dipl.-Chem. M. Suter und Dipl.-Chem. M. Warchhold am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München an einem mit SMART-Area-Detektor ausgerüsteten Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens gemessen. Verbindungen **3**, **8**, **15**, **22**, **24**, **28**, **32**, **33** und **34** wurden von den Herren Dr. P. Mayer, Dr. H. Piotrowski und Dipl. Chem. M. Vogt ebenfalls am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München auf einem Stoe IPDS Diffraktometer mit Flächendetektion vermessen. Die Kristalle wurden zuvor mit perfluoriertem Öl ummantelt und auf eine Glaskapillare montiert. Die Messung erfolgte im kühlendem Stickstoff-Strom bei etwa -80 °C . Die Verbindungen **7**, **9**, **10**, **12**, **14** und **18b** wurden von Dr. K. Polborn am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München Nujol-ummantelt in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die Erstellung der Datensätze erfolgte bei Raumtemperatur auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Nonius CAD4. Alle Diffraktometer wurden mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Stahlung ($\lambda = 71,073\text{ pm}$) betrieben. Das Lösen der Strukturen gelang mit den Programmsystemen SHELXTL-PLUS^[157] und SIR-97,^[158] die Verfeinerung mit SHELXL-93 und SHELXL-97^[159] (an F^2 -Werten, alle Daten wurden berücksichtigt), wobei die Funktion $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$ minimalisiert wurde. Dabei wurden die Atomfaktoren der neutralen Atome nach Cromer und Mann^[160] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al.^[161] verwendet. Die Raumgruppe wurde der Literatur^[162] entnommen. Im Folgenden sind die Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen wiedergegeben. Dabei bedeutet: Linearer Absorptionskoeffizient: $\mu = \Sigma \sigma_1/V_z$; R-Werte ($I > 2\sigma(I)$): $R_1 = (\Sigma ||F_o| - |F_c||) / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$; Gütefaktor s an F^2 : $s = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$;

Die Molekülbilder wurden mit dem Zeichenprogrammen XP,^[157] Resview^[163] und Diamond^[164] erstellt. Wenn nicht weiter angegeben, können Einzelheiten zu den Strukturuntersuchungen wie Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter der Atome beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der genannten Hinterlegungsnummer (CCDC-) angefordert werden.^[165]

Zu Kapitel 2.1: Verbindungen 1, 2, 3, 4 und 5

Tabelle 19. Kristallographische Daten der Verbindungen 1, 2 und 4.

Verbindung	1	2	4
Summenformel	C ₂₀ H ₅₀ N ₂ Si ₂ Zn ₂	C ₂₂ H ₅₄ N ₂ Si ₂ Zn ₂	C ₃₆ H ₆₃ N ₃ OZn ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	505,54	533,59	684,63
Messtemperatur [K]	173	173	173
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /n (No. 14)
a [pm]	1544,0(3)	1654,21(8)	1614,0(1)
b [pm]	1120,0(2)	1132,73(7)	1280,29(6)
c [pm]	1663,0(3)	1660,44(9)	1678,8(1)
β [°]	107,50(3)	111,78(3)	93,346(8)
Zellvolumen [nm ³]	2,7427(9)	2,8893(3)	3,4631(4)
Z	4	4	4
d _{ber} [g cm ⁻³]	1,224	1,227	1,313
λ [pm]	71,069	71,069	71,069
μ [mm ⁻¹]	18,44	17,54	14,17
Messbereich [°]	5,6 < 2θ < 56,3	4,4 < 2θ < 51,7	4,6 < 2θ < 56,1
Gemessene Reflexe	47253	17722	31770
Sym.-unabh. Refl. N _o	6263	5343	8300
R _{int}	0,0792	0,1046	0,0453
Zahl der Parameter N _p	267	261	632
N _o /N _p	23,5	20,5	13,1
R-Werte (alle Daten)			
WR ₂ an F ²	0,1381	0,1475	0,0707
R ₁	0,0568	0,0616	0,0383
R-Werte (I > 2σ(I)), Daten			
R ₁	0,0499	0,0506	0,0277
Gütefaktor s an F ²	1,030	1,056	0,986
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	1154/-1509	993/-924	410/-415
CCDC-Nummer	146588	146589	146590

Tabelle 20. Kristallographische Daten der Verbindungen **3** und **5**.

Verbindung	3	5
Summenformel	C ₂₄ H ₆₀ MgN ₄ Si ₂	C ₇₄ H ₈₈ Cl ₂ N ₄ P ₄ Si ₄ Zn ₃
Molmasse [g mol ⁻¹]	485,25	1536,73
Messtemperatur [K]	200	293
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c (No.15)	P1 (No. 1)
a [pm]	2269,59(15)	1202,95(13)
b [pm]	1029,58(5)	1229,91(13)
c [pm]	1593,20(12)	1466,01(14)
α [°]	90	71,271(12)
β [°]	120,826(8)	70,905(12)
γ [°]	90	88,326(13)
Zellvolumen [nm ³]	3,1969(4)	1,9341(3)
Z	4	1
d _{ber} [g cm ⁻³]	1,008	1,319
λ [pm]	71,073	71,073
μ [mm ⁻¹]	0,147	1,179
F(000)	1088	800
Messbereich [°]	4,18 < 2θ < 51,88	5,24 < 2θ < 55,68
Gemessene Reflexe	11057	33379
Sym.-unabh. Refl. N _o	2980	16950
R _{int}	0,0493	0,0443
Absorptionskorrektur	numerisch	SADABS
T _{min} /T _{max}	0,9768/0,9598	-/-
Zahl der Parameter N _p	153	820
N _o /N _p	19,5	20,7
R-Werte (alle Daten)		
wR ₂ an F ²	0,1282	0,0931
R ₁	0,0638	0,0417
Flack-Parameter ^[166]	-	-0,007(6)
R-Werte (I > 2σ(I)), Daten	2259	15369
wR ₂ an F ²	0,1207	0,0894
R ₁	0,0461	0,0369
Gütefaktor s an F ²	1,020	1,008
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	0,268/-0,348	694/-961

Tabelle 21. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **3**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

3	x	y	z	U(eq)
Mg	5000	1877,2(8)	7500	27,1(2)
N(1)	4083,7(9)	1142,2(17)	6648,6(13)	37,5(4)
Si(1)	3586,4(3)	-76,0(5)	6655,4(4)	34,1(1)
C(1)	2835,7(12)	579(2)	6750,9(18)	52,8(6)
C(11)	2540,0(14)	1827(3)	6185(2)	67,4(7)
C(21)	2254,5(15)	-383(3)	6502(3)	88,3(11)
C(2)	3253,0(12)	-1166(2)	5539,0(15)	50,3(6)
C(12)	2807,7(17)	-428(3)	4580,9(17)	78,3(9)
C(22)	3843,7(17)	-1836(3)	5512(2)	76,4(9)
C(3)	4134,0(11)	-1122(2)	7766,4(14)	43,0(5)
C(13)	4390,8(16)	-397(3)	8726,6(16)	66,4(8)
C(23)	3802,9(16)	-2408(3)	7788(2)	69,6(8)
N(2A)	4938,2(9)	3514,4(16)	8376,6(12)	43,0(4)
C(2A)	4887(3)	4661(3)	7812(3)	117,5(16)
C(12A)	5540,2(17)	3613(4)	9350(2)	101,4(14)
C(22A)	4338,2(18)	3445(4)	8467(3)	106,5(15)

Tabelle 22. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **5**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

5	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	4881,9(3)	-691,0(3)	2799,9(2)	21,4(1)
Zn(2)	7620,1(3)	-441,0(3)	-189,8(3)	24,9(1)
Zn(3)	4709,5(3)	807,5(3)	5155,1(2)	22,2(1)
Cl(2)	9498,3(7)	-703,9(10)	-705,7(9)	52,2(3)
Cl(3)	5133,0(7)	2527,5(7)	5183,0(7)	33,7(1)
C(1)	5244(3)	-360(3)	1365(2)	24,1(6)
P(11)	5757,2(6)	990,5(7)	494,5(5)	22,1(1)
N(11)	7144(2)	1094(2)	-215,2(19)	24,1(5)
Si(11)	8152,6(8)	2291,4(8)	-942,5(8)	33,7(2)
C(111)	7460(4)	3684(3)	-969(4)	53,1(12)
C(112)	8815(4)	2262(4)	-2275(3)	48,1(11)
C(113)	9380(4)	2231(5)	-406(5)	65,2(14)
C(11A)	4860(3)	1486(3)	-324(2)	29,7(7)
C(11B)	3636(3)	1423(3)	102(3)	39,4(9)
C(11C)	2939(4)	1801(4)	-502(4)	50,9(11)
C(11D)	3445(4)	2222(3)	-1542(4)	49,1(11)
C(11E)	4646(4)	2244(4)	-1991(3)	46,4(10)
C(11F)	5366(3)	1882(3)	-1387(3)	31,3(7)
C(11G)	5567(3)	1948(3)	1234(2)	30,6(7)
C(11H)	6370(5)	1927(3)	1725(3)	47,6(10)
C(11I)	6217(6)	2566(4)	2388(4)	71,0(16)

C(11J)	5309(6)	3244(4)	2523(3)	69,0(18)
C(11K)	4513(5)	3307(4)	2014(4)	60,9(15)
C(11L)	4640(4)	2669(3)	1364(3)	42,3(9)
P(12)	5193,6(6)	-1511,8(6)	953,7(5)	19,7(1)
N(12)	6459(2)	-1712(2)	191,7(19)	23,3(5)
Si(12)	6902,1(8)	-2937,2(8)	-145,8(7)	28,3(1)
C(121)	5612(4)	-3994(3)	224(3)	40,2(9)
C(122)	7953(4)	-3685(4)	495(3)	48,3(10)
C(123)	7659(4)	-2470(4)	-1562(3)	42,3(9)
C(12A)	4078(3)	-1404(3)	339(2)	25,4(6)
C(12B)	4381(3)	-1395(3)	-661(2)	30,8(7)
C(12C)	3520(3)	-1269(4)	-1126(3)	44,5(10)
C(12D)	2367(3)	-1155(4)	-605(3)	45,7(10)
C(12E)	2065(3)	-1146(4)	383(3)	42,2(9)
C(12F)	2906(3)	-1245(3)	853(3)	35,4(8)
C(12G)	4704(3)	-2781(3)	2102(2)	24,4(6)
C(12H)	5550(3)	-3190(3)	2579(2)	26,9(6)
C(12I)	5255(3)	-4157(3)	3459(3)	33,2(7)
C(12J)	4144(3)	-4724(3)	3868(3)	36,7(8)
C(12K)	3303(3)	-4336(3)	3399(3)	42,8(9)
C(12L)	3587(3)	-3383(3)	2524(3)	35,8(8)
C(2)	4493(2)	-1053(3)	4243(2)	22,1(6)
P(21)	5575,1(6)	-1332,5(7)	4802,6(5)	20,2(1)
N(21)	5934(2)	-280(2)	5119,2(19)	21,9(5)
Si(21)	7213,9(7)	-7,1(8)	5355,6(7)	25,8(1)
C(211)	8083(3)	-1302(3)	5545(3)	34,3(8)
C(212)	6797(3)	406(3)	6538(3)	34,4(7)
C(213)	8165(3)	1210(4)	4251(3)	40,5(9)
C(21A)	6854(2)	-1654(3)	3870(2)	22,5(6)
C(21B)	7402(3)	-747(3)	2963(2)	30,7(7)
C(21C)	8318(3)	-938(4)	2166(3)	35,4(8)
C(21D)	8716(3)	-2032(4)	2289(3)	39,9(9)
C(21E)	8222(3)	-2914(4)	3199(3)	39,3(9)
C(21F)	7300(3)	-2735(3)	3994(3)	30,6(7)
C(21G)	5161(3)	-2637(3)	5920(2)	24,3(6)
C(21H)	4793(3)	-3656(3)	5855(3)	32,1(7)
C(21I)	4485(4)	-4655(3)	6701(3)	41,8(9)
C(21J)	4524(4)	-4632(3)	7629(3)	48,3(10)
C(21K)	4868(4)	-3621(4)	7710(3)	44,3(10)
C(21L)	5188(3)	-2621(3)	6865(2)	33,3(8)
P(22)	3111,4(6)	-785,9(7)	4919,0(5)	21,1(1)
N(22)	3113(2)	296(2)	5326,5(19)	23,1(5)
Si(22)	1943,3(7)	1097,1(8)	5759,4(7)	26,9(1)
C(221)	2038(3)	1288(4)	6946(3)	41,8(9)
C(222)	456(3)	411(4)	6009(3)	40,1(9)
C(223)	2107(3)	2560(3)	4792(3)	43,3(9)
C(22A)	2250(2)	-468(3)	4050(2)	29,2(7)
C(22B)	2421(3)	654(4)	3370(3)	36,0(8)
C(22C)	1781(3)	989(4)	2697(3)	44,6(10)

C(22D)	977(3)	210(5)	2699(3)	51,8(12)
C(22E)	821(3)	-896(5)	3348(3)	49,0(11)
C(22F)	1447(3)	-1252(4)	4046(3)	39,5(9)
C(22G)	2326(3)	-2051(3)	6000(3)	30,6(7)
C(22H)	2210(3)	-3104(3)	5858(3)	42,1(9)
C(22I)	1588(4)	-4065(4)	6656(4)	58,6(13)
C(22J)	1097(5)	-3981(4)	7625(4)	67,5(15)
C(22K)	1225(4)	-2950(5)	7791(3)	64,7(15)
C(22L)	1844(3)	-1988(4)	6980(3)	41,8(9)
C(101)	7782(5)	-4833(6)	6201(4)	83(2)
C(102)	8922(6)	-4415(6)	5870(5)	85(2)
C(103)	9772(5)	-4762(7)	5150(6)	91(2)
C(104)	9446(9)	-5556(10)	4799(7)	127(4)
C(105)	8243(8)	-5988(6)	5146(7)	105(3)
C(106)	7455(6)	-5606(6)	5836(6)	91(2)
C(201)	1333(17)	4112(12)	514(12)	171(6)
C(202)	310(12)	3955(11)	1366(12)	149(5)
C(203)	195(13)	4410(02)	1980(14)	237(10)
C(204)	957(13)	5312(13)	1785(11)	172(5)
C(205)	1946(10)	5604(8)	939(8)	124(3)
C(206)	2101(11)	5041(14)	350(10)	183(6)

Zu Kapitel 2.2: Verbindungen 7, 8, 9, 10, 12 und 14

Tabelle 23. Kristallographische Daten der Verbindungen 7, 8 und 9.

