

Monofunktionelle tetraedrische Zink-Komplexe L^3ZnX [$L^3 = \text{Tris(pyrazolyl)borat}$]

Ralf Alsfasser^a, Anne K. Powell^a, Swiatoslaw Trofimenko^b und Heinrich Vahrenkamp^{*a}

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg^a,
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg, F.R.G.

Du Pont Polymers, Experimental Station, Building 302/216^b,
P.O. Box 80302, Wilmington, Delaware, 19880-0302, U.S.A.

Eingegangen am 6. November 1992

Key Words: Zinc complexes / Tris(pyrazolyl)borate ligands / Reactivity

Monofunctional Tetrahedral Zinc Complexes L^3ZnX [$L^3 = \text{Tris(pyrazolyl)borate}$]

The pyrazolyl borates $K[HBpz_3^*]$ (abbreviated KL^3 , $pz^* = 3$ -phenyl-, 3-tolyl-, 3-anisyl-, 3,5-diphenyl pyrazolyl) react with zinc salts ZnX_2 ($X = Cl, Br, I, NO_3$) to form the mononuclear neutral tetrahedral zinc complexes L^3ZnX (1–4). The corresponding alkylzinc complexes L^3ZnR (5–8; $R = Me, Et, tBu, Ph$) result either from L^3ZnCl and LiR or from $ZnEt_2$ and KL^3 . These alkylzinc compounds are remarkably stable towards oxidation and hydrolysis. For specific cases the reaction of L^3ZnR with carboxylic acids is found to yield the carboxylates $L^3ZnOCOR$ (9, 10), and likewise with thioacetic acid to yield

the thioacetates $L^3ZnSCOMe$ (11). Facile cleavage of L^3ZnR with thiols and selenophenol produces the thiolates L^3ZnSR (12, 13) and the selenolates $L^3ZnSePh$ (14). The complexes L^3ZntBu which are the most reactive of the alkylzinc compounds are cleaved by H_2O , H_2S , NH_3 and various OH and NH compounds with formation of the bis(ligand) complexes $Zn(L^3)_2$ (15). Crystal structure determinations of one L^3ZnX complex each for $X = NO_3$ (4a), CH_3 (5a), $SCOMe$ (11a), and SEt (12a) confirm the nature of the compounds and the relation of 4a and 12a to the active centers of zinc-containing enzymes.

In Zink-haltigen Biomolekülen ist das Zink-Ion in aller Regel tetraedrisch koordiniert. Dies scheint mit den für die biologische Rolle von Zink wichtigen Eigenschaften – hohe Labilität, hohe Lewis-Acidität, starke Acidifizierung eines koordinierten Wassermoleküls – in vorteilhafter Weise korreliert zu sein^[1–3]. Für Versuche, die natürlichen Funktionen von Zink in einfachen Modellverbindungen nachzuvollziehen, ergeben sich aber Probleme durch mangelnde Inertheit oder die Neigung zur Erhöhung der Koordinationszahl^[4–6]. Diese Probleme lassen sich über den Chelateffekt durch den Einsatz mehrzähliger Liganden vermindern. So wurden z.B. erfolgreiche Versuche unternommen, Carboanhydrase-Aktivität mit L^3ZnCl -Komplexen [$L^3 = \text{Tris(imidazolyl)phosphan}$]^[7] oder Phosphatase-Aktivität mit $L^3Zn(H_2O)$ -Komplexen ($L^3 = 1,5,9\text{-Triazacyclododecan}$)^[8] zu modellieren.

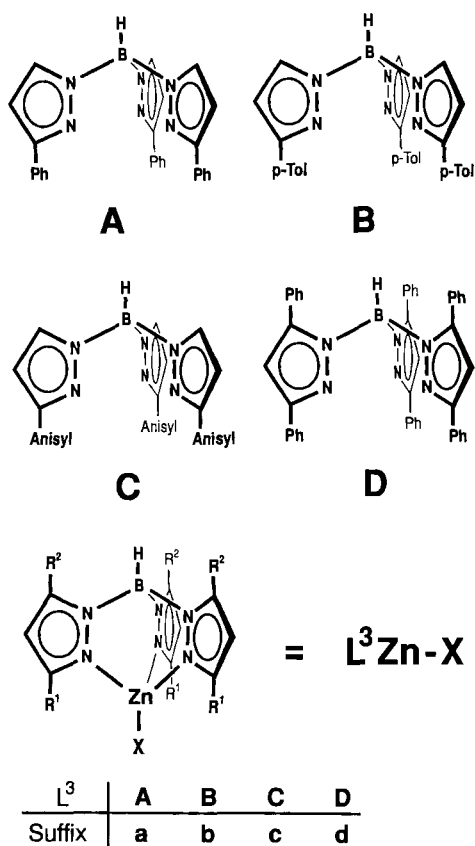
Unsere Versuche zielen auf die Modellierung der Enzymfunktionalität von Zink in einer tetraedrischen L^3ZnX -Bindungssituation. Hierbei repräsentiert L^3 die Protein-Umgebung bzw. einen dreizähligen Liganden, während X ein Wassermolekül, eine OH -Gruppe oder das reagierende Substrat darstellt. Aus der Literatur und durch unsere eigenen Untersuchungen ist bekannt, daß dabei an die L^3 -Liganden besondere Anforderungen zu stellen sind. Denn einfache dreizählige Liganden wie Triazacyclononan^[9,10], Tris(aminomethyl)methan^[11,12], *cis*-Triaminocyclohexan^[13,14], Tris(pyridyl)phosphan^[15] und Hydrotris(pyrazolyl)borat^[16] bevorzugen andere als die L^3ZnX -Koordination, z. B. die oktaedrische Ligandenumgebung.

