Erste Reaktion von Dizinkocen unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung

Daniella Schuchmann, Ulrich Westphal, Stephan Schulz,* Ulrich Flörke, Dieter Bläser und Roland Boese

((Prof. Dr. E. Niecke zum 70. Geburtstag gewidmet))

Seit der bahnbrechenden Synthese von Cp^*_2Zn_2 **1**,^[1] der ersten Verbindung mit einer Zn-Zn-Bindung, durch Carmona et al. im Jahr 2004, wurden vier weitere Verbindungen des Typs R_2Zn_2 durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten ($\text{R} = \text{Et-Me}_4\text{Cp}$,^[2] $[2,6-(2,6-i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-C}_6\text{H}_3]$,^[3] $\{[(2,6-i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}\}_2\text{CH}\}$,^[4] $[(2,6-i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}]$,^[5] $\{\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}-(2,6-i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\}$,^[6] $1,2\text{-Bis}[(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imino}]\text{-acenaphthen (dpp-bian)}$ ^[7]) synthetisiert und strukturell charakterisiert. Obwohl die Natur der Zn-Zn-Bindung insbesondere von Cp-substituierten Verbindungen von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht wurde,^[8] ist über die Reaktivität derartiger Verbindungen nur wenig bekannt. Lediglich Carmona et al. berichtete über Reaktionen von **1** mit H_2O , $t\text{-BuOH}$, NCXyl ^[1] und anderen Lewis-Basen (NMe_3 , Pyridin, PMe_3 , ...),^[2] bei denen entweder keine Reaktion oder aber Disproportionierung in elementares Zink und der entsprechenden Zn(II)-Verbindung beobachtet wurde. Reaktionen mit ZnR_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Mes) führen zu Halbsandwichkomplexen Cp^*ZnR und mit Jod erfolgt Oxidation unter Bildung von Cp^*_2Zn und ZnI_2 , während bei Umsetzungen mit H_2 , CO , CO_2 keine Reaktion beobachtet wurde. Diesen Untersuchungen zufolge erscheinen Reaktionen unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung problematisch.

Wir interessieren uns seit kurzem für Organozinkverbindungen mit sterisch weniger anspruchsvoll substituierten, N,N'-chelatisierenden Amidinatliganden,^[9] aus denen u. a. Verbindungen mit Zn-Zn-Bindung synthetisiert werden sollen. Parallel dazu untersuchen wir die Reaktivität der Zn-Zn-Bindung. Hierbei richtete sich unser Fokus auf Dizinkocen Cp^*_2Zn_2 **1**, da diese Verbindung aufgrund der sterischen und elektronischen Flexibilität des Cp^* -Liganden am aussichtsreichsten für Folgereaktionen erscheint.^[10] Da wir in den vergangenen Jahren detailliert die Lewis-Azidität von Gruppe 13-Verbindungen untersuchten, interessierten wir uns zu-

nächst für die Lewis-Azidität von Cp^*_2Zn_2 **1**. Hierzu untersuchten wir dessen Reaktion mit der starken Lewis-Base 4-Dimethylaminopyridin (dmap), mit der wir in früheren Untersuchungen zahlreiche Addukte synthetisieren konnten.^[11] Wir berichten hier über die Bildung des unerwarteten Lewis Säure-Base Adduktes **2**, in dem zwei dmap-Moleküle unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung geminal an ein Zn-Zentrum binden. Zum Vergleich wurde die analoge Reaktion mit Cp^*_2Zn , die unter Bildung von $\text{Cp}^*_2\text{Zn}(\text{dmap})$ **3** verläuft, untersucht.

1 reagiert sowohl mit zwei Äquivalenten als auch mit einem Überschuß dmap bei 0 °C in einer Lösung aus Toluol und Pentan (1:4) zu **2**, welches nach Kristallisation bei -30 °C in Form hellgelber Kristalle isoliert wurde. Im Unterschied zu den geschilderten Reaktionen mit anderen Lewis-Basen erfolgt keine Disproportionierung der niedervalenten Zn-Atome.^[2] Die analoge Reaktion von Cp^*_2Zn mit dmap ergibt $\text{Cp}^*_2\text{Zn}(\text{dmap})$ **3**.