Verbindung	7	8	9
Summenformel	$C_{12}H_{16}Br_2N_4Zn$	$C_{12}H_{16}I_2N_4Zn$	$C_6H_8Br_2N_2Zn$
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	441,48	535,46	333,34
Messtemperatur [K]	293	200	293
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)	P2 ₁ /n (Nr. 14)
a [pm]	865,5(2)	912,2 (10)	889,2(4)
b [pm]	1108,9(2)	1139,8 (2)	895,7(2)
c [pm]	1607,3(4)	1638,7 (2)	1239,6(3)
β [°]	101,76(2)	101,52 (7)	98,83(4)
Zellvolumen [nm^3]	1,5101(6)	1,6695 (4)	0,9756(5)
Z	4	4	4
d_{ber} [$g\ cm^{-3}$]	1,942	2,13	2,269
λ [pm]	71,073	71,073	71,073
μ [mm^{-1}]	6,91	5,162	10,649

F(000)	864	1008	632
Messbereich [°]	5,1 < 2θ < 48,0	5,1 < 2θ < 54,9	5,2 < 2θ < 48,1
Gemessene Reflexe	1258	14583	3280
Sym.-unabh. Refl. N _o	1172	1920	1532
R _{int}	0,0144	0,077	0,025
Absorptionskorrektur	empirisch	numerisch	empirisch
T _{min} /T _{max}	0,608/1,000	0,7108/0,4734	0,578/1,000
Zahl der Parameter N _p	89	88	100
N _o /N _p	13,2	21,8	15,3
R-Werte (alle Daten)			
wR ₂ an F ²	0,0841	0,1149	0,0726
R ₁	0,0307	0,0453	0,0416
R-Werte (I > 2σ(I)), Daten	1031	1920	1250
wR ₂ an F ²	0,0753	0,0771	0,0656
R ₁	0,0261	0,0315	0,0296
Gütefaktor s an F ²	1,065	1,201	1,105
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	417/-370	1041/-1991	597/-331
CCDC-Nummer	136293	-	136294

Tabelle 24. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **8**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

8	x	y	z	U(eq)
I(1)	0	3498,3(3)	7500	26,5(1)
I(2)	0	9566,2(4)	7500	31,4(1)
Zn(1)	0	5785,3(6)	7500	23,4(2)
N(1)	-983(4)	6033(3)	6192(2)	26,4(8)
C(1)	-2330(5)	5639(5)	5800(3)	32,9(10)
C(2)	-2803(6)	5702(5)	4949(3)	37,3(11)
C(3)	-1827(6)	6172(5)	4481(3)	38,2(11)
C(4)	-434(6)	6566(4)	4881(3)	33,0(11)
C(5)	-43(5)	6488(3)	5743(3)	26,3(10)
C(6)	1450(5)	6915(5)	6201(3)	37,2(11)
N(2)	1742(4)	6634(3)	7094(2)	31,2(9)

Tabelle 25. Kristallographische Daten der Verbindungen **10**, **12** und **14**.

Verbindung	10	12	14
Summenformel	C ₉ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ Zn	C ₉ H ₁₂ I ₂ N ₂ Zn	C ₁₀ H ₂₇ BrN ₂ SiZn
Molmasse [g mol ⁻¹]	284,48	467,38	304,25
Messtemperatur [K]	293	293	293
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe [23]	P2 ₁ /m (Nr. 11)	C2/c (Nr. 15)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
a [pm]	860,2(3)	1400,8(2)	1516,9(2)
b [pm]	784,0(3)	755,8(1)	817,3(2)
c [pm]	909,2(4)	2620,7(3)	1512,3(4)
β [°]	101,22(2)	97,83(1)	115,84(2)
Zellvolumen [nm ³]	0,6015(4)	2,7488(7)	1,6874(6)
Z	2	8	4
d _{ber} [g cm ⁻³]	1,571	2,259	1,198
λ [pm]	71,073	71,073	71,073
μ [mm ⁻¹]	2,449	6,249	1,664
F(000)	288	1728	648
Messbereich [°]	5,9 < 2θ < 50,3	5,9 < 2θ < 48,0	2,7 < 2θ < 24,0
Gemessene Reflexe	1867	2242	2759
Sym.-unabh. Refl. N _o	1010	2143	2641
R _{int}	0,0385	0,0308	0,0174
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch	semi-empirisch (Ψ-Scan)
T _{min} /T _{max}	0,723/0,999	0,486/0,998	1,0000/0,9058
Zahl der Parameter N _p	108	130	169
N _o /N _p	10	16,4	15,6
R-Werte (alle Daten)			
wR ₂ an F ²	0,0841	0,1104	0,1043
R ₁	0,0384	0,0454	0,0594
R-Werte (I > 2σ(I)), Daten			
wR ₂ an F ²	0,077	0,1055	0,0939
R ₁	0,0304	0,039	0,0398
Gütefaktor s an F ²	1,069	1,161	1,116
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	432/-694	1068/-858	0,497/-0,292
CCDC-Nummer	136295	136296	-

Tabelle 26. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **14**. $U_{(eq)}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

14	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	1923(1)	4478(1)	9780(1)	52(1)
Cl(1)	1175(1)	6614(2)	8788(1)	92(1)
Si(1)	3601(1)	6444(2)	11578(1)	74(1)
N(1)	780(2)	2658(4)	9417(3)	66(1)
N(2)	2389(3)	2964(5)	8892(3)	72(1)
C(1)	1043(4)	1354(6)	8925(4)	91(2)
C(2)	1521(5)	1932(8)	8346(5)	117(2)
C(3)	-200(4)	3260(7)	8791(5)	112(2)
C(4)	793(5)	2030(7)	10344(5)	118(2)
C(5)	2615(5)	3903(9)	8189(5)	123(2)
C(6)	3254(5)	2038(9)	9496(5)	126(2)
C(7)	2803(3)	4654(5)	11205(3)	64(1)
C(8)	2857(10)	8359(10)	11203(21)	80(5)
C(9)	4356(20)	6528(25)	12945(7)	148(9)
C(10)	4461(20)	6425(27)	10992(24)	164(11)
C(8A)	2874(11)	8312(12)	11544(25)	68(5)
C(9A)	4608(19)	6232(25)	12843(14)	191(18)
C(10A)	4165(25)	6785(31)	10708(21)	149(11)

Zu Kapitel 2.3: Verbindungen **17a**, **17b**, **18a**, **18b**, **21**, **22** und **24**

Tabelle 27. Kristallographische Daten der Verbindungen **17a**, **17b**, **18a** und **18b**.

Verbindung	17a	17b	18a	18b
Summenformel	$C_{13}H_{24}N_2SiZn$	$C_{16}H_{30}N_2SiZn$	$C_{13}H_{23}N_2SiZn$	$C_{32}H_{58}N_4Si_2Zn_2$
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	301,80	343,88	300,79	685,74
Messtemperatur [K]	193(2)	173(2)	193(2)	293(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (No. 2)	C2/c (No. 15)	$I4_1cd$ (No. 110)	C2/c (No. 15)
a [pm]	858,3(2)	1619,3(2)	1873,6(1)	2179,2(5)
b [pm]	986,1(2)	1549,2(1)	1873,6(1)	945,2(1)
c [pm]	1060,7(2)	1523,5(2)	1781,6(1)	1855,7(2)
α [°]	72,413(3)	90	90	90
β [°]	83,311(4)	110,38(1)	90	104,40(1)
γ [°]	68,207(3)	90	90	90
Zellvolumen [nm^3]	0,7946(2)	3,5828(7)	6,2542(6)	3,702(1)

Z	2	8	16	4
d_{ber} [g cm ⁻³]	1,261	1,275	1,278	1,230
λ [pm]	71,073	71,073	71,073	71,073
μ [mm ⁻¹]	1,604	1,432	1,630	1,385
F(000)	320	1472	2544	1464
Messbereich [°]	4,0 < 2 θ < 58,5	5,9 < 2 θ < 50,0	4,3 < 2 θ < 58,6	4,5 < 2 θ < 48,5
Gemessene Reflexe	4588	12279	17200	5740
Sym.-unabh, Refl, N _o	2431	3130	3277	2679
R _{int}	0,0223	0,1071	0,0356	0,033
Absorptionskorrektur	semiempirisch	keine	semiempirisch	semiempirisch
T _{min} /T _{max}	0,7397/0,5662	-/-	0,7363/0,6405	1,000/0,806
Zahl der Parameter N _p	160	301	160	188
N _o /N _p	15,2	10,4	20,5	14,2
Restraints	0	0	1	0
R-Werte (alle Daten)				
WR ₂ an F ²	0,2061	0,0813	0,0593	0,1287
R ₁	0,0706	0,0367	0,0307	0,0593
Flack-Parameter	-	-	0,007(9)	-
R-Werte (I > 2 σ (I)), Daten				
R ₁	0,0652	0,0315	0,0247	0,0457
Gütefaktor s an F ²	1,126	1,057	1,025	1,070
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	1303/-708	765/-492	301/-277	628/-683
CCDC-Nummer	147824	138790	147825	138791

Tabelle 28. Kristallographische Daten der Verbindungen **21**, **22** und **24**.

Verbindung	21	22	24
Summenformel	C ₇₈ H ₁₅₀ N ₈ Si ₁₂ Zn ₄	C ₇₈ H ₁₃₂ Li ₆ N ₆ Si ₆	C ₂₈ H ₅₀ N ₂ Si ₂ Zn ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	1798,62	1364,08	601,62
Messtemperatur [K]	293(2)	200(2)	200(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c (No. 15)	P2 ₁ /c (No. 14)	P $\bar{1}$ (No. 2)
a [pm]	3254,9(3)	1764,39(2)	848,320(10)
b [pm]	1230,42(9)	2055,99(2)	936,430(10)
c [pm]	2173,7(2)	2482,49(3)	1146,70(2)

α [°]	90	90	95,3367(7)
β [°]	146,212(6)	90,7731(5)	107,8171(8)
γ [°]	90	90	111,2996(1)
Zellvolumen [nm ³]	4,8413(7)	0,7946(2)	0,786309(19)
Z	2	4	1
d_{ber} [g cm ⁻³]	1,234	1,006	1,271
λ [pm]	71,073	71,073	71,073
μ [mm ⁻¹]	1,169	0,132	1,619
F(000)	1924	2976	320
Messbereich [°]	2,6 < 2 θ < 25,9	2,3 < 2 θ < 42,0	3,5 < 2 θ < 54,9
Gemessene Reflexe	60373	64025	12461
Sym.-unabh, Refl, N _o	4403	9671	3541
R _{int}	0,0267	0,1245	0,0458
Absorptionskorrektur	keine	numerisch	numerisch
T _{min} /T _{max}	-/-	0,9807/0,9705	0,6586/0,5412
Zahl der Parameter N _p	263	895	254
N _o /N _p	16,7	10,8	11,9
Restraints	0	0	0
R-Werte (alle Daten)			
wR ₂ an F ²	0,0898	0,1977	0,1030
R ₁	0,0361	0,1045	0,0497
R-Werte (I > 2 σ (I)), Daten			
R ₁	0,0336	0,0543	0,0314
wR ₂	0,0877	0,1451	0,0763
Gütefaktor s an F ²	1,056	1,044	1,197
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	491/-457	549/-442	537/-1318
CCDC-Nummer	-	-	-