Zur Begünstigung niedrigerer Koordinationszahlen am Zink-Ion ist deshalb eine Erhöhung der Sperrigkeit der dreizähligen Liganden erforderlich. Dies ist präparativ mit vertretbarem Aufwand für die Pyrazolylborate zu verwirklichen. So haben wir eine Reihe von Hydrotris(pyrazolyl)borat-Liganden mit Substituenten in 3-Stellung beschrieben^[17–21]. In deren Metall-(auch Zink-)Komplexen begünstigt die Hülle der 3-Substituenten um das Metall-Ion kleinere Koordinationszahlen als sechs^[17–19]. Wir konnten damit die Untersuchung des chemischen und enzymanalogen Verhaltens tetraedrischer Komplexe L^3ZnX beginnen, worüber in Kurzmitteilungen berichtet wurde^[22–24].

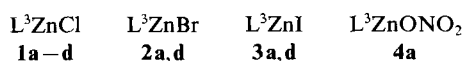
Die vorliegende Arbeit beschreibt die Chemie und Funktionalität von Komplexen L^3ZnX mit den Liganden **A–D**, die alle am Pyrazol-Ring in 3-Stellung einen aromatischen Substituenten tragen. In der Numerierung der erhaltenen Verbindungen wird dabei durch die Kleinbuchstaben **a–d** auf das Vorliegen der Liganden **A–D** Bezug genommen. Untersuchungen mit ähnlicher Zielsetzung und ähnlichen Pyrazolylborat-Liganden wurden gleichzeitig mit uns auch von den Arbeitsgruppen Parkin^[25–27] und Kitajima^[28–30] vorgenommen.

Komplexe L^3ZnX ($X = \text{Hal}, NO_3$)

Als Ausgangspunkt der Untersuchungen und zur Sicherstellung der tetraedrischen Koordination von Zink dienten die Komplexe L^3ZnX , die sich auf die einfachen Zink-Salze ZnX_2 zurückführen lassen. Wie schon für L^3 -Liganden dieses Typs beschrieben^[17–19], ließen sie sich unschwer durch Zu-



sammengabe der Zink-Salze ZnX_2 mit den Kalium-Salzen der Liganden A–D in Methanol darstellen. Die Verbindungen 1–4 fielen in sehr guten Ausbeuten und in der Regel analysenrein an.



Die Konstitution von 1–4 ist durch ihre Spektren (s.u.) leicht zu belegen. Ihre tetraedrische Geometrie für den Fall einzähliger Liganden läßt sich durch Analogieschluß aus mehreren Strukturanalysen verwandter Komplexe^[17,18,31] ableiten. Die Koordination des potentiell zweizähligen Liganden Nitrat wurde durch Strukturanalyse von 4a ermittelt. Deren Ergebnis ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Der Nitrat-Ligand nimmt in 4a eine Position ein, die zwischen der einzähligen und symmetrisch zweizähligen Koordination liegt. Dies zeigt sich an den zwei sehr unterschiedlichen Zn–O-Abständen von 195 und 248 pm und an der Abwinkelung der Zn–O1-Bindung aus der dreizähligen Symmetrieachse des L^3Zn -Molekülteils (vgl. O1–Zn–N–Winkel). Wengleich dies nicht ungewöhnlich für Nitrat-Liganden ist^[32] und sogar einzählige und zweizählige Zink-Koordination im selben Molekül vorkommen können^[15], stellt es in der vorhandenen Ligandenumgebung in 4a eine Abweichung von der Norm dar, da hier fast ausnahmslos einzählige Koordination beobachtet wird^[17–30]. Es ist naheliegend, dafür elektronische Gründe anzunehmen, zumal Parkin nach unserer Kurzmitteilung^[22] berichtete, daß in den analogen 3-*tert*-Butylpyrazolylborat-Komplexen

L^3MONO_2 von Nickel und Kupfer der Nitrat-Ligand symmetrisch zweizählige gebunden ist, während er in den Cobalt- und Zink-Verbindungen wie in 4a koordiniert ist^[33]. Wesentliche Effekte auf die anderen beteiligten Bindungslängen in 4a (Zn–N, N–O) treten nicht ein; diese bewegen sich im bekannten Rahmen^[17,18,32,33].