Scheme 1. Synthese der dmap-Addukte $\text{Cp}^*\text{Zn-Zn}(\text{dmap})_2\text{Cp}^*$ **2** und $\text{Cp}^*_2\text{Zn}(\text{dmap})$ **3**

¹H- und ¹³C-NMR Spektren von **2** und **3** zeigen Resonanzen der Cp^* -Substituenten sowie von dmap. Das Vorliegen einer hydridverbrückten Spezies für **2** kann ausgeschlossen werden, da weder das ¹H NMR Spektrum eine Resonanz im Bereich zwischen 4 und 5 ppm noch das IR Spektrum eine für Zinkhydride typische Bande im Bereich zwischen 1650 und 1900 cm^{-1} zeigt.^[12] Einkristalle von **2**, die aus einer Lösung in Pentan/Toluol erhalten wurden, zeigen im ¹H NMR Spektrum zusätzliche Resonanzen für Toluol. Für die Cp^* -Gruppen wird bei 25 °C jeweils nur ein Signal detektiert (δ 2.03 **2**, 2.08 ppm **3**), was auf schnelle Austauschprozesse zwischen den chemisch nicht äquivalenten Cp^* -Liganden in **2** sowie auf η^5 -

[*] Prof. Dr. S. Schulz, D. Schuchmann, Dr. U. Westphal, D. Bläser, Prof. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstr. 5-7, S07 S03 C30, 45117 Essen
Fax: (+) 201-183 3830
E-mail: stephan.schulz@uni-due.de
Homepage: <http://www.uni-duisburg-essen.de/chemie/institute.shtml>

Dr. U. Flörke
Department Chemie, Universität Paderborn
Warburger Str. 100, J6.214, 33098 Paderborn

[**] S. Schulz dankt der DFG für die finanzielle Förderung, D. Schuchmann dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

gebundene Cp*-Gruppen bzw. auf eine fluktuierende Struktur der Cp*-Gruppen hindeutet. Erst bei -95 °C spaltet die Cp*-Resonanz von **2** in zwei einzelne breite Resonanzen (δ 2.48, 2.73) gleicher Intensität auf. Zudem zeigen temperaturabhängigen ¹H-NMR Spektren von **2** eine starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Cp*- und dmap-Protonenresonanzen von der Messtemperatur, was auf temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktionen hindeutet.^[13] Aus diesen ¹H-NMR Spektren wurde die Dissoziationsenthalpie von **2** ($\Delta H_{Diss} = -40.4$ kJ/mol) in Lösung berechnet.^[14] Die Dissoziationsenthalpie von **3** ($\Delta H_{Diss} = -50.6$ kJ/mol) wurde auf analoge Weise experimentell bestimmt. Sie belegt die vergleichsweise größere Lewis-Basizität von Cp*₂Zn gegenüber Cp*₂Zn₂.

Abb. 1. Molekülstruktur von **2**. H-Atome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn1-Zn2 2.418(1), Zn1-C1 2.425(2), Zn1-C2 2.395(2), Zn1-C3 2.328(2), Zn1-C4 2.300(2), Zn1-C5 2.360(2), Zn2-C11 2.174(2), Zn2-N1 2.115(2), Zn2-N3 2.125(2); Cp*_{centr.}-Zn1-Zn2 159.6, Zn1-Zn2-C11 115.4(1), N1-Zn2-N3 95.3(1), N1-Zn2-Zn1 105.0(1), N3-Zn2-Zn1 110.1(1), N1-Zn2-C11 113.9(1), N3-Zn2-C11 115.0(1).