Tabelle 29. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für **21**. U_(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

21	x	y	z	U(eq)
Zn1	0,045743(13)	0,669951(18)	0,363882(18)	0,02729(10)
C	0,10603(13)	0,75628(17)	0,50340(16)	0,0330(5)
Si1	0,07792(5)	0,90045(5)	0,45724(6)	0,0580(3)
C11	0,1354(3)	1,0044(2)	0,5705(3)	0,109(2)
H11A	0,1347	0,9894	0,6129	0,131

H11B	0,1155	10,756	0,5384	0,131
H11C	0,1854	10,014	0,6178	0,131
C12	0,0856(2)	0,9433(3)	0,3840(2)	0,0842(14)
H12A	0,0573	0,8946	0,3236	0,101
H12B	0,1364	0,9413	0,4348	0,101
H12C	0,0669	10,159	0,3561	0,101
C13	-0,0199(2)	0,9277(2)	0,3599(3)	0,0730(11)
H13A	-0,0262	0,9069	0,3944	0,088
H13B	-0,0531	0,8864	0,2933	0,088
H13C	-0,0305	10,038	0,3423	0,088
Si2	0,07710(4)	0,70752(5)	0,54537(5)	0,03580(16)
C21	-0,02326(17)	0,6705(3)	0,4257(3)	0,0543(7)
H21A	-0,0349	0,6179	0,3800	0,065
H21B	-0,0529	0,7343	0,3830	0,065
H21C	-0,0333	0,6402	0,4530	0,065
C22	0,0926(2)	0,8096(2)	0,6277(3)	0,0588(8)
H22A	0,0684	0,8765	0,5871	0,071
H22B	0,1446	0,8223	0,6972	0,071
H22C	0,0727	0,7821	0,6408	0,071
C23	0,12688(17)	0,5819(2)	0,6340(2)	0,0495(7)
H23A	0,1213	0,5255	0,5968	0,059
H23B	0,1064	0,5581	0,6469	0,059
H23C	0,1784	0,5979	0,7034	0,059
Si3	0,20706(4)	0,73699(6)	0,61602(5)	0,0440(2)
C31	0,2467(2)	0,8105(4)	0,5968(3)	0,0790(12)
H31A	0,2188	0,7922	0,5259	0,095
H31B	0,2973	0,7892	0,6541	0,095
H31C	0,2442	0,8875	0,6006	0,095
C32	0,26707(17)	0,7814(3)	0,7571(2)	0,0587(8)
H32A	0,2505	0,7468	0,7736	0,070
H32B	0,2638	0,8589	0,7578	0,070
H32C	0,3174	0,7613	0,8118	0,070
C33	0,23479(15)	0,5940(3)	0,6343(2)	0,0549(7)
H33A	0,2173	0,5476	0,6449	0,066
H33B	0,2877	0,5895	0,6978	0,066
H33C	0,2137	0,5712	0,5697	0,066
N1	0,02658(10)	0,50040(13)	0,35787(15)	0,0288(4)
C1	0,07580(15)	0,42074(18)	0,4298(2)	0,0368(5)
H1	0,1257(16)	0,445(2)	0,496(2)	0,037(7)
C2	0,05643(18)	0,3133(2)	0,4118(3)	0,0454(6)
H2	0,0956(18)	0,261(2)	0,470(3)	0,050(8)
C3	-0,01701(18)	0,2860(2)	0,3152(3)	0,0489(7)
H3	-0,0317(18)	0,210(3)	0,300(3)	0,058(9)

C4	-0,06787(17)	0,3662(2)	0,2415(2)	0,0419(6)
H4	-0,1132(19)	0,356(2)	0,184(3)	0,051(9)
C5	-0,04478(12)	0,47364(17)	0,26470(18)	0,0294(4)
C6	-0,09980(13)	0,56370(19)	0,18642(19)	0,0352(5)
H61	-0,1380(15)	0,535(2)	0,111(2)	0,037(7)
H62	-0,1230(16)	0,579(2)	0,198(2)	0,044(7)
N2	-0,06616(11)	0,66339(14)	0,20411(15)	0,0302(4)
H21	-0,0900(17)	0,716(3)	0,187(2)	0,048(8)
C01	0,2519(2)	0,2815(6)	0,5638(3)	0,0994(17)
H01A	0,2537	0,3033	0,6069	0,119
C02	0,2787(2)	0,3455(4)	0,5514(3)	0,0835(13)
C03	0,3083(4)	0,4359(5)	0,6031(6)	0,0593(15)
H03A	0,3049	0,4457	0,6426	0,089
H03B	0,2830	0,4942	0,5512	0,089
H03C	0,3593	0,4359	0,6545	0,089
C04	0,2765(3)	0,3121(6)	0,4876(4)	0,1041(19)
H04A	0,2957	0,3574	0,4812	0,125

Tabelle 30. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **22**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

22	x	y	z	U(eq)
C(1A)	1422(3)	893(2)	3683(2)	43,4(12)
C(2A)	1564(3)	1006(2)	3142(2)	52,1(13)
C(3A)	1011(4)	907(2)	2749(2)	63,5(15)
C(4A)	310(4)	677(3)	2893(3)	76,3(18)
C(5A)	173(3)	553(3)	3420(3)	80,5(18)
C(6A)	709(3)	666(2)	3814(2)	59,4(14)
C(7A)	2022(3)	990(2)	4117,6(19)	51,6(13)
N(1)	2467(2)	1606,5(16)	4067,6(15)	43,1(10)
Si(1)	3424,2(8)	1494,4(6)	3982,7(6)	50,5(4)
C(11)	3953(3)	1172(2)	4605(2)	60,4(15)
C(111)	3786(3)	1607(3)	5088(2)	81,5(18)
C(211)	3713(4)	463(3)	4743(3)	109(3)
C(311)	4818(3)	1174(3)	4518(3)	88(2)
C(21)	3854(3)	2307(2)	3811(2)	66,6(15)
C(31)	3642(3)	927(3)	3404(3)	80,8(18)
C(1B)	981(3)	1840(2)	5382,8(18)	46,7(12)
C(2B)	1641(3)	1552(2)	5572,4(19)	53,9(13)
C(3B)	1682(3)	883(3)	5659(2)	64,2(15)
C(4B)	1056(4)	501(3)	5559(2)	72,0(17)
C(5B)	400(4)	778(3)	5386(3)	75,8(17)
C(6B)	357(3)	1441(2)	5294(2)	60,1(14)

C(7B)	940(3)	2564(2)	5285(2)	57,2(14)
N(2)	1589(2)	2838,2(17)	4991,4(14)	46,3(10)
Si(2)	2083,9(10)	3446,5(7)	5305,6(6)	59,3(5)
C(12)	1580(4)	4265(3)	5331(3)	76,5(18)
C(112)	1343(4)	4484(3)	4771(3)	92(2)
C(212)	2129(5)	4785(3)	5557(3)	118(3)
C(312)	881(5)	4240(3)	5684(4)	156(4)
C(22)	2353(5)	3235(3)	6022(2)	123(3)
C(32)	2984(3)	3559(3)	4926(2)	71,3(16)
C(1C)	-137(3)	2768(2)	3812,9(19)	50,0(13)
C(2C)	-532(3)	2243(3)	4011(2)	73,8(17)
C(3C)	-1055(5)	2314(5)	4415(4)	121(3)
C(4C)	-1173(5)	2912(8)	4613(4)	142(5)
C(5C)	-791(5)	3457(5)	4433(3)	123(3)
C(6C)	-264(3)	3378(3)	4023(2)	76,7(18)
C(7C)	423(3)	2681(2)	3367(2)	54,0(13)
N(3)	1197(2)	2924,3(16)	3504,0(14)	42,1(9)
Si(3)	1566,7(7)	3496,4(6)	3083,9(5)	41,8(4)
C(13)	1854(3)	3151(2)	2398,4(18)	49,8(13)
C(113)	2308(3)	3646(3)	2068(2)	63,9(15)
C(213)	2362(4)	2555(3)	2479(2)	77,1(18)
C(313)	1157(3)	2946(3)	2059(2)	92(2)
C(23)	919(3)	4218(2)	2962(2)	68,5(16)
C(33)	2445(3)	3828(2)	3417,0(19)	55,0(14)
C(1D)	-1809(3)	1941(2)	7800,9(19)	44,9(12)
C(2D)	-2221(3)	1603(3)	8185(2)	64,9(15)
C(3D)	-2147(4)	929(3)	8239(3)	78,8(18)
C(4D)	-1661(4)	598(3)	7914(3)	84,2(19)
C(5D)	-1250(3)	914(3)	7539(3)	70,0(16)
C(6D)	-1324(3)	1588(3)	7477(2)	59,2(14)
C(7D)	-1897(3)	2673(2)	7744(2)	48,5(12)
N(4)	-2696,7(19)	2866,0(16)	7618,2(14)	39,3(9)
Si(4)	-3126,1(8)	3356,1(6)	8079,0(5)	43,8(4)
C(14)	-2739(3)	4225(2)	8091,8(19)	47,3(12)
C(114)	-3207(3)	4654(2)	8469(2)	73,2(17)
C(214)	-1913(3)	4250(3)	8286(3)	73,6(17)
C(314)	-2778(4)	4509(2)	7517(2)	73,9(17)
C(24)	-3088(4)	3046(3)	8793,2(19)	71,7(17)
C(34)	-4156(3)	3411(3)	7887(2)	67,9(16)
C(1E)	-2921(3)	1081(2)	6173,4(18)	42,5(12)
C(2E)	-2202(3)	858(2)	6079(2)	56,5(14)
C(3E)	-1925(3)	828(3)	5550(3)	70,1(16)
C(4E)	-2372(4)	1012(3)	5126(2)	71,5(17)

C(5E)	-3096(4)	1228(3)	5212(2)	66,9(16)
C(6E)	-3366(3)	1260(2)	5734(2)	53,0(13)
C(7E)	-3225(3)	1090(2)	6742,4(18)	46,8(12)
N(5)	-3776(2)	1616,9(16)	6858,6(14)	41,4(9)
Si(5)	-4675,2(8)	1371,8(6)	6997,8(6)	49,6(4)
C(15)	-4792(3)	1015(2)	7701(2)	57,5(14)
C(115)	-4496(4)	1481(3)	8130(2)	99(2)
C(215)	-4350(4)	368(3)	7766(3)	104(2)
C(315)	-5624(3)	884(3)	7827(3)	100(2)
C(25)	-5044(3)	754(3)	6502(2)	76,6(17)
C(35)	-5308(3)	2107(3)	6936(3)	77,1(18)
C(1F)	-1768(3)	3092(2)	6108,3(18)	44,9(12)
C(2F)	-1566(3)	3689(2)	6334(2)	53,1(13)
C(3F)	-860(3)	3768(3)	6576(2)	65,1(15)
C(4F)	-354(3)	3257(3)	6603(2)	66,3(16)
C(5F)	-548(3)	2669(3)	6378(2)	62,0(15)
C(6F)	-1253(3)	2586(2)	6137,9(19)	52,6(13)
C(7F)	-2532(3)	3008(2)	5821,4(19)	51,0(13)
N(6)	-3200,0(19)	3159,4(16)	6158,2(14)	40,2(9)
Si(6)	-3789,9(8)	3745,1(6)	5892,5(5)	46,1(4)
C(16)	-4241(3)	3527(2)	5213(2)	68,3(16)
C(116)	-4832(4)	4033(3)	5039(3)	98(2)
C(216)	-3663(5)	3489(5)	4759(3)	150(4)
C(316)	-4647(6)	2885(3)	5259(4)	180(5)
C(26)	-3316(3)	4558(2)	5812(2)	75,4(17)
C(36)	-4580(3)	3878(3)	6380(2)	80,9(18)
Li(12)	2190(5)	2120(4)	4701(3)	60(2)
Li(13)	1882(5)	2167(4)	3579(3)	55(2)
Li(23)	1163(5)	3098(4)	4277(3)	55(2)
Li(45)	-3230(5)	2055(4)	7442(3)	51(2)
Li(46)	-2761(5)	3243(4)	6887(3)	50(2)

Tabelle 31. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **24** U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

24	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	828,0(3)	-1043,6(3)	247,4(2)	25,2(1)
C(1A)	2133(5)	-2391(4)	258(4)	46,5(7)
C(1)	2120(3)	2175(3)	-1487(2)	28,2(5)
C(2)	1291(4)	3217(3)	-1554(3)	35,4(6)
C(3)	527(4)	3549(4)	-2689(3)	50,1(8)
C(4)	602(5)	2866(5)	-3773(3)	55,9(10)
C(5)	1450(5)	1872(4)	-3727(3)	52,4(9)

C(6)	2209(4)	1515(3)	-2595(3)	738,1(6)
N(1)	1842(2)	1386(2)	528,2(18)	23,3(4)
C(7)	3005(4)	1817(3)	-257(3)	32,1(6)
Si(1)	2869,9(8)	2575,4(7)	2060,6(6)	24,9(1)
C(11)	4666(4)	2048(3)	3161(2)	35,0(6)
C(111)	6083(5)	2039(5)	2591(4)	53,6(9)
C(211)	5655(5)	3270(5)	4416(3)	54,1(9)
C(311)	3753(6)	435(4)	3425(3)	60,1(10)
C(21)	3931(5)	4703(4)	2035(3)	45,4(7)
C(31)	1080(4)	2318(4)	2744(3)	42,8(7)

Zu Kapitel 2.4: Verbindungen 25, 27, 28 und 29

Tabelle 32. Kristallographische Daten der Verbindungen 25, 27, 28 und 29.