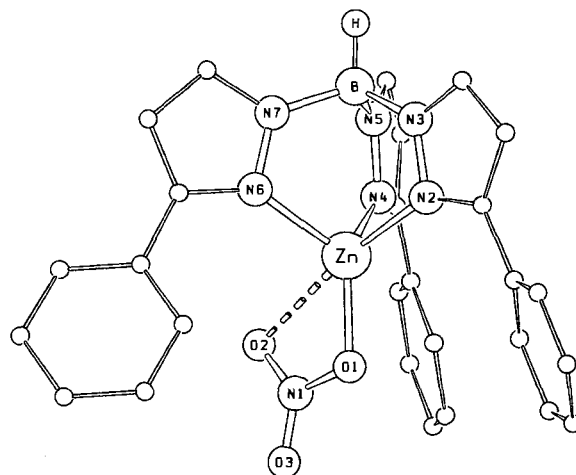


Abb. 1. Molekülstruktur von 4a; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Zn–O1 194.7(3), Zn–O2 247.5(3), Zn–N2 205.5(3), Zn–N4 202.0(4), Zn–N6 202.5(3), O1–N1 131.2(4), N1–O2 122.4(5), N1–O3 121.4(7); O1–Zn–N2 114.2(1), O1–Zn–N4 126.7(1), O1–Zn–N6 124.2(1), Zn–O1–N1 104.3(3), O1–N1–O2 116.7(4), O1–N1–O3 118.4(4), O2–N1–O3 124.8(4)

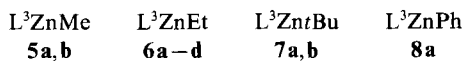
Der semizweizählige Nitrat-Ligand in 4a ist isoelektronisch zum Hydrogencarbonat-Liganden. Damit wird 4a zu einem primitiven Modell des aktiven Zentrums im Enzym Carboanhydrase^[1,2], das die Hydratisierung von CO_2 katalysiert. Für die Zink-gebundene-Zwischenstufe dieser Reaktion wird eine unsymmetrisch zweizählige HCO_3^- -Koordination diskutiert, die der von Nitrat in 4a entspricht^[34,35]. Es ist leicht einzusehen, daß die Übertragung einer Zink-gebundenen OH-Gruppe auf ein CO_2 -Molekül im Sinne eines Vierzentrenmechanismus zumindest intermediär die Wechselwirkung des Zink-Atoms mit zwei Sauerstoff-Atomen verlangt. Eine stabilere HCO_3^- -Anbindung, wie sie bei symmetrisch zweizähliger Koordination gegeben wäre, wäre jedoch hemmend für den Ablauf des katalytischen Prozesses. Wie nun die Struktur des Zink-nitrat-Komplexes (s.o.) und der Vergleich mit den analogen Komplexen von Co, Ni und Cu^[33] zeigen, begünstigt Zink (und in abgeschwächter Form Cobalt) die unsymmetrische Koordination. Daß darin eine Beziehung zur Effektivität des Zinkhaltigen Enzyms liegt (die bei Ersatz von Zink durch Cobalt vermindert wird und bei Ersatz durch Nickel und Kupfer auf Null absinkt^[1,2]), ist nicht von der Hand zu weisen.

Komplexe L^3ZnR (R = Me, Et, *t*Bu, Ph)

Die Synthese der Komplexe L^3ZnR wurde angestrebt, um den Nutzen der Pyrazolylborat-Liganden auch für Organozink-Komplexe zu erproben und um molekulare Komplexe in die Hand zu bekommen, aus denen durch Solvolyse

weitere funktionelle Verbindungen L^3ZnY zu gewinnen waren. Wenngleich die monomere Natur von Dialkylzink-Verbindungen lange bekannt ist, gab es zu Beginn unserer Untersuchungen keine einkernigen Komplexe des Typs $LZnR$ mit monoanionischen, auch mehrzähligen, Liganden L , denn die Donorfunktionen dieser Liganden (typischerweise OR , NR_2) gaben immer auch zu Verbrückung und Aggregation Anlaß^[36]. Gleichzeitig mit Parkin et al.^[25] konnten wir nun zeigen, daß die sperrigen Pyrazolylborat-Liganden auch hier Aggregationen oder höhere Koordinationszahlen verhindern.

Die Alkyl-Komplexe L^3ZnR waren auf zwei Wegen leicht und in guten Ausbeuten zugänglich. Der erste Weg benutzt die Metathese der Zinkchlorid-Komplexe **1** mit Alkyl-lithium-Verbindungen in Benzol. Er lieferte aus **1a** die Produkte **5a**, **7a** und **8a** und aus **1b** die Produkte **5b** und **7b**. Bei den sperrigeren Liganden **C** und **D** war diese Methode unvorteilhaft: mit **1c** lieferte sie nur unreine Produkte, und mit **1d** trat keine Reaktion mehr ein. Hier war jedoch der zweite Weg anwendbar, der in der Umsetzung einer Dialkylzink-Verbindung mit dem Kalium-Salz des Pyrazolylborat-Liganden besteht. Er wurde für Diethylzink und alle vier Liganden **A–D** angewendet und lieferte die Komplexe **6a–d**. Die dabei anfallenden Zersetzungsprodukte der entstehenden instabilen Organokalium-Verbindungen wurden durch Filtration durch Kieselgel abgetrennt.