Einkristalle wurden aus Lösungen in *n*-Pentan/Toluol (**2**) bzw. *n*-Pentan (**3**) nach Lagerung bei -30 °C erhalten.^[15] Das Zn-Atom in **3** ist von einem dmap-Liganden sowie zwei η^2 -gebundenen Cp*-Gruppen (Zn1-C10 2.090(5), Zn1-C12 2.483(5); Zn1-C20 2.169(5), Zn1-C22 2.300(5) Å) koordiniert. Im Gegensatz dazu bildet sich mit dem sterisch weniger anspruchsvollen ZnMe₂ das Bisaddukt (dmap)₂ZnMe₂.^[16] In **2** koordinieren dagegen überraschenderweise zwei Lewis-Basen (dmap) geminal an ein Zn-Atom (Zn2), während das zweite Zn-Atom (Zn1) lediglich einen η^5 -gebundenen Cp*-Liganden trägt (Cp*_{centr.}-Zn1 2.033 Å; vergl. 2.04 Å in **1**).^[17] Das Zn1-Atom liegt im Gegensatz zu **1** nicht zentriert über dem Cp*-Liganden, so dass die Zn-C_{Cp*}-Bindungslängen (2.300(2) - 2.425(2) Å) stärker variieren als die in **1** (2.27 - 2.30 Å).^[1a] Die Koordinationssphäre von Zn2 wird von einem σ -gebundenen Cp*-Rest (Zn2-C11 2.174(2) Å) komplettiert, die Abstände zu den nächsten Ring-C-Atomen (Zn2-C15 2.696(3), Zn2-C12 2.773(3) Å) sind deutlich länger. Die Zn-N-Bindungslängen in **2** (Zn2-N1 2.115(2), Zn2-N3 2.125(2) Å) sind im Vergleich zu der in **3** (Zn1-N1 2.024(3) Å) signifikant verlängert, jedoch kürzer als zum vierfach-koordinierten

Zn-Atom in Me₂Zn(dmap)₂ (Zn1-N1/2 2.177(2) Å).^[16] Die zentrale Zn1-Zn2 Bindungslänge ist infolge der Erhöhung der Koordinationszahl an Zn2 mit 2.418(1) Å im Vergleich zu der in **1** (2.305(3) Å) um über 11 pm aufgeweitet. Dieser Abstand ist länger als der aller bekannten Zn₂-Verbindungen, die typischerweise Zn-Zn-Abstände von 2.29-2.35 Å aufweisen,^[1-7] allerdings vergleichbar zu Zn-Zn-Abständen in H-verbrückten Organozinkhydriden [RZnH]₂ (R = [2,6-(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)-C₆H₃] 2.408(1) Å,^[3] [(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)N(Me)C]₂CH] 2.451(1) Å^[18]). Im Gegensatz zur nahezu linearen Struktur von **1** (177.4(1)°) zeigt **2** infolge der Koordination der dmap-Moleküle eine deutliche Abweichung von der linearen Anordnung. Hierbei ist die Abwinklung des η^5 -gebundenen Cp*-Liganden (Zn2-Zn1-Cp*_{centr.} 159.6°) erwartungsgemäß weniger stark ausgeprägt als die des σ -gebundenen Cp*-Liganden (Zn1-Zn2-C11 115.4(1)°). Die dmap-Moleküle stehen nahezu orthogonal zueinander, wobei der N1-Zn2-N3 Bindungswinkel (95.3(1)°) signifikant kleiner ist als die N-Zn2-Zn1- (105.0(1), 110.1(1)°) und N-Zn2-C11-Bindungswinkel (113.9(1), 115.0(1)°).

Abb. 1. Molekülstruktur von **3**. H-Atome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn1-C10 2.090(5), Zn1-C12 2.483(5), Zn1-C20 2.169(5), Zn1-C22 2.300(5), Zn1-N1 2.024(3); N1-Zn1-C10 115.6(2), N1-Zn1-C20 115.8(2).