Verbindung	25·0,5 Benzol	27	28	29
Summenformel	C ₄₅ H ₈₅ N ₄ P ₂ Si ₄ Zn ₃	C ₂₄ H ₄₂ N ₄ Si ₂	C ₂₄ H ₄₄ N ₄ O ₂ Si ₂	C ₂₄ H ₄₂ N ₄ Si ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	1052,58	442,80	460,81	442,80
Meßtemperatur [K]	193(2)	193(2)	200(2)	193(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe [22]	P2 ₁ /n (No. 14)	C2/c (No. 15)	C2/c (No. 15)	P $\bar{1}$ (No. 2)
a [pm]	1448,6(2)	2963,3(8)	2626,62(6)	629,42(6)
b [pm]	1915,1(3)	1146,5(3)	708,38(2)	1056,84(10)
c [pm]	2093,7(3)	1596,2(4)	1845,72(6)	1105,71(10)
α [°]	90	90	90	80,8120(10)
β [°]	100,214(2)	95,288(4)	123,3684(1)	74,740(2)
γ [°]	90	90	90	76,682(2)
Zellvolumen [nm ³]	5,716(1)	5,400(2)	2,86810(14)	0,68664(11)
Z	4	8	4	1
d _{ber} [g cm ⁻³]	1,223	1,094	1,067	1,071
μ [mm ⁻¹]	1,42	0,148	0,144	0,146
F(000)	2236	1952	1008	242
Meßbereich [°]	3,2 < 2 θ < 46,5	2,8 < 2 θ < 58,2	3,7 < 2 θ < 39,6	3,8 < 2 θ < 58,2
Gemessene Reflexe	24865	14994	13263	3999
Sym.-unabh. Reflexe N _o	8029	5083	1292	2103
R _{int}	0,0829	0,0256	0,0973	0,0188

Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
T_{\min}/T_{\max}	0,6754/0,8710	0,8559/0,5545	-/-	1,0000/0,8109
Restraints	0	0	0	0
Zahl der Parameter N_p	538	289	159	220
N_o/N_p	14,9	17,6	8,1	9,6
wR_2 an F^2 (alle Daten)	0,1395	0,1220	0,1668	0,1088
R_1 (alle Daten)	0,1053	0,0533	0,0841	0,0530
Daten mit $I > 2\sigma(I)$	5244	4153	1110	1540
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,1216	0,1137	0,1364	0,1022
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0,0571	0,0421	0,0608	0,0390
Gütefaktor s an F^2	1,01	1,020	1,309	0,959
Restelektronendichte [$e \text{ nm}^{-3}$]	762/-681	407/-214	600/-651	156/-0,204
CCDC-Nummer	150418	-	-	-

Tabelle 33. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **27**. $U_{(eq)}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

27	x	y	z	U(eq)
Si(1)	702,0(1)	1684,3(5)	1098,2(3)	32,6(1)
Si(2)	2302,1(1)	162,1(5)	-792,0(3)	33,0(1)
N(1)	1000,3(5)	-1633,8(15)	-617,0(10)	42,0(4)
N(2)	1370,9(6)	2839,6(16)	-1223,8(11)	48,8(4)
N(3)	1093,5(5)	1222,6(14)	442,4(9)	33,5(3)
N(4)	1824,0(5)	909,5(17)	-562,8(10)	34,9(4)
C(1)	1040,9(5)	410,4(16)	-253,9(10)	30,9(4)
C(2)	1361,2(5)	749,3(16)	-940,5(10)	31,5(4)
C(3)	1124,6(5)	-857,6(16)	-8,5(10)	32,9(4)
C(4)	1325,8(7)	-1194,2(19)	767,9(12)	45,3(5)
C(5)	1404,2(7)	-2360(2)	932,5(13)	53,9(6)
C(6)	1279,0(7)	-3161(2)	314,7(15)	52,8(5)
C(7)	1080,9(7)	-2760,1(19)	-443,4(15)	49,8(5)
C(8)	1176,5(6)	1811,2(18)	-1420,6(11)	38,1(4)
C(9)	811,3(7)	1699(2)	-2030,0(12)	52,6(5)
C(10)	649,8(9)	2695(3)	-2450,6(15)	75,7(9)
C(11)	848,4(11)	3751(3)	-2242,4(17)	79,1(9)
C(12)	1202,2(9)	3783(2)	-1629,8(17)	67,0(7)
C(13)	400,4(6)	3050,2(17)	686,3(11)	38,5(4)
C(14)	750,6(7)	4014,2(19)	577,4(15)	54,8(5)
C(15)	136,4(7)	2807(2)	-168,3(12)	49,2(5)
C(16)	70,8(7)	3481(2)	1311,2(14)	53,2(5)

C(17)	270,3(7)	514,3(19)	1205,0(13)	48,3(5)
C(18)	1024,5(7)	2000(2)	2133,3(12)	56,2(6)
C(19)	2543,1(6)	789,3(18)	-1757,9(11)	40,3(4)
C(20)	2658,5(9)	2077(2)	-1612,8(17)	70,5(7)
C(21)	2188,1(8)	694(3)	-2514,2(13)	62,7(7)
C(22)	2969,6(7)	130(2)	-1967,6(14)	58,1(6)
C(23)	2159,4(7)	-1402,2(19)	-966,5(15)	52,4(5)
C(24)	2724,4(7)	306(2)	139,6(13)	59,7(6)

Tabelle 34. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **28**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

28	x	y	z	U(eq)
O(91)	5000	-2370(6)	2500	57,0(14)
C(1)	5242,6(17)	2949(5)	2381(2)	32,1(11)
N(1)	5637,3(15)	1326(5)	2721(2)	33,4(11)
Si(1)	6409,6(5)	1223,2(15)	3443,4(7)	38,0(7)
C(11)	6800,9(18)	551(6)	2872(3)	51,6(13)
C(111)	6605(2)	1933(8)	2122(3)	80,0(17)
C(211)	7498(2)	594(8)	3507(3)	79,0(17)
C(311)	6605(2)	-1472(7)	2508(3)	70,6(16)
C(21)	6685,1(19)	3571(6)	3952(3)	62,6(15)
C(31)	6586,5(19)	-611(6)	4276(3)	58,1(14)
C(13)	4905,5(16)	3223(6)	1399(2)	33,7(11)
C(23)	4784,9(18)	1781(6)	831(3)	46,0(12)
C(33)	4447(2)	2141(7)	-56(3)	58,3(14)
C(43)	4246(2)	3932(8)	-339(3)	57,8(14)
C(53)	4385,1(19)	5294(7)	267(3)	53,0(13)
N(63)	4706,3(14)	4992(5)	1122(2)	41,9(10)

Tabelle 35. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **29**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

29	x	y	z	U(eq)
Si(1)	3062,3(10)	7765,6(5)	8321,2(5)	39,7(2)
N(1)	4982(4)	6526,4(15)	8859,1(15)	37,5(4)
N(2)	8383(3)	4484,0(16)	7924,0(16)	47,3(5)
C(7)	3136(4)	7719,1(18)	6605,7(18)	42,9(5)
C(1)	4771(4)	5180,0(18)	9329,9(18)	37,6(5)
C(2)	6348(4)	4211,9(18)	8458,0(17)	39,3(5)
C(3)	5735(5)	3093(2)	8255(2)	48,1(6)
C(4)	7255(5)	2256(2)	7462(2)	55,8(7)
C(10)	1400(6)	8836(3)	6157(3)	69,0(9)
C(5)	9334(5)	2537(2)	6897(2)	56,5(7)

C(8)	2633(7)	6417(3)	6429(3)	66,2(9)
C(6)	9836(5)	3653(2)	7150(2)	53,6(6)
C(12)	229(5)	7636(3)	9304(3)	63,3(7)
C(11)	3805(7)	9322(3)	8500(4)	70,3(9)
C(9)	5466(6)	7832(4)	5781(3)	77,4(9)

Zu Kapitel 2.5: Verbindungen 32, 33 und 34

Tabelle 36. Kristallographische Daten der Verbindungen 32, 33 und 34.

Verbindung	32	33	34
Summenformel	$C_{21}H_{30}N_6Zn_3$	$C_{12}H_{11}N_3$	$C_{40}H_{46}N_{10}Zn_4$
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	562,62	197,24	928,35
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1 2_1 2_1$ (No. 19)	$P2_1/n$ (No. 14)	$P2_1/n$ (No. 14)
a [pm]	1191,88(15)	569,98 (4)	1258,24(12)
b [pm]	1472,75(13)	1291,71(8)	1285,36(9)
c [pm]	1364,81(12)	1369,39(11)	1213,13(12)
β [°]	90	93,647(10)	105,763(11)
Zellvolumen [nm^3]	2,3957(4)	1,00617(12)	2,0423(3)
Z	4	4	2
d_{ber} [$g\ cm^{-3}$]	1,560	1,302	1,510
λ [pm]	71,073	71,073	71,073
μ [mm^{-1}]	2,998	0,81	2,363
F(000)	1152	416	952
Messbereich [°]	$4,06 < 2\theta < 51,78$	$7,8 < 2\theta < 44,5$	$3,98 < 2\theta < 47,94$
Gemessene Reflexe	18565	2223	8470
Sym.-unabh. Refl. N_o	4601	846	3095
R_{int}	0,1039	0,0363	0,1002
Absorptionskorrektur	numerisch	keine	keine
Zahl der Parameter N_p	275	144	246
N_o/N_p	16,7	5,9	12,6
R-Werte (alle Daten)			
WR_2 an F^2	0,0718	0,1569	0,0642
R_1	0,0558	0,0891	0,0891

Flack-Parameter	0,239(17)	-	-
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$), Daten	3492	568	1700
WR ₂ an F ²	0,0670	0,1432	0,0568
R ₁	0,0364	0,0577	0,0374
Gütefaktor s an F ²	0,899	1,033	0,713
Restelektronendichte [$e \text{ nm}^{-3}$]	318/-381	-/-	362/-353
CCDC-Nummer	-	-	-

Tabelle 37. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **32**. $U_{(eq)}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

32	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	4501,0(5)	4268,4(3)	8193,6(4)	32,6(1)
C(1)	4765(5)	3769(3)	9526(4)	52,6(16)
Zn(2)	5649,3(5)	5398,4(3)	6263,3(4)	30,7(1)
C(2)	4709(4)	5965(3)	5225(4)	36,9(13)
Zn(3)	5383,9(5)	3131,4(3)	6124,3(5)	35,3(1)
C(3)	5228(4)	2116(3)	5147(4)	37,4(13)
N(11)	4084(3)	3526(2)	6977(3)	32,1(10)
C(11)	3199(4)	3993(3)	6432(4)	38,0(14)
C(21)	2446(4)	4586(3)	7055(4)	34,6(12)
N(31)	2857(3)	4860(2)	7911(4)	35,5(11)
C(41)	2243(4)	5407(3)	8477(5)	45,2(15)
C(51)	1197(5)	5710(4)	8200(5)	54,3(17)
C(61)	756(5)	5429(3)	7339(5)	51,6(15)
C(71)	1393(5)	4856(3)	6747(5)	48,5(16)
N(12)	5408(3)	5353(2)	7735(3)	28,9(9)
C(12)	6498(4)	5474(3)	8214(4)	33,8(11)
C(22)	7222(4)	6170(3)	7688(4)	28,9(11)
N(32)	7060(3)	6243(2)	6720(3)	33,9(10)
C(42)	7649(4)	6854(3)	6210(4)	40,9(13)
C(52)	8426(4)	7408(3)	6641(4)	39,0(14)
C(62)	8611(4)	7332(3)	7630(5)	41,3(14)
C(72)	7999(4)	6702(3)	8169(4)	32,8(12)
N(13)	6386(3)	4231(2)	5810(3)	33,1(10)
C(13)	7532(4)	4014(3)	6115(5)	47,1(16)
C(23)	7563(4)	3418(3)	7010(4)	35,2(13)
N(33)	6662(3)	2914(2)	7183(3)	32,4(10)
C(43)	6660(4)	2357(3)	7955(4)	37,8(13)
C(53)	7542(5)	2271(3)	8576(5)	45,2(15)
C(63)	8488(5)	2798(4)	8392(5)	49,2(16)
C(73)	8494(4)	3379(3)	7614(5)	47,0(15)

Tabelle 38. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **33**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