Im Gegensatz zu den binären Alkylzink-Verbindungen und den bisher bekannten Komplexen des Typs $[LZnR]_n$ ^[36] sind die Komplexe **5–8** luftstabil. Die Methyl- und Ethyl-Derivate reagieren auch in Lösung nicht mit Wasser oder Alkoholen, was sie von der Untersuchung der hydrolytischen Reaktionen (s. u.) ausschloß. Ihre L^3ZnX -Konstitution ergab sich wieder aus den Spektren (s. u.). Für den einfachsten Vertreter **5a** wurde der Beweis durch Röntgenstrukturanalyse geführt, siehe Abb. 2.

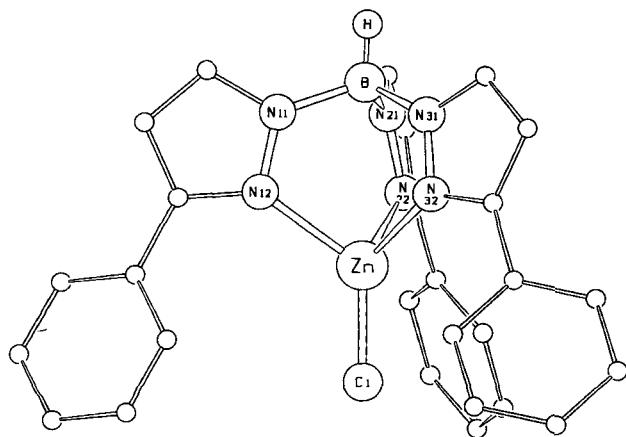
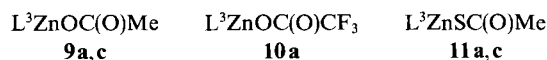


Abb. 2. Molekülstruktur von **5a**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Zn–C1 195.0(4), Zn–N12 210.3(3), Zn–N22 213.6(3), Zn–N32 208.6(3); C1–Zn–N12 126.6(1), C1–Zn–N22 123.7(1), C1–Zn–N32 126.1(1)

Das Molekül von **5a** hat in guter Näherung dreizählige Symmetrie, vgl. Zn–N-Abstände und C–Zn–N-Winkel. Das herausragende Merkmal der verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung von Zink ist die $ZnCH_3$ -Einheit, die in der hydrophoben Tasche der drei Phenyl-Gruppen eingehüllt und stabilisiert ist. Der Zn–C-Abstand von 195 pm entspricht den in $ZnMe_2$ (193 pm^[37]), $CpZnMe$ (195–197 pm^[38]) und $[MeOZnMe]_4$ (195 pm^[39]) gefundenen. Er ist unerwarteterweise länger als der Zn–C-Abstand im homologen Komplex $HB(3-*t*Bu-pz)_3ZnMe$ (189 pm^[25]). Die Zn–N-Abstände, die für tetraedrische Zink-Komplexe relativ lang sind^[3], bewegen sich mit 209–214 pm in dem für (Pyrazolylborato)zink-Komplexe mit weichen Liganden üblichen Rahmen (s. u. und Lit.^[17,18,25]).

Komplexe $L^3ZnOCOR$ und $L^3ZnSCOR$

Die Carboxylato- und Thiocarboxylato-Komplexe aus der Reihe der L^3ZnX -Verbindungen sind im Prinzip aus den entsprechenden Zink-Salzen und den Kalium-Salzen der Liganden wie oben beschrieben zugänglich. Ihre Gewinnung durch Solvolyse diente der Demonstration der Verwendbarkeit der Alkylzink-Komplexe L^3ZnR als Ausgangsverbindungen für neuartige Komplexotypen. Am reaktivsten waren für diese Umsetzungen die $Zn*t*Bu$ -Komplexe **7**. Die ausgeführten Solvolysen mit Carbonsäuren verliefen rasch und praktisch quantitativ. Umkristallisation aus Toluol lieferte mit Ausnahme von **9a** analysenreine Produkte. Aus **7a** und Essigsäure, Trifluoressigsäure bzw. Thioessigsäure entstanden **9a**, **10a** und **11a**, und aus **6c** und Essigsäure bzw. Thioessigsäure bildeten sich **9c** und **11c**.



Außer durch die Spektren (s. u.) sind die beiden Komplexotypen $L^3ZnOCOR$ und $L^3ZnSCOR$ durch Röntgenstrukturanalysen abgesichert. In der von Parkin et al.^[26] bestimmten Molekülstruktur von $HB(3-*t*Bu-pz)_3ZnOCOMe$ wirkt die Acetat-Gruppe als einzähliger Ligand, zum Unterschied von der Nitrat-Gruppe in **4a** (s. o.). Die ZnN_3O -Koordinationsumgebung von Zink entspricht damit aber derjenigen im Enzym Superoxid-Dismutase, in dem das Zink-Ion im aktiven Zn/Cu-Zentrum von drei Peptid-Imidazol-Seitengruppen und einer Aspartat-Carboxylat-Gruppe koordiniert ist^[1,2,40].