Um die Bildung und die Bindungsverhältnisse von **2** besser zu verstehen, wurden DFT Rechnungen durchgeführt.^[19] Die Bildung von Cp*₂Zn₂(dmap) **1'** durch Koordination von einem dmap-Molekül an Cp*₂Zn₂ **1** verläuft exotherm (-4.6 kcal/mol). Die Zn-Zn-Bindungslänge bleibt hierbei nahezu konstant (von 2.36 **1** auf 2.37 **1'** Å), allerdings kommt es zu einer Ladungsverschiebung. In **1** tragen beide Zn-Atome eine Ladung von 0.89, während in **1'** das dmap-koordinierte Zn-Atom elektropositiver (0.99) ist als das zweite Zn-Atom (0.76). Die Koordination eines zweiten dmap-Moleküls in vicinaler Position verläuft endotherm (+2.6 kcal/mol), während für die geminale Anordnung eine stark exotherme Reaktion berechnet wird (-9.2 kcal/mol). Die Bildung von **2** mit geminaler Koordination der Lewis-Basen ist demzufolge mit -13.8 kcal/mol (-57.7 KJ/mol) signifikant günstiger als die vicinale Anordnung (-2.0 kcal/mol). Die Zn-Zn-Bindungslänge von **2** wird infolge der Koordination des zweiten dmap Moleküls auf 2.44 Å aufgeweitet, was sehr gut mit dem experimentell bestimmten Abstand 2.418(1) Å übereinstimmt. Beide Zn-Atome tragen eine stark unterschiedliche Ladung, wobei Zn1 (0.60) im Vergleich zum dmap-koordinierten

Zn₂ (1.15) erwartungsgemäß eine deutlich höhere Ladungsdichte aufweist. Die NBO-Analyse zeigt eine Abnahme der Bindungsordnung von 0.93 (96.7% s, 2.1% p, 1.2% d) in **1** zu 0.85 (92.9% s, 7.0% p, 0.1% d) in **2** aufgrund einer Besetzung des Zn-Zn antibindenden LUMO's, was gut mit publizierten Bindungsanalysen von **1** übereinstimmt.^[1b]

Mit der überraschenden Bildung von **2** wurde erstmalig eine Reaktion von Cp*₂Zn₂ **1** realisiert, die unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung verläuft. Die stark exotherme Bildung von **2** legt nahe, zukünftig weitere Addukte mit starken Lewis-Basen synthetisieren zu können und detailliertere Kenntnisse über die Reaktivität von **1** und die chemischen Stabilität der Zn-Zn Bindung zu erhalten.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung getrocknet und vor Gebrauch entgast. ¹H und ¹³C{¹H} NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 500 Spektrometer aufgenommen und gegen die Resonanzen des Lösungsmittels (C₆D₆H: ¹H: δ = 7.154; ¹³C: δ = 128.0) referenziert. IR-Spektren wurden auf einem ALPHA-T FT-IR-Spektrometer. Schmelzpunkte wurden in versiegelten Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

2: Eine Lösung von 0.20 g Cp*₂Zn₂ (0.5 mmol) in 5 mL Pentan wird bei 0 °C mit einer Lösung von 0.24 g dmap (2.0 mmol) in 5 mL Toluol versetzt, 2 h bei -25 °C gerührt, mit weiteren 5 mL Pentan versetzt und anschließend bei -30 °C gelagert. Hellgelbe Kristalle von **2-Toluol** werden nach 7 Tagen erhalten.

Ausbeute (isolierte Kristalle) 0.08 g (0.12 mmol, 25%). Schmelzpunkt: 105 °C. ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 2.03 (s, 30 H, C₅Me₅), 2.09 (s, 1.5H, Toluol), 2.20 (s, 12 H, NMe₂), 6.09 (dd, ³J_{HH} = 6.3 Hz, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 4 H, C(3)-H), 6.89-7.20 (m, 2.5H, Toluol), 8.46 (dd, ³J_{HH} = 6.3 Hz, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, C(2)-H). ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 10.4 (C₅Me₅), 38.3 (NMe₂), 106.8 (C(3)), 109.0 (C₅Me₅), 150.5 (C(2)), 154.3 (C(4)). IR (Nujol): ν = 2853, 1611, 1461, 1377, 1224, 1013, 802 cm⁻¹.

3: Eine Lösung von 0.67 g Cp*₂Zn (2.0 mmol) und 0.48 g dmap (4.0 mmol) in 15 mL Hexan werden unter Rückfluß erhitzt und anschließend bei -30 °C gelagert. Farblose Kristalle von **2** werden nach 36 h erhalten.