33	x	y	z	U(eq)
N(1)	-349(6)	-171(3)	7137(3)	48,1(11)
N(2)	-2020(7)	3070(3)	5036(3)	49,7(11)
N(3)	-2387(7)	1493(4)	6217(4)	58,5(13)
C(1)	-161(8)	2451(3)	5030(3)	38,5(11)
C(2)	1669(8)	2668(4)	4459(3)	52,5(14)
C(3)	1598(9)	3513(4)	3872(3)	58,9(14)
C(4)	-321(10)	4146(4)	3863(4)	60,9(15)
C(5)	-2059(9)	3895(4)	4458(4)	59,7(14)
C(6)	-350(8)	1539(4)	5728(3)	52,1(14)
C(7)	1341(8)	872(4)	5837(3)	53,8(14)
C(8)	1365(8)	-20(3)	6515(3)	43,1(12)
C(9)	3281(8)	-687(4)	6520(3)	50,7(13)
C(10)	3427(8)	-1497(4)	7141(3)	51,2(13)
C(11)	1713(8)	-1657(4)	7768(3)	49,9(13)
C(12)	-128(8)	-976(4)	7742(3)	53,2(13)

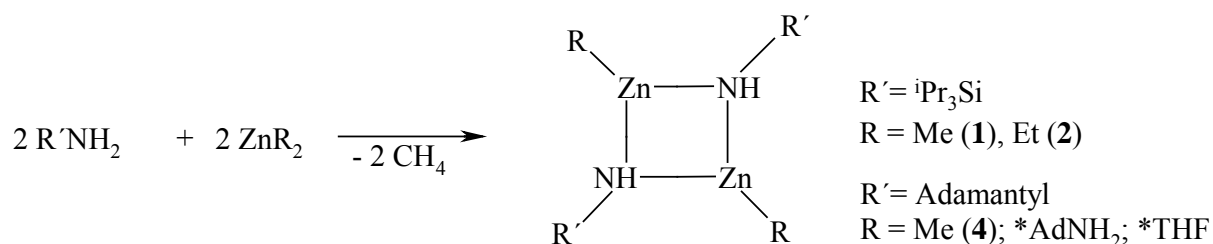
Tabelle 39. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **34**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

34	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	2321,1(4)	692,6(5)	10025,6(5)	27,0(1)
C(1)	2316(4)	2124(5)	10553(5)	45,5(17)
Zn(2)	3165,4(4)	-1404,5(5)	10218,9(6)	32,2(1)
C(2)	3454(5)	-2914(4)	10383(6)	53,7(18)
N(11)	1700(3)	-711(4)	10264(3)	27,7(10)
C(11)	666(3)	-974(4)	9450(5)	37,2(16)
C(21)	391(4)	-237(5)	8551(5)	32,9(15)
N(31)	1086(3)	547(4)	8547(3)	27,0(11)
C(41)	853(4)	1218(5)	7755(5)	42,1(17)
C(51)	-66(4)	1139(5)	6889(5)	49,4(18)
C(61)	-784(4)	356(6)	6913(5)	50,6(19)
C(71)	-564(4)	-359(5)	7743(5)	46,0(18)
N(12)	3840(3)	21(3)	9986(3)	22,4(10)
C(12)	4163(3)	130(4)	9007(4)	21,0(12)
C(22)	3301(3)	-341(4)	8120(4)	26,6(14)
N(32)	2799(3)	-1208(3)	8350(3)	27,5(11)
C(42)	2044(4)	-1678(5)	7576(5)	39,7(16)
C(52)	1726(4)	-1318(6)	6546(5)	48,6(18)
C(62)	2232(5)	-443(5)	6321(5)	48,2(18)
C(72)	3023(4)	39(5)	7088(5)	40,9(16)
C(13)	5294(3)	-439(4)	9116(4)	25,1(13)

C(23)	5626(4)	-280(4)	8096(4)	27,8(14)
N(33)	6098(3)	650(4)	8011(4)	37,7(12)
C(43)	6352(4)	826(6)	7094(5)	56(2)
C(53)	6165(5)	163(7)	6281(5)	61(2)
C(63)	5716(4)	-796(7)	6379(5)	55,8(19)
C(73)	5444(4)	-1012(5)	7303(5)	40,9(17)

5. ZUSAMMENFASSUNG

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Zugänglichkeit von geminalen Bis(alkylzink)imiden zu untersuchen. Verbindungen des Typs $(RZn)_2NR'$ wurden bereits in der Literatur^{[33][34]} als Polymerisationskatalysator erwähnt, jedoch nicht strukturell erfasst. In *Kapitel 2.1* ist die Zinkierung primärer Amine mit Dimethyl- und Diethylzink beschrieben. Sowohl in Lösung als auch im Feststoff erhält man nach *Gleichung 37* dimere Alkylzinkamide des Typs $[RZnN(H)R']_2$. Während $[MeZnN(H)Si^iPr_3]_2$ **1** und $[EtZnN(H)Si^iPr_3]_2$ **2** solvensfrei mit seltenen, dreifach koordinierten Zinkatomen isoliert werden konnten, ist an das zentrale $[MeZnN(H)Ad]_2$ -Fragment bei Verbindung **4** ein Molekül Adamantylamin sowie ein Molekül THF mit einer außergewöhnlich langen Zn-O-Bindung (240 pm) angelagert. Daraus ergibt sich eine unterschiedliche koordinative Umgebung der beiden Zinkatome bei **4**.

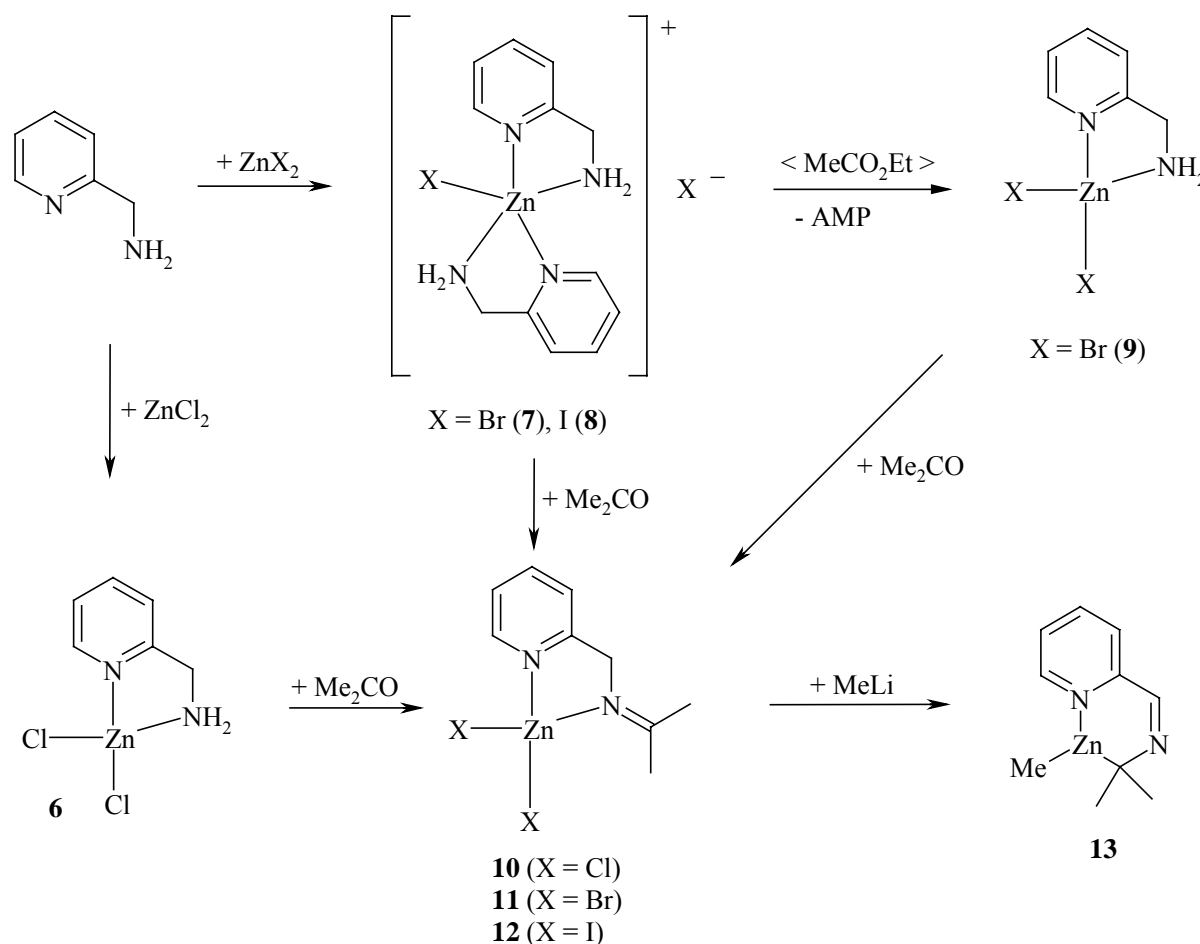


Gleichung 37. Zinkierung primärer Amine zu dimeren Alkylzink-amiden des Typs $[RZnN(H)R']_2$.

Vor allem Komplex **4** zeigt, dass Dimethylzink weder in der Lage ist, den Adamantylamidsubstituenten noch den koordinierten Adamantylaminliganden, selbst unter drastischen Bedingungen wie hoher Temperatur, zu metallieren. Die bis heute noch nicht strukturell charakterisierten Bis(alkylzink)imide lassen sich nach unseren Untersuchungen nicht durch Zinkierung primärer Amine erhalten und stehen somit nicht im Einklang mit dem in der Literatur beschriebenen Polymerisationskatalysator *N,N*-Bis(ethylzink)-tert-butylimid^[33] oder mit den Bis(alkylzink)-trialkylsilylimiden.^[34]

Mit Zink-bis[κ^2 -*N,N'*-chlorzink-*N*-trimethylsilylamino-diphenylphosphoranyl]methandiid **5** konnte das erste Bis(halogenzink)methandiid strukturell charakterisiert werden. Im Gegensatz zu dem bisher als einzigen über Röntgenstruktur untersuchten, tetrameren Bis(alkylzink)-methandiid $[(2\text{-Pyridyl})(SiMe_3)CZn]_4$ ^[50] kann man **5** auch als Zink-silylamid auffassen, da eine Umlagerung die Koordination zweier Zinkatome an das Methandiidkohlenstoffatom verhindert.

In *Kapitel 2.2* sind Synthese, Struktur und Reaktivität der 2-Aminomethylpyridin-zinkdihalogenide beschrieben. Da Zinkhalogenide oft als Katalysatoren in der organischen Synthese eingesetzt werden, sind deren koordinative Umgebung und Eigenschaften von besonderem Interesse. Durch Addition von Zink(II)chlorid an Aminomethylpyridin erhält man nach *Gleichung 38* Aminomethylpyridinzinkchlorid **6**, während die schwereren Zinkhalogenide in Form von Bis(aminomethylpyridin)zinkbromid **7** bzw. -iodid **8** anfallen und als getrennte Ionenpaare $[(AMP)_2ZnX]^+ X^-$ ($X = Br$ (**7**), I (**8**)) beschrieben werden können. Durch Abspaltung eines Liganden erhält man im Fall des Bromids 2-Aminomethylpyridin-zinkbromid **9**. Die Verbindungen **6** bis **9** reagieren mit Aceton unter Wasserabspaltung und hohen Ausbeuten leicht zu den entsprechenden Propylidenkomplexen **10** bis **12**.



Gleichung 38. Reaktionsschema zu *Kapitel 2.2*. Addition von 2-Aminomethylpyridin an Zinkhalogenide und anschließende Umsetzung mit Aceton. Bei der Umsetzung von **10** mit Lithiummethanid erhält man Methylzink-2-azabenzylidenaminopropan-2-ylid **13**.

Um den linearen Zusammenhang zwischen Zn-N-Bindungslängen und R-Zn-R'-Bindungswinkeln in Verbindungen des Typs $(L)_2ZnRR'$ zu untersuchen, wurden die Molekülstrukturen von **9**, **10** und **12** bestimmt. Die Verbindungen weisen die kleinsten bis heute bestimmten Winkel (115°) auf und fügen sich mit ihren sehr kurzen Zn-N-

Bindungslängen von 205 pm in die genannte Beziehung ein. Die dargestellten TMEDA-Komplexe von $\text{ClZnCH}_2\text{SiMe}_3$ **14** und ClZn^tBu **15** reihen sich ebenso ein.