Das Ergebnis der jetzt vorgenommenen Strukturbestimmung von **11a** ist in Abb. 3 wiedergegeben. Sie zeigt, daß auch der Thioacetat-Ligand einzähliger an das Zink-Ion koordiniert ist (Zn···O-Abstand 292 pm). Der Zn–S-Abstand ist mit 220 pm deutlich kürzer als andere beschriebene Zn–S-Abstände^[3], z. B. der im einzigen direkt vergleichbaren Komplex $(H_2O)_2Zn(SCOPh)_2$ ^[41] mit 228 pm. Durch die Abknickung des Liganden mit charakteristisch kleinem Valenzwinkel (96°) am Schwefel-Atom ergeben sich Verzerrungen in der Koordinationsumgebung des Zink-Atoms. So wird durch die Wechselwirkung der Acetyl-Gruppe mit zwei Phenyl-Gruppen das Schwefel-Atom aus der dreizähligen Molekülachse herausgedrückt (vgl. S–Zn–N-Winkel), was

sich auch in einer unsymmetrischen Zn_{p_3} -Koordination widerspiegelt (vgl. Zn–N-Abstände). Im Thioacetat-Liganden ändern sich Abstände und Winkel durch die Koordination an das Zink-Ion kaum, wie aus einem Vergleich mit der Struktur der freien Thioessigsäure^[42] hervorgeht.

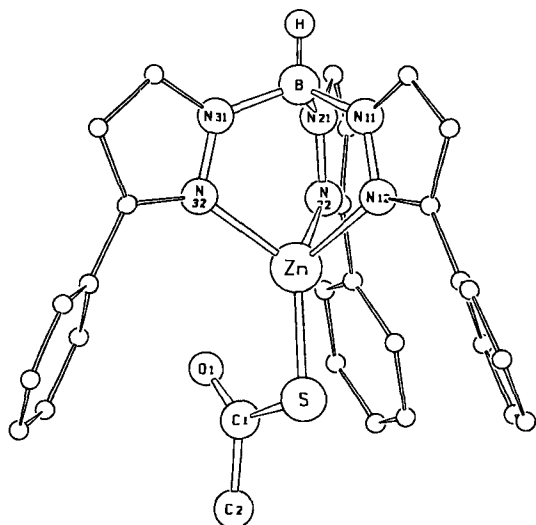


Abb. 3. Molekülstruktur von **11a**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Zn–S 220.4(2), Zn–N12 214.6(6), Zn–N22 205.4(6), Zn–N32 206.0(6), S–C1 175.4(11), C1–O1 119.5(13), C1–C2 150.9(16); S–Zn–N12 118.1(2), S–Zn–N22 127.7(2), S–Zn–N32 126.8(2), Zn–S–C1 95.9(4), S–C1–O1 123.8(8), S–C1–C2 112.8(8), O1–C1–C2 123.4(10)

Gruppe ergeben sich jedoch Ungenauigkeiten dadurch, daß für deren äußeres C-Atom eine 60:40-Fehlordnung über 2 Positionen vorliegt, die den S–C1-Abstand (184 pm) und die beiden C1–C2-Abstände (131 bzw. 140 pm) verfälscht. In Abb. 4 ist die Position der stärker besetzten C2-Lage wiedergegeben.

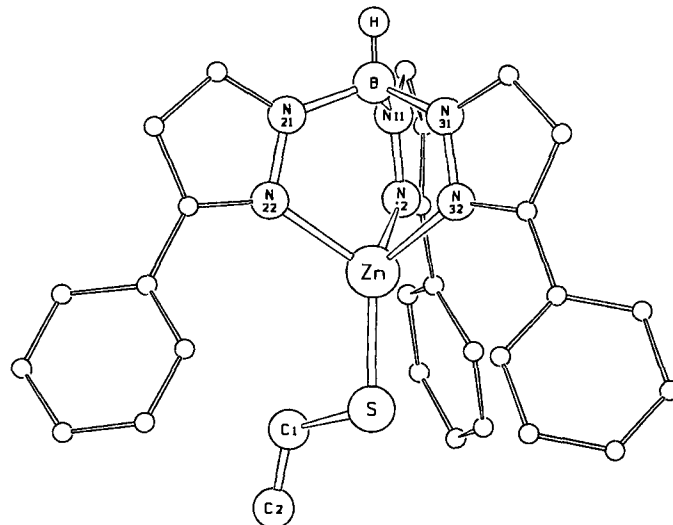
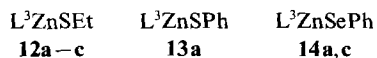


Abb. 4. Molekülstruktur von **12a**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Zn–S 220.3(3), Zn–N12 207.7(7), Zn–N22 204.3(7), Zn–N32 205.2(7); S–Zn–N12 124.8(2), S–Zn–N22 123.5(2), S–Zn–N32 123.8(2), Zn–S–C1 100.6(5)

Komplexe L^3ZnSR und L^3ZnSeR

Die leicht erfolgende solvolytische Spaltung der Alkylzink-Verbindungen L^3ZnR mit Thiolen und Selenophenol lieferte die neuartige Verbindungsklasse der monomeren Zinkthiolate L^3ZnSR und Zinkselenolate $L^3ZnSePh$. Ethanthiol ergab mit **7a**, **6b** und **c** die Komplexe **12a–c**; Thiofenol und **7a** lieferten **13a**; Selenophenol und **7a** bzw. **6c** führten zu **14a** und **c**.