Ausbeute (isolierte Kristalle) 0.49 g (1.1 mmol, 55%). Schmelzpunkt: 205 °C. ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.99 (s, 6 H, NMe₂), 2.08 (s, 30 H, C₅Me₅), 5.68 (dd, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, C(3)-H), 7.22 (dd, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, C(2)-H). ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 12.3 (C₅Me₅), 38.3 (NMe₂), 105.3 (C(3)), 114.1 (C₅Me₅), 147.5 (C(2)), 154.5 (C(4)). IR (Nujol): ν = 2923, 1623, 1546, 1440, 1390, 1261, 1228, 1075, 1021, 801, 604 cm⁻¹.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

Keywords: Niedervalente Verbindungen · Lewis Säuren · Zink · Röntgenbeugung

- [1] a) I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, 305, 1136-1138; b) D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1270-1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1244-1247. Siehe auch folgenden Übersichtsartikel: E. Carmona, A. Galindo, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6626-6637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6526-6536.
- [2] A. Griirane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 693-703.
- [3] a) Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5939-5942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5807-5810; b) Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fisch-

- er, W. A. Merrill, E. Rivard, R. Wolf, J. C. Fetting, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10847-10857.
- [4] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, H. Wang, X.-J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11944-11945.
- [5] X.-J. Yang, J. Yu, Y. Liu, Y. Xie, H. F. Schaefer, Y. Liang, B. Wu, *Chem. Commun.* **2007**, 2363-2365.
- [6] Y.-C. Tsai, D.-Y. Lu, Y.-M. Lin, J.-K. Hwang, J.-S. K. Yu, *Chem. Commun.* **2007**, 4125-4127.
- [7] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4380-4383; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4302-4305.
- [8] a) Y. Kan, *J. Mol. Struct. Theochem* **2007**, 805, 127-132; b) A. Velazquez, I. Fernández, G. Frenking, G. Merino, *Organometallics* **2007**, 26, 4731-4736; c) M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **2007**, 333, 201-207; d) K. N. Pandey, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1058-1063; e) H. Wang, C. Yang, B. Wan, K.-L. Han, *J. Theor. Comp. Chem.* **2006**, 5, 461-473; f) M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *J. Mol. Struct. Theochem* **2006**, 776, 113-123; g) J. W. Kress, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 7757-7763; h) Y. Xie, H. F. Schaefer, III, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2818-2819.
- [9] a) T. Eisenmann, J. Khanderi, S. Schulz, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 507-513; b) M. Münch, U. Flörke, M. Bolte, S. Schulz, D. Gudat, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1535-1539; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1512-1516; c) S. Schulz, M. Münch, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [10] a) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969-990; b) P. H. M. Budzelaar, J. J. Engelberts, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **2003**, 22, 1562-1576.
- [11] a) F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 161-166; b) S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2000**, 19, 2640-2643.
- [12] a) M. Krieger, R. O. Gould, B. Neumüller, K. Harms, K. Dahnke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1434-1442; b) A. Looney, R. Han, I. B. Gorrell, M. Cornebise, K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, 14, 274-288; c) R. Han, I. B. Gorrell, A. Looney, G. Parkin, *Chem. Commun.* **1991**, 717-719; d) W. Kläui, U. Schilde, M. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1598-1601.
- [13] Temperaturabhängige NMR-Spektren von **2** finden sich im elektronischen Supplement.
- [14] a) M. B. Power, J. R. Nash, M. D. Healy, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, 11, 1830; b) A. Kuczkowski, S. Schulz, Martin Nieger, P. R. Schreiner, *Organometallics* **2002**, 21, 1408. Die Daten sind im Supplement zusammengefasst.
- [15] Bruker AXS SMART APEX CCD Diffraktometer (MoK_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å; T = 203(2) K, 3). Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467) und mit allen unabhängigen Strukturfaktoren (F²) verfeinert. Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome mittels eines Reitermodells (SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997). **2:** C₃₄H₅₀N₄Zn₂·0.25 C₇H₈, M = 666.54, farblose Kristalle (0.28 x 0.22 x 0.13 mm); triklin, Raumgruppe P-1; a = 10.8055(6), b = 11.1214(6), c = 17.1985(9) Å; α = 71.822(2), β = 89.356(3), γ = 75.260(3)°, V = 1893.78(18) Å³; Z = 2; μ = 1.293 mm⁻¹; ρ_{ber.} = 1.169 g cm⁻³; 73213 Reflexe (2θ_{max} = 58°), 11020 unabhängig (R_{int} = 0.0640); 395 Parameter; max./min. Restelektroendichte 1.054 eÅ⁻³/–0.285 eÅ⁻³; max./min. Transmission 0.8816/0.7820; R₁ = 0.0463 (I > 2σ(I)), wR₂ (alle Daten) = 0.1367. Fehlgeordnetes Toluol (C₆I-C₆IV) mit Inversionszentrum; SOF 0.5. **3:** C₂₇H₄₀N₂Zn, M = 457.98, farblose Kristalle (0.48 x 0.44 x 0.13 mm); Triklin, Raumgruppe P-1; a = 9.848(5), b = 10.104(6), c = 14.489(8) Å; α = 98.791(11), β = 98.449(11), γ = 111.355(11)°, V = 1294.4(12) Å³; Z = 2; μ = 0.963 mm⁻¹; ρ_{ber.} = 1.175 g cm⁻³; 10044 Reflexe (2θ_{max} = 59°), 5669 unabhängig (R_{int} = 0.0826); 283 Parameter; max./min. Restelektroendichte 0.989 eÅ⁻³/–0.560 eÅ⁻³; max./min. Transmission 0.8850/0.6549; R₁ = 0.0253 (I > 2σ(I)), wR₂ (alle Daten) = 0.0695. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-694349 (**2**) und CCDC-694247 (**3**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert

werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB21EZ (Fax: (+44)1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [16] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5813-5815; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5668-5670.
- [17] Parallel zu dieser Arbeit berichten Jones et al. über Reaktionen einer niedervalenten Mg-Verbindung mit vier verschiedenen Lewis-Basen, bei denen ausnahmslos die erwarteten vicinalen Bisaddukte gebildet wurden. Diese wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse zweifelsfrei charakterisiert. *Angew. Chem.* 2008, im Druck, DOI:10.1002/ange.200803960.
- [18] H. Hao, C. Cui, H. W. Roesky, G. Bai, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* **2007**, 1118-1119.
- [19] DFT-Rechnungen wurden mit dem Gaussian03 Programmpaket (M.J. Frisch, et al. *Gaussian 03*, Revision D.02; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2003, vollst. Zitat im Supplement) durchgeführt. Molekülstrukturen wurden auf B3LYP/SVP-Niveau energieoptimiert; SVP ist der split-valence Basissatz mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen von Ahlrichs et al. Berechnete Ladungsdichten aus NBO Populationsanalysen für **2** werden im Supplement angegeben.
-

Niedervalente Lewis-Säure

Daniella Schuchmann, Ulrich Westphal,
Stephan Schulz,* Ulrich Flörke, Dieter
Bläser und Roland Boese

Page – Page

Erste Reaktion von Dizinkocen unter
Erhalt der Zn-Zn-Bindung

Cp*₂Zn₂ **1** reagiert mit einem vierfachen Überschuss der starken Lewis-Base 4-Dimethylaminopyridin (dmap) unter Bildung des unerwarteten Lewis Säure-Base Adduktes **2**, in dem zwei dmap-Moleküle unter Erhalt der Zn-Zn-Bindung geminal an ein Zn-Zentrum binden.

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub

universitäts
bibliothek

Dieser Text wird über DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt. Die hier veröffentlichte Version der E-Publikation kann von einer eventuell ebenfalls veröffentlichten Verlagsversion abweichen.

DOI: 10.1002/ange.200803736

URN: urn:nbn:de:hbz:464-20201030-091520-3

This is the peer reviewed version of the following article: Angew. Chem. 2009,121, 821-824 which has been published in final form at: <https://doi.org/10.1002/ange.200803736>

Alle Rechte vorbehalten.