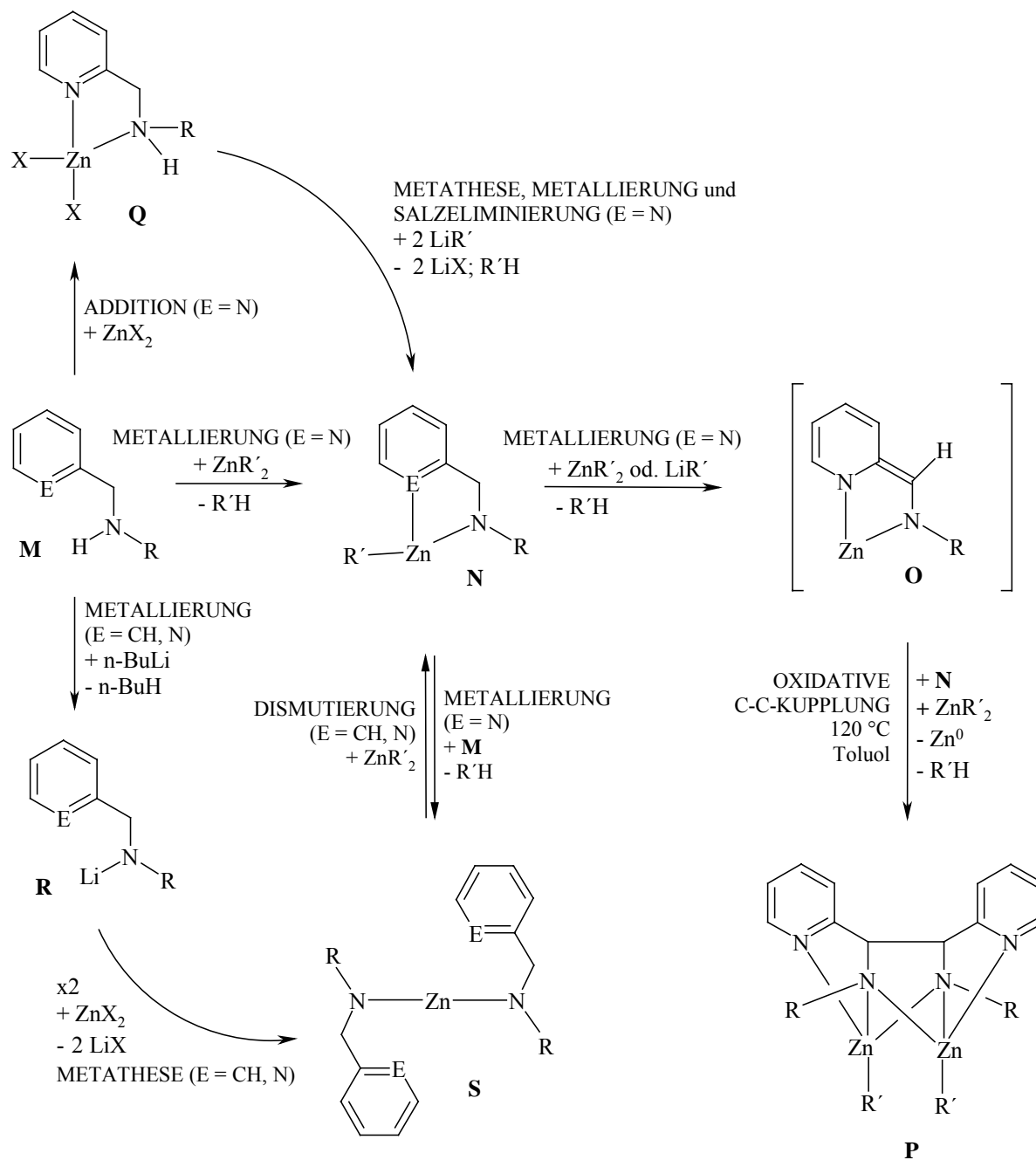
Die Reaktion von **10** mit Lithium-methanid ergibt Methylzink-2-azabenzylidenaminopropan-2-id **13** und zeigt, dass der Aminomethylpyridinligand leicht durch eine Base in α -Stellung zum Ring deprotoniert werden kann.

In *Kapitel 2.3* wird eine neuartige, oxidative Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung bei der Umsetzung von (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)aminen mit Dialkylzinkverbindungen beschrieben (*Gleichung 39*). Es gelang den Reaktionsmechanismus dieser ungewöhnlichen metallorganischen Reaktion aufzuklären und die Zwischenstufen strukturell zu charakterisieren. Im Gegensatz zur Reaktion von 1,4-Di(tert-butyl)-1,4-diazabutadien (DAB) mit Dialkylzink,^{[89][90][91][92]} bei der ebenfalls eine C-C-Kupplung zu beobachten ist, lässt sich ein radikalischer Reaktionsweg von uns ausschließen.

Bei der Umsetzung von (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)aminen **16** mit Dialkylzink erhält man bei R.T. zunächst dimeres Alkylzink-2-pyridylmethyl(tert-butyl)dimethylsilylamid **17**, das beim Erhitzen mit einem Überschuss $\text{R}'_2\text{Zn}$ zu dem C-C-Kupplungsprodukt **18** weiterreagiert. Im Verlauf dieser Reaktion beobachtet man die äquimolare Abscheidung von elementarem Zink und die Abspaltung von Methangas. Die C-C-gekuppelte Spezies weist einen sehr kurzen, nicht bindenden $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ -Abstand (272 pm) sowie eine neue, relativ lange C-C-Bindung (157 bzw. 160 pm, abhängig vom sterischen Anspruch der Reste) auf. Durch die Knüpfung der neuen Bindung ergeben sich zwei chirale Zentren im Molekül, wobei ausschließlich ein Gemisch der (*S,S*)- und (*R,R*)-Enantiomeren erhalten wird und nie die *meso*-Form. Beide Zinkatome sind tetraedrisch umgeben.

Zur Aufklärung des Mechanismus wurden die entsprechenden Benzyl-derivate ($\text{E} = \text{CH}$, *Gleichung 39*) dargestellt. Dies gelang bis auf Typ **O** und **P**, die C-C-gekuppelte Spezies. Die Notwendigkeit des Pyridylstickstoffs bei der C-C-Kupplung kann mit Zwischenverbindung **O** aus *Gleichung 39* erklärt werden, denn nur über das Zink-bisamid kann es zur oxidativen Kupplung der Kohlenstoffatome kommen.

Untersucht man den Zusammenhang der Größe der Reste in Bezug auf die Kupplungsreaktion, so kann man keinen Einfluss bei Variation der Alkylgruppen (R) am Siliciumatom erkennen. Eine Vergrößerung der am Zink gebundenen Gruppen (R') zeigt dagegen eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bis hin zum Ausbleiben der C-C-Kupplung bei $\text{R}' = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$.



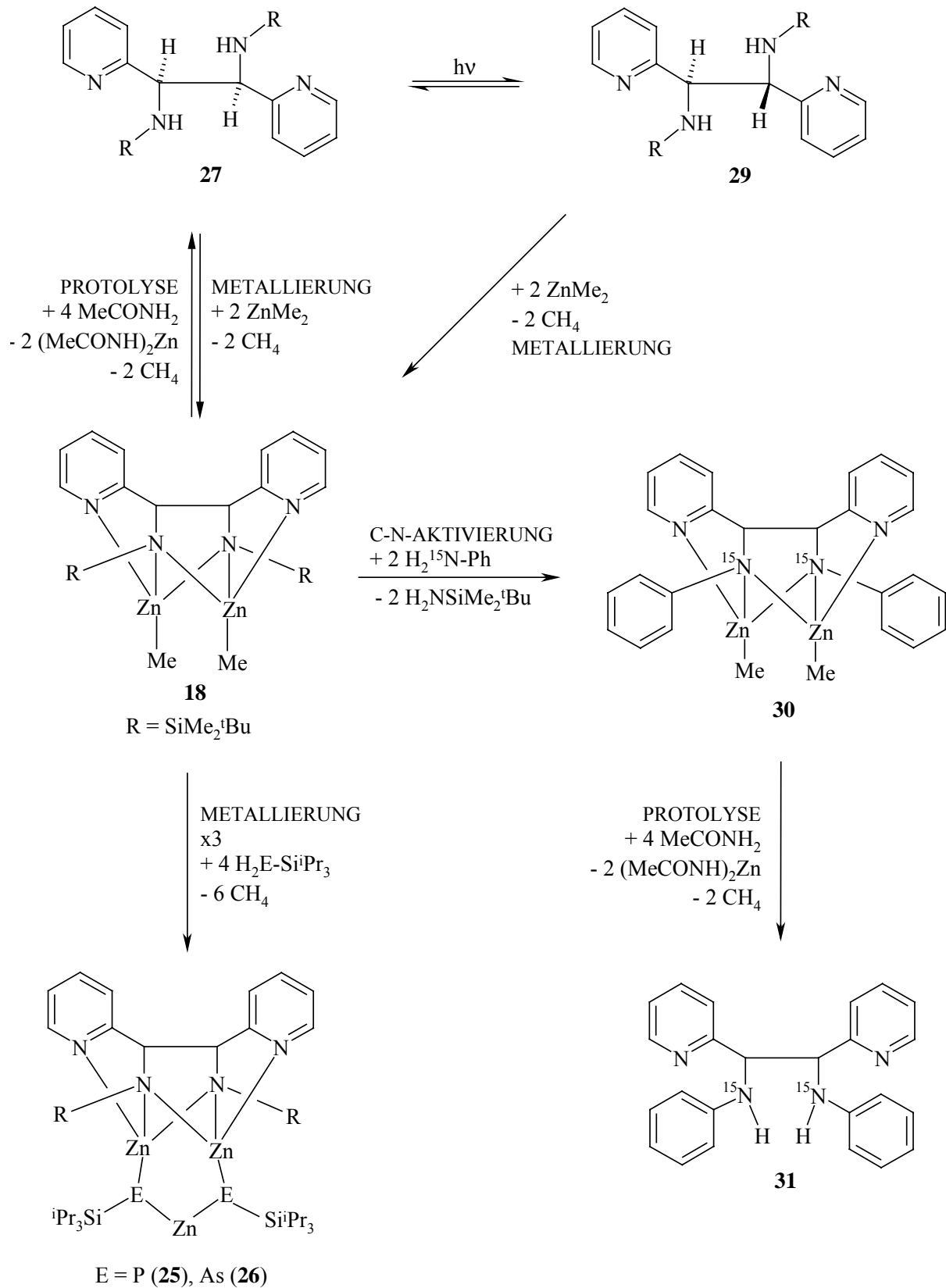
Gleichung 39. Reaktionsschema zu Kapitel 2.3: Reaktionen von (Trialkylsilyl)(2-arylmethyl)aminen mit Dialkylzink-Verbindungen; **M**: E = N, R = SiMe₂^tBu (**16a**), Si^tPr₃ (**16b**); E = CH, R = SiMe₂^tBu (**L**); **N**: E = N, R = SiMe₂^tBu (**17a**), Si^tPr₃ (**17b**); E = CH, R = SiMe₂^tBu (**24**); **O**: Zwischenstufe konnte nicht beobachtet werden; **P**: E = N, R = SiMe₂^tBu (**18a**), Si^tPr₃ (**18b**); E = CH, keine CC-Kupplung möglich; **Q**: E = N, R = Si^tPr₃, X = Cl (**20a**); Br (**20b**); **R**: E = N, R = SiMe₂^tBu, Lit. [42], nicht isoliert; E = CH, R = SiMe₂^tBu (**22**); **S**: E = N, R = SiMe₂^tBu (**19a**), Si^tPr₃ (**19b**); E = CH, R = SiMe₂^tBu (**23**);

Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilylamido)ethan **18** ist ein in jeder Hinsicht ungewöhnlicher, binuclearer Komplex. Bei Reaktionen mit Verbindungen des Typs R'E₂H₂, beschrieben in Kapitel 2.4, zeigen sich in Abhängigkeit der Acidität der Protonen unterschiedliche Reaktionsarten.