Zinkthiolate und ternäre Verbindungen $XZnSR$ ^[3,36] waren bisher ausnahmslos als oligomer bekannt, und nur wenige Monomere vom Typ $[Zn(SR)_4]^{2-}$ ^[44] und $L_2Zn(SR)_2$ ^[45] sind beschrieben. In Zink-haltigen Enzymen kann die Protein-Umgebung auf natürliche Weise eine L^3ZnSR -Koordination erzwingen^[1,2]. Die schützende Tasche des 3-substituierten Pyrazolylborat-Liganden kann also in **12–14** eine Protein-Umgebung des Zink-Ions imitieren. Terminale Selenolato-Liganden sind in der Koordinationschemie noch seltener; für Zink ist bisher nur der Adamantan-analoge Komplex $[Zn_4(SePh)_{10}]^{2-}$ mit vier terminalen Selenolat-Gruppen abgesichert^[46].

Neben den Spektren (s. u.) und den allgemeinen Analogien ist die Strukturanalyse von **12a** der Konstitutionsbeweis für diesen Komplextyp. In der ermittelten Molekülstruktur sind die kritischen Parameter in der Koordinationsumgebung des Zink-Ions genau bestimmt. Für die S-Ethyl-

Im Komplex **12a** ist die dreizählige Symmetrie im zentralen Molekülteil sehr gut gewahrt, vgl. Zn–N-Abstände und S–Zn–N-Winkel. Die Ethyl-Gruppe am Schwefel-Atom liegt in einer Ebene, die den Winkel N12–Zn–N22 halbiert. Der Zn–S-Abstand entspricht mit 220 pm fast exakt dem im Thioacetat-Komplex **11a**. Er ist also wieder deutlich kürzer als in bekannten tetraedrischen Komplexen, z. B. $[Zn(SPh)_4]^{2-}$ (236 pm^[47]), (1-Methylimidazol)₂Zn(S-2,3,5,6-Tetramethylphenyl)₂ (230 pm^[45]) oder $[Zn(SCys)_2]^{2-}$ (230 pm^[48]). Der monoanionische Pyrazolylborat-Ligand und die günstige räumliche Anordnung der Thiolat-Gruppe in seiner Tasche um das Zink-Ion bewirken also eine Verfestigung der Zn–S-Bindung. Ganz ähnlich ist die Situation in verwandten Thiolat-Pyrazolylborat-Komplexen von Kupfer^[49] und Cobalt^[50]. In Zink-haltigen Enzymen, für die Zn–S-Abstände genügend genau ermittelt sind, findet man dagegen Zn–S-Abstände in der Gegend von 230 pm^[51–54].

Hydrolysen der Komplexe L^3ZnR

Ein wesentliches Motiv der vorliegenden Untersuchungen war auch die Gewinnung von Modellen Zink-haltiger Enzyme. Gemäß der bevorzugt hydrolytischen Funktion solcher Enzyme läuft das auf die Gewinnung von L^3ZnOH_2 - oder L^3ZnOH -Spezies hinaus, von denen anzunehmen war, daß sie sehr labil sind. In der Hydrolyse der Alkylzink-Komplexe L^3ZnR wurde deshalb ein Weg gesehen, auf schonende Weise zu solchen Aqua- oder Hydroxo-Komplexen zu kommen.

Während die Methyl- und Ethylzink-Verbindungen **5** und **6** hydrolysestabil sind, wurden die *tert*-Butylzink-Komplexe **7a** und **b** von Wasser zersetzt. Stöchiometrische Umsetzung in Benzol lieferte in hoher Ausbeute die Bis(ligand)-Komplexe **15a** und **b**. Diese unerwartete Reaktion muß mit einer Dismutierung der gewünschten Komplexe L^3ZnOH zu $Zn(OH)_2$ und $Zn(L^3)_2$ interpretiert werden. Das feinverteilt anfallende vermutliche $Zn(OH)_2$ entzog sich aber einer Isolierung infolge seiner geringen Menge. Die Identität der Komplexe **15** ließ sich aber leicht durch ihre Synthese aus KL^3 und $Zn(ClO_4)_2$ verifizieren.



Die Bildung der Komplexe **15** revidiert zwei Annahmen, nämlich die, daß die Aryl-Substituenten in 3-Stellung am Pyrazol die Ausbildung oktaedrischer $Zn(L^3)_2$ -Komplexe verhindern, und die, daß die von ihnen gebildete Tasche kleine Liganden stark abschirmt^[17]. Ersteres ist seitdem durch Isolierung und Strukturanalyse analoger $M(L^3)_2$ -Komplexe von Mangan, Eisen und Cobalt mit zum Teil ungewöhnlichen Strukturen korrigiert worden^[19,55], letzteres führte uns zur Gewinnung und Untersuchung noch stärker abgeschirmter OH-Gruppen in L^3ZnOH -Komplexen^[23,24,56].

Auch eine ganze Reihe weiterer hydrolytisch aktiver Reagenzien HX lieferte mit **7a** nicht die gewünschten Verbindungen L^3ZnX , sondern stets als einziges Produkt den Komplex **15a**. Eingesetzt wurden neben Wasser als HX die Substanzen H_2S , Methanol, Ethanol, Ammoniak, Diethylamin, Hydrazin, Pyrazol und Toluolsulfonsäureamid. Die Reaktionen wurden mit stöchiometrischen Mengen der Reaktanden in Benzol vorgenommen, und das Produkt **15a** war durch sein 1H -NMR-Signal für das H-Atom in 5-Stellung am Pyrazol-Ring in ungewöhnlich hoher Lage (s.u.) leicht zu identifizieren. Wie die oben beschriebene Synthese von L^3ZnX -Komplexen mit $Zn-O$ -Bindungen zeigt, kann das Fehlschlagen dieser Versuche nicht an einer prinzipiell zu schwachen $Zn-OR$ - (oder $Zn-NR_2$ -) Bindung in diesen Verbindungen liegen. Vielmehr muß, wie inzwischen auch gezeigt^[23,56], durch eine stärkere sterische Abschirmung verhindert werden, daß die labilen L^3ZnX -Komplexe sich durch Reaktion miteinander zersetzen.

Spektren

Aus den Spektren und durch Bezug auf die bekannten Analogverbindungen ergibt sich ein zweifelsfreies Bild für den Aufbau der hier beschriebenen Komplexe. Es wird erhärtet durch die vier Strukturanalysen und durch die EI-Massenspektren von **1a**, **1d**, **2a**, **4a**, **8a**, **9a**, **9c**, **10a**, **11a**, **12a**, **13a**, **15a** und **15b**. Wenig Aussagekraft besitzen die IR-Daten für den Pyrazolylborat-Liganden, die sich im Komplex kaum von denen des freien Liganden unterscheiden. Den $\nu(B-H)$ -Valenzschwingungsbanden kommt diagnostischer Wert zu; sie sind deshalb in der Tabelle für die analytische Charakterisierung der Substanzen mitaufgeführt. Typisch sind auch die IR-Banden für $E=O$ -Doppelbindungssysteme in $Zn-X$ -Liganden (Nitrat, Carboxylat). Ihre

Lagen [ν_{as}/ν_s (in Nujol; cm^{-1})] sind für **4a** 1530/1293, für **9a** 1600/1335, für **9c** 1612/1327, **10a** 1710/1430, für **11a** 1636 und für **11c** 1612.

Tab. 1. 1H -NMR-Daten der Komplexe (int. TMS; δ -Werte, J [Hz])

	LM ^a	δ (X)	δ/J (4-H)	δ/J (5-H)	δ (3-R) ^b
1a	B	-	6.40/2.4	7.82/2.4	7.69/7.38
1b	B	-	6.44/2.3	7.82/2.3	7.61/7.23/2.37
1c	A	-	6.39/2.3	7.76/2.3	7.69/6.95/3.82
1d	A	-	6.52	7.80-7.00 ^c	7.80-7.00
2a	B	-	6.43/2.2	7.82/2.2	7.66/7.37
2d	A	-	6.49	7.75-7.00 ^c	7.75-7.00
3a	B	-	6.40/2.2	7.81/2.2	7.62/7.35
3d	A	-	6.46	7.85-6.98 ^c	7.85-6.98
4a	A	-	6.42/2.3	7.80/2.3	7.71/7.40
5a	B	-0.93	6.40/2.2	7.78/2.2	7.56/7.33
5b	B	0.89	6.36/2.2	7.72/2.2	7.53/7.20/2.35
6a	B	0.01 ^d	6.30/2.2	7.78/2.2	7.38/7.32
6b	A	0.00 ^d	6.24/2.2	7.63/2.2	7.42/7.09/2.26
6c	A	0.03 ^d	6.21/2.2	7.61/2.2	7.45/6.81/3.72
6d	A	0.00 ^d	6.44	7.70-6.93 ^c	7.70-6.93
7a	B	0.00	6.41/2.2	7.83/2.2	7.47/7.12
7b	A	0.01	6.17/2.2	7.64/2.2	7.21/7.05/2.26
8a	A	e	6.35/2.2	7.72/2.2	7.57/7.34
9a	B	1.53	6.45/2.3	7.81/2.3	7.64/7.38
9c	A	1.69	6.36/2.3	7.74/2.3	7.60/6.91/3.82
10a	B	-	6.48/2.4	7.86/2.4	7.58/7.37
11a	A	1.62	6.41/2.2	7.81/2.2	7.62/7.36
11c	A	1.73	6.32/2.2	7.75/2.2	7.53/6.88
12a	B	1.13/0.38 ^f	6.40/2.2	7.81/2.2	7.76/7.38
12b	A	1.19/0.44 ^f	6.37/2.2	7.76/2.2	7.67/7.24/2.29
12c	A	1.32/0.52 ^f	6.34/2.2	7.75/2.2	7.74/6.96/3.83
13a	B	6.39 m	6.43/2.2	7.86/2.2	7.64/7.14
14a	B	6.48 m	6.41/2.3	7.85/2.3	7.63/7.14
14c	A	6.66/6.43 m	6.35/2.2	7.79/2.2	7.60/6.67
15a	A	-	6.60/2.3	7.60/2.3	7.74/7.34
15b	A	-	6.44/2.3	7.75/2.3	7.76/7.27/2.17

^a LM = Lösungsmittel: A = $CDCl_3$, B = CD_2Cl_2 . - ^b In der Reihenfolge $H_m/H_{op}/R_p$. - ^c Aromatischer Substituent in 5-Stellung. - ^d Singulettsignal für ZnEt. - ^e Multiplletts bei $\delta = 6.76$ (1H), 6.45 (2H) und 6.43 (2H). - ^f Quartett/Triplett, $J = 7.3$ Hz.