Mit Triisopropylsilylphosphan und –arsan wird das Gruppe-15 Atom durch ein Methylzinkfragment unter Abgabe von Methan zinkiert (Gleichung 40). Da überraschenderweise zusätzlich die vierzählige Aminobase vom Phosphan protoniert wird, erhält man den dreikernigen Komplex **25**, bei dem zwei Zn-Atome vierfach und eines zweifach koordiniert ist. Dieser Komplex stellt das erste Beispiel für ein zweifach koordiniertes Zinkatom in einem Phosphandiid dar. Der P-Zn-P-Winkel weicht mit 154° stark von der, bei Koordinationszahl 2 zu erwartenden Linearität, wie bei den Bisamiden und Bismethaniden^{[99][101][133][134]} ab. Wie auch bei Ausgangsverbindung **18** erhält man ein Gemisch der (*S,S*)- und (*R,R*)-Enantiomeren, jedoch nicht die *meso*-Form. Durch die eingeschränkte freie Drehbarkeit der großen Reste und einer unterschiedlichen magnetischen Umgebung zeigt sich für die Chemischen Verschiebungen der beiden Methylgruppen am Silicium ein bemerkenswert großer Unterschied von 20 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

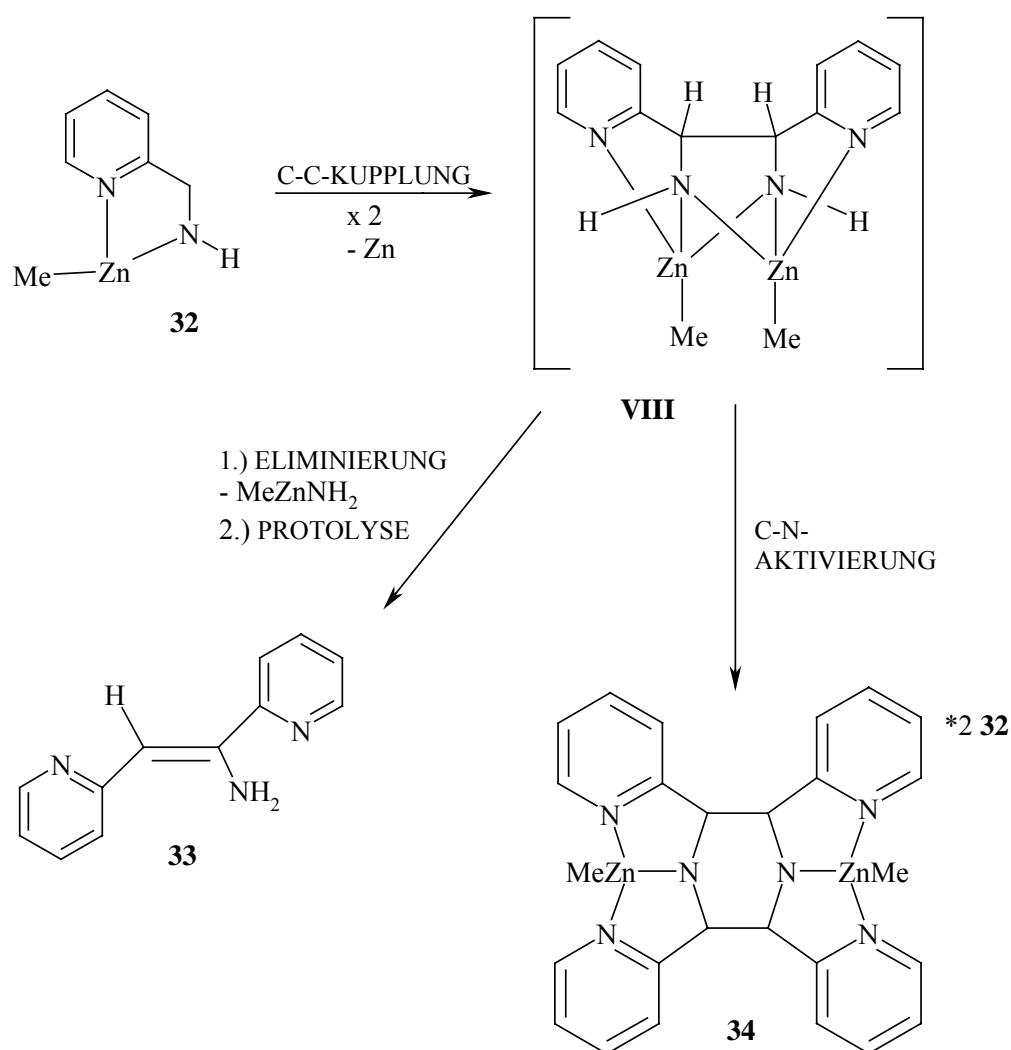
Setzt man **18** mit Methanol, Isopropanol oder Acetamid um, kann man die Protolyse zu dem metallfreien Liganden **27** beobachten. Allerdings werden die N-Si-Bindungen durch MeOH und $^i\text{PrOH}$ ebenfalls angegriffen, so dass die Protolyse mit Acetamid vorzuziehen ist. Das entstandene Enantiomergemisch aus (*S,S*)- und (*R,R*)-Form kann durch Belichten teilweise in die *meso*-Form **29** überführt werden. Da es sich bei den Verbindungen um AA'XX'-Systeme handelt, erhält man für die Protonen des Brückenkopfs ein Signal höherer Ordnung im ^1H -NMR-Spektrum. Die Bindung zwischen den chiralen Zentren ist bei den beiden Diastereomeren sowie dem H_2O -Addukt der (*S,S*)-Form mit ca. 156 pm relativ lang. Lässt man die *meso*-Form **29** mit Dimethylzink reagieren, so gelangt man wieder zu der (*S,S*)- und (*R,R*)-Form von **18**. Eine Darstellung der *meso*-Form des binuklearen Komplexes ist nicht möglich.

Mit dem in der Reihe am wenigsten sauren Anilin (PhNH_2) führt eine ungewöhnliche C-N-Aktivierung zu einem Austausch der $[\text{NSiMe}_2^t\text{Bu}]^{2-}$ - gegen eine $[\text{NPh}]^{2-}$ -Gruppe. Mittels Isotopenmarkierung konnte gezeigt werden, dass nicht die Si-N-, sondern die C-N-Bindung aktiviert und der Anilinstickstoff quantitativ über eine nukleophile Substitutionsreaktion in die neu entstehende Verbindung Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(phenylamido)ethan **30** eingebaut wird. Der Komplex **30** weist mit 8,2 Hz eine bemerkenswert große $^3\text{J}(^{15}\text{N}^{15}\text{N})$ -Kopplung auf. Durch einen Deuterierungsversuch kann ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus ausgeschlossen werden. Die Protolyse von **30** mit Acetamid führt zu isotopenmarkiertem, metallfreiem 1,2-Dipyridyl-1,2-di(phenylamino)ethan **31**.



Gleichung 40. Reaktionsschema zu Kapitel 2.4: Reaktionen von Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyltrimethylsilylamido)ethan **18** mit Verbindungen des Typs R'EH₂ (E = N, P, As).

In Kapitel 2.5 wird die Reaktion von 2-Aminomethylpyridin mit Dimethylzink beschrieben. Während bei R.T. nur die Metallierung zu 2-(Amidomethyl)pyridyl-zinkmethanid **32** beobachtet wird, kommt es bei höherer Temperatur oder langen Reaktionszeiten unter Abscheidung von Zinkmetall zur oxidativen C-C-Kupplung und anschließender C-N-Aktivierung nach Gleichung 41. Bei dem entstandenem Diazacyclohexanderivat **34** wurden zwei C-C- und zwei C-N-Bindungen neu geknüpft. Durch Protolyse des Reaktionsgemisches gelang mit (Z)-1-Amino-1,2-di(2-pyridyl)ethen **33** die Isolierung eines durch Eliminierungsreaktion entstandenen primären Enamins.



Gleichung 41. Reaktionsschema zu Kapitel 2.5: Reaktion von 2-Aminomethylpyridin mit ZnMe_2 .

Bei allen drei Derivaten konnte die Struktur durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Während **32** als Trimeres kristallisiert, in Lösung jedoch sowohl dimer als auch trimer vorliegt, handelt es sich bei **33** um ein primäres Enamin und somit um eine strukturell kaum charakterisierte Verbindungsklasse. Die neue C=C-Bindung ist extrem kurz (130 pm), der

Abstand zwischen dem C- und dem N-Atom des Amins mit 138 pm etwas länger als eine gewöhnliche C=N-Doppelbindung. Die Planarität des Moleküls wird durch die ausgebildeten Wasserstoffbrücken der Enaminform erzwungen. Ein Gleichgewicht mit dem Imin wird nicht beobachtet. Das sesselförmige Diazacyclohexanderivat **34** kristallisiert als vierkerniger Komplex mit vier- und fünffach koordinierten Zinkatomen. Die gefundene, koordinative Zn-N(py)-Bindung zählt mit 246 pm zu den längsten ihrer Art. Die neu geknüpften C-N-Bindungen entsprechen mit 147 pm den Erwartungen, während die gekuppelte C-C-Bindung mit 157 pm wiederum etwas länger als eine normale C-C-Einfachbindung ist.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [¹] E. Frankland, *J. Chem. Soc.* 2 (1848-9) 263.
- [²] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, 1985, de Gruyter, Berlin
- [³] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Auflage, 1993, Teubner, Stuttgart.
- [⁴] E. Frankland, *Lieb. Ann. Chem.* 111 (1859) 63.
- [⁵] W. Strohmeier, K. Nützel, *Z. El. Chem.* 62 (1958) 188.
- [⁶] K.-H. Thiele, *Z. El. Chem.* 319 (1962) 183.
- [⁷] A. Freund, *Lieb. Ann. Chem.* 118 (1861) 1.
- [⁸] R. Rieth, F. Beilstein, *Lieb. Ann. Chem.* 126 (1863) 248.
- [⁹] G. Wagner, A. Saytzeff, *Lieb. Ann. Chem.* 175 (1875) 361.
- [¹⁰] D. Pawlow, *Lieb. Ann. Chem.* 188 (1877) 130.
- [¹¹] S. Reformatzky, *Ber. Dt. Chem. Ges.* 20 (1887) 1210.
- [¹²] S. Reformatzky, *Ber. Dt. Chem. Ges.* 28 (1895) 2842.
- [¹³] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 5323.
- [¹⁴] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1959) 4256.
- [¹⁵] P. Knochel, P. Jones, *Organozinc Reagents – A Practical Approach*, University Press, Oxford, 1999.
- [¹⁶] H. Vahrenkamp, *Chemie in unserer Zeit*, 22. Jahrg. Nr. 3 (1988) 73.
- [¹⁷] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, 1995, de Gruyter, Berlin.
- [¹⁸] E. Wilcox, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2435.
- [¹⁹] M. E. Bayliss, J. M. Prescott, *Biochemistry* 25 (1986) 8115.
- [²⁰] N. Sträter, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 2024.
- [²¹] J. E. Coleman, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 21 (1992) 441.
- [²²] M. B. Twitchett, A. G. Sykes, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 2105.
- [²³] P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* 93 (1993) 2117.
- [²⁴] W. B. Motherwell, C. J. Nutley, *Contemp. Org. Synth.* 1 (1994) 219.
- [²⁵] M. Westerhausen, T. Bollwein, A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth, *Inorg. Chim. Acta* 312 (2001) 239.
- [²⁶] E. Frankland, *Proc. Roy. Soc.* 8 (1856-7) 502.

- [27] E. Frankland, *Jahresber.* (1867) 419.
- [28] M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger, R.C. Srivastava: *Metal and Metalloid Amides: Syntheses, Structures, and physical and chemical Properties*; Ellis Horwood, Chichester 1980; p. 545-566.
- [29] A. Haaland, K. Hedberg, P.P. Power, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1972. P.P. Power, K. Ruhlandt-Senge, S.C. Shoner, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 5013. W.S. Rees, D.M. Green, W. Hesse, *Polyhedron*, 11 (1992) 1697. M.A. Putzer, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624 (1998) 263. W.S. Rees, O. Just, H. Schumann, R. Weimann, *Polyhedron*, 17 (1998) 1001. H. Schumann, J. Gottfriedsen, S. Dechert, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 747.
- [30] M. Westerhausen, M. Wieneke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 572 (1999) 249.
- [31] M.M. Olmstead, W.J. Grigsby, D.R. Chacon, T. Hascall, P.P. Power, *Inorg. Chim. Acta*, 251 (1996) 273.
- [32] M.G. Davidson, D. Elilio, S.L. Less, A. Martín, P.R. Raithby, R. Snaith, D.S. Wright, *Organometallics*, 12 (1993) 1.
- [33] H. Tani, N. Oguni, *Polym. Lett.* 7 (1969) 769; N. Oguni, H. Tani, *J. Polym. Science*, 11 (1973) 573.
- [34] H. Kitsuno, T. Yasuda, M. Okuyama, *JP 97-70543 19970307*; *C.A.* 129 (1998) 309674.
- [35] T. Hascall, K. Ruhlandt-Senge, P.P. Power, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* 33 (1994) 356; *Angew. Chem.* 106 (1994) 350.
- [36] W.J. Grigsby, T. Hascall, J.J. Ellison, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3254.
- [37] S. Schulz, A. Voigt, H.W. Roesky, L. Häming, R. Herbst-Irmer, *Organometallics*, 15 (1996) 5252.
- [38] H. Schuster, *Dissertation*, Universität München (1991) 6.
- [39] T. Bollwein, *Diplomarbeit*, Universität München (1998) 23.
- [40] M. Melnik, J. Skoršepa, K. Györyová, C.E. Holloway, *J. Organomet. Chem.* 503 (1995).
- [41] R. B. Petersen, J. M. Ragosta, C. E. Whitwell, J. M. Burlitch, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3407; V. D. Romanenko, V. F. Shul'gin, V. V. Skopenko, L. N. Markovskii, *Zh. Obshchei Khim.* 54 (1984) 309.
- [42] Nikolaous Makropoulos, *Dissertation*, Universität München (2001) 42.
- [43] M.A. Putzer, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624 (1998) 263.

- [44] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 427 (1992) 275. M. Westerhausen, T. Bollwein, K. Polborn, *Z. Naturforsch.* 55b (2000) 51 und dort zitierte Literatur.
- [45] M. Westerhausen, M. Wieneke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 522 (1996) 137.
- [46] K. Takai, T. Kakiuchi, Y. Kataoka, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 2668.
- [47] S. Miyano, T. Ohtake, H. Tokumaso, H. Hachimoto, *Nippon Kagaku Kaishi* (1973) 381; *C. A.* 78 (1973) 159784.
- [48] J. J. Eisch, A. Piotrowski, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2043.
- [49] B. Martel, M. Varache, *J. Organomet. Chem.* 40 (1972) C53.
- [50] P. C. Andrews, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* 17 (1998) 779.
- [51] B. L. Benac, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4986.
- [52] R. Appel, I. Ruppert, *Z. anorg. allg. Chem.* 406 (1974) 131.
- [53] C. M. Ong, P. McKarns, D. W. Stephan, *Organometallics* 18 (1999) 4197.
- [54] C. M. Ong, P. McKarns, D. W. Stephan, *Organometallics* 18 (1999) 3775.
- [55] R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, S. A. Decker, M. Klobukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* 18 (1999) 4226.
- [56] A. Kasani, R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 1477.
- [57] C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 2939.
- [58] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* 469 (1994) 135.
- [59] M. Westerhausen, T. Bollwein, K. Polborn, *Z. Naturforsch.* 55b (2000) 51.
- [60] F. Bottomley, E. C. Ferris, P. S. White, *Acta Crystallogr.* C45 (1989) 816.
- [61] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 427 (1992) 275.
- [62] C. Wickleder, S. Masselmann, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 507.
- [63] B. Müller, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 117 und dort zitierte Literatur.
- [64] E. Bermejo, A. Castiñeiras, R. Domínguez, R. Carballo, C. Maichle-Mössmer, J. Strähle, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 961.
- [65] M. Noji, Y. Kidani, H. Koike, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 249.
- [66] M. L. Niven, G. C. Percy, D. A. Thornton, *J. Mol. Struct.* 68 (1980) 73.
- [67] G. V. Tsintsadze, T. K. Dzhashvili, A. M. Mamulashvili, L. I. Skirtladze, *Ref. Zh. Khim.* 20 (1979) 20V130.

- [68] A. Syamal, *J. Indian Chem. Soc.* 45 (1968) 343.
- [69] L. H. Polm, G. van Koten, C. J. Elsevier, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 353.
- [70] B. Müller, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 137.
- [71] P. C. Andrews, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* 17 (1998) 780.
- [72] M. A. Khan, D. G. Tuck, *Acta Crystallogr.* C40 (1984) 60.
- [73] R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 127 (1994) 1857.
- [74] (a) A. Monge, M. Martinez-Ripoll, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr.* B33 (1977) 2329.
(b) A. Monge, M. Martinez-Ripoll, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr.* B34 (1978) 2847.
- [75] M. Westerhausen, M. Wieneke, B. B. Rademacher, W. Schwarz, *Chem. Ber./Recueil* 130, (1997) 1499.
- [76] A. J. de Koning, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) 159.
- [77] A. L. Spek, *Cryst. Struct. Commun.* 11 (1982) 1621.
- [78] B. Rademacher, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621 (1995) 1395.
- [79] M. Kaupp, H. Stoll, H. Preuss, W. Kaim, T. Stahl, G. van Koten, E. Wissing, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5606.
- [80] P. O'Brian, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, J. R. Walsh, A. C. Jones, *J. Organomet. Chem.* 449 (1993) 1.
- [81] M. B. Hursthouse, M. Motevalli, P. O'Brian, J. R. Walsh, *Organometallics* 10 (1991) 3196.
- [82] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 851.
- [83] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [84] K.-H. Thiele, J. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 337 (1965) 260-267; K.-H. Thiele, H. Rau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 353 (1967) 127-134; H. Rau, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 355 (1967) 253-264; K.J. Fisher, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9 (1973) 921-925; J. Behm, S.D. Lotz, W.A. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 619 (1993) 849-852; J. Pickard, B. Straub, *Z. Naturforsch.* 50b (1995) 1517; H. Gornitzka, C. Hemmert, G. Bertrand, M. Pfeiffer, D. Stalke, *Organometallics* 19 (2000) 112-114.
- [85] J.G. Noltes, J. Boersma, *J. Organomet. Chem.* 9 (1967) 1-4; A.J. de Koning, J. Boersma, G.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) 159-172; E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 13 (1994) 2349-2356.
- [86] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 427 (1992) 275-287; M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* 443 (1993) 25-33.

- [87] W. Kaim, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3789; M. Westerhausen, B. Rademacher in A.J. Welch, S.K. Chapman (ed.): *The Chemistry of the Copper and Zinc Triads*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1993) 148-151.
- [88] E. Kimura, *Prog. Inorg. Chem.* 41 (1994) 443. weitere Beispiele in: A. Looney, G. Parkin, R. Alsfasser, M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 104 (1992) 57-58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 92-93; M. Ruf, F.A. Schell, R. Walz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber./Recueil* 130 (1997) 101-104; M. Rombach, C. Maurer, K. Weis, E. Keller, H. Vahrenkamp, *Chem. Eur J.* 5 (1999) 1013-1027.
- [89] G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 49-61.
- [90] J.T.B.H. Jastrzebski, J.M. Klerks, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* 210 (1981) C49-C53.
- [91] M. Kaupp, H. Stoll, H. Preuss, W. Kaim, T. Stahl, G. van Koten, E. Wissing, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5606-5618; E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 13 (1994) 2349-2356; E. Wissing, E. Rijnberg, P.A. van der Schaaf, K. van Gorp, J. Boersma, G. van Koten, *Organometallics* 13 (1994) 2609-2615; E. Wissing, K. van Gorp, J. Boersma, G. van Koten, *Inorg. Chim Acta* 220 (1994) 55-61.
- [92] A.L. Spek, J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, *Acta Cryst.* C43 (1987) 2006-2007; E. Wissing, S. van der Linden, E. Rijnberg, J. Boersma, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 13 (1994) 2602-2608.
- [93] E. Rijnberg, B. Richter, K.-H. Thiele, J. Boersma, N. Veldman, A.L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 56-63.
- [94] M.S. Chinn, J. Chen, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 6080-6084.
- [95] E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 13 (1994) 2349-2356.
- [96] M. D. Levin, P. Kaszynski, J. Michl, *Chem. Rev.* 100 (2000) 169-234.
- [97] Catarina Cova, *Diplomarbeit*, Universität München (2001).
- [98] S. Moorhouse, G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* 52 (1973) C5-C6.
- [99] M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* 421 (1991) 175-188.
- [100] C. Eaborn, N. Retta, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) 101.
- [101] M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* 443 (1993) 25-33.
- [102] H. Gornitzka, D. Stalke, *Organometallics* 13 (1994) 4398.

- [103] H. Gornitzka, D. Stalke, *Angew. Chem.* 106 (1994) 695; H. Gornitzka, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 693.
- [104] T. Kottke, D. Stalke, *Chem. Ber. / Recl.* 130 (1997) 1365.
- [105] J. R. Bowser, J. F. Bringley, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 15 (1985) 897-905.
- [106] O. M. Kekia, C. L. Watkins, L. K. Krannich, *Organometallics* 20 (2001) 582.
- [107] I. B. Gorrell, A. Looney, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4068-4069.
- [108] Nikolaous Makropoulos, *Dissertation*, Universität München (2001) 61.
- [109] J. Emsley: *The Elements*, W. de Gruyter: Berlin; 1994.
- [110] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1974) 895-896.
- [111] C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7160-7162.
- [112] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977) 2004-2009.
- [113] P. J. Corvan, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta* 34 (1979) L255-L258.
- [114] N. Auner, U. Klingebiel: *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer)*, Vol. 2, Thieme: New York, 1996; p. 280, 288.
- [115] Nikolaous Makropoulos, *Dissertation*, Universität München (2001) 53.
- [116] K. Issleib, H.-O. Fröhlich, *Chem. Ber.* 95 (1962) 374.
- [117] S.C. Goel, M.Y. Chiang, W.E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5636.
- [118] S.C. Goel, M.Y. Chiang, D.J. Rauscher, W.E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 160.
- [119] S.C. Goel, W.E. Buhro, N.L. Adolphi, M.S. Conradi, *J. Organomet. Chem.* 449 (1993) 9.
- [120] M.A. Matchett, M.Y. Chiang, W.E. Buhro, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1109.
- [121] J. G. Noltes, *Rec. Trav. Chim.* 84 (1965) 782.
- [122] A.J. Edwards, M.A. Paver, P.R. Raithby, C.A. Russell, D.S. Wright, *Organometallics* 12 (1993) 4687.
- [123] M.G. Davidson, A.J. Edwards, M.A. Paver, P.R. Raithby, C.A. Russell, A. Steiner, K.L. Verhorevoort, D.S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1989.
- [124] B. Rademacher, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621 (1995) 287.
- [125] A.M. Arif, A.H. Cowley, R.A. Jones, S.U. Koschmieder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 1319.
- [126] A. Eichhöfer, J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 619 (1993) 1360.
- [127] J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 621 (1995) 1681.
- [128] O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1229.

- [129] M. Westerhausen, M. Wieneke, K. Doderer, W. Schwarz, *Z. Naturforsch.* 51b (1996) 1439.
- [130] M. Wieneke, M. Westerhausen in N. Auner, J. Weis (Hrsg.): *Organosilicon Chemistry IV - From Molecules to Materials*; WILEY-VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (2000) 281.
- [131] A. Tzschach, H. Haeckert, *Z. Chem.* 6 (1966) 265.
- [132] T. J. Groshens, K. T. Higa, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.* 463 (1993) 97.
- [133] W.S. Rees, O. Just, H. Schumann, R. Weimann, *Polyhedron*, 17 (1998) 1001.
- [134] H. Schumann, J. Gottfriedsen, S. Dechert, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 747.
- [135] H. Günther, *Angew. Chem.* 19 (1972) 907.
- [136] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart 1995.
- [137] D. E. Frantz, R. Fässler, C. S. Tomooka, E. M. Carreira, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 373.
- [138] M. Kunert, M. Bräuer, O. Klobes, H. Görls, E. Dinjus, E. Anders, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 1803 und dort zitierte Literatur.
- [139] I. Marek, *Chem. Rev.* 100 (2000) 2887.
- [140] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.* 113 (2001) 702.
- [141] M. Witanowski, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR-Spectrosc.* 11B (1981) 1.
- [142] M. Witanowski, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR-Spectrosc.* 18 (1986) 1.
- [143] Konstantin Karaghiosoff, Universität München, pers. Mitteilung.
- [144] Yu. A. Strelenko, V. N. Torocheshnikov, N. M. Sergeev, *J. Magn. Reson.* 89 (1990) 123.
- [145] M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR-Spectrosc.* 25 (1993) 1.
- [146] T. Konakahara, M. Matsuki, K. Sato, *Heterocycles* 22 (1984) 1319.
- [147] T. Konakahara, M. Matsuki, S. Sugimoto, K. Sato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1987) 1489.
- [148] H. Ahlbrecht, G. Rauchsvalbe, *Tetrahedron Letters* 51 (1971) 4897.
- [149] D. Kowalski, R. Fröhlich, G. Erker, *Z. Naturforsch.* 51b (1996) 1053.
- [150] G. Erker, R. Pfaff, D. Kowalski, E. U. Würthwein, C. Krüger, R. Goddard, *J. Org. Chem.* 58 (1993) 6771.
- [151] C. Moureu, G. Mignonac, *Compt. Rend.* 158 (1914) 1395.
- [152] C. Moureu, G. Mignonac, *Ann. Chem.* 15 (1920) 322.
- [153] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 619 (1993) 675.

- [154] Vollhardt, K. P. C., *Organische Chemie*, Übers. Von H. Butenschön – 1. korr. Nachdr. d. 1. Aufl. – Weinheim, VCH, 1990.
- [155] D. F. Shriver, *Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [156] D. Perrin, W. Amarego, P. Perrin: *Purification of laboratory chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press, New York, 1981.
- [157] Programmsystem SHELXTL-PLUS 4.0 Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison / Wisconsin (USA) 1989.
- [158] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna: SIR-97: *a new tool for crystal structure determination and refinement*; *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 115.
- [159] G. M. Sheldrick, Programmsystem *SHELXL-93 / SHELXL-97*, Göttingen (a) 1993 / 1997.
- [160] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Cryst. A* 24 (1968) 321.
- [161] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 3175.
- [162] T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2nd Ed., D. Reidel, Dordrecht, 1984.
- [163] *Resview*-Programmsystem, H. Schwenk-Kircher, Universität München 1997.
- [164] Programmsystem *Diamond 2.1c*, Crystal Impact GmR, Author Klaus Brandenburg, 1996 / 1999.
- [165] Die kristallographische Daten für die Strukturen sind im Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, U. K. [Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit @ccdc.cam.ac.uk; www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>] kostenlos unter Angabe der Hinterlegungsnummer anzufordern.
- [166] H. D. Flack, *Acta Cryst.* A39 (1983) 876.