Aus den NMR-Spektren, sowohl für 1H (Tab. 1) als auch für ^{13}C (Tab. 2), ergibt sich ein sehr homogenes Bild für die Signallagen. Dies erleichtert die Zuordnung für alle Signale und bestätigt alle Zusammensetzungen. Ausnahmslos tritt für jede chemische Einheit der Pyrazolylborat-Liganden nur ein NMR-Signal auf, entsprechend der reinen C_3 -Symmetrie des Liganden. In zwei Fällen bewirkt der Ringstromeffekt der Aromaten in 3-Stellung des Pyrazol-Rings deutliche NMR-Phänomene: Bei den Alkylzink-Komplexen **5**–**7** liegen die ZnR -Signale ungewöhnlich hoch, z. B. im 1H -NMR-Spektrum ca. 1 ppm und im ^{13}C -NMR-Spektrum 5–8 ppm höher als für die analogen Komplexe mit 3-*tert*-Butylpyrazolylborat-Liganden^[25]. Und bei den Bis(ligand)-Komplexen **15** wird das 1H -NMR-Signal für das H-Atom in 5-Stellung, das in allen anderen Fällen das Signal bei tiefstem Feld ist, so zu höherem Feld verschoben (ca. 0.2 ppm), daß es zwischen die Signale der aromatischen Substituenten zu liegen kommt.

Tab. 2. Signifikante ^{13}C -NMR-Daten ausgewählter Komplexe (CDCl_3 , int. TMS; δ -Werte)

	$\delta(\text{Zn}-\underline{\text{C}})$	$\delta(\text{Zn}-\text{C}-\underline{\text{CH}_3})$	$\delta(3-\text{C})$	$\delta(4-\text{C})$	$\delta(5-\text{C})$	$\delta(\text{p}-\underline{\text{CH}_3})$
5b	-9.2	-	155.4	104.4	138.2	21.1
6a	2.2	10.2	154.5	104.1	136.3	-
6b	2.3	10.3	154.5	103.9	138.0	21.3
6c	2.1	10.5	154.2	103.7	136.2	55.3
6d	2.8	10.2	153.8	105.3	150.4	-
7a	18.9	31.1	155.2	105.4	136.1	-
7b	18.9	31.3	155.2	105.3	138.2	21.3
9c	178.4/21.7 ^a	-	159.9	103.8	136.9	55.3
11c	205.3/33.4 ^a	-	159.8	104.3	136.6	55.3

^a Carboxylat-C-Atom/Methyl-C-Atom.

Tab. 3. Darstellungsbedingungen für 1–4

Ligand	ZnX ₂	MeOH	Prod.	Ausb.
mg/mmol	mg/mmol	ml ^a		mg (%)
A	500/1.04 ZnCl ₂	200/1.47	30/20	1a 390 (69)
B	150/0.29 ZnCl ₂	55/0.40	10/5	1b 100 (59)
C	200/0.35 ZnCl ₂	70/0.51	10/10	1c 150 (68)
D	708/1.00 ZnCl ₂	200/1.47	60/40	1d 130 (18)
A	500/1.04 ZnBr ₂	234/1.04	30/20	2a 525 (86)
D	500/0.71 ZnBr ₂	160/0.71	30/20	2d 80 (15)
A	500/1.04 ZnI ₂	332/1.04	30/20	3a 550 (84)
D	500/0.71 ZnI ₂	227/0.71	30/20	3d 260 (43)
A	120/0.25 Zn(NO ₃) ₂	74/0.25	13/7	4a 85 (60)

^a Lösungsmittelmengen für den Liganden/das Zink-Salz.Tab. 4. Details der L³ZnCl/LiR-Reaktionen

L ³ Zn-Hal	R-Li ^a	C ₆ H ₆	Rkt.-zeit	Prod.	Ausb.
mg/mmol	ml/mmol	ml			mg (%)
1a	250/0.46 MeLi	0.32/0.51	20	1 h	5a 113 (47)
1b	114/0.19 MeLi	0.15/0.24	10	1 h	5b 56 (52)
1a	500/0.92 ^t BuLi	0.59/1.00	20	2 h	7a 318 (61)
1b	90/0.15 ^t BuLi	0.10/0.16	20	1.5 h	7b 50 (55)
1a	360/0.66 PhLi	0.36/0.72	20	2 h	8a 173 (45)

^a MeLi: 1.6 M in Diethylether; ^tBuLi: 1.7 M in *n*-Pentan; PhLi: 2 M in Benzol/Diethylether (75:25).

Fazit

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß die 3-substituierten Pyrazolylborate alle bisher verwendeten dreizähligen Liganden in bezug auf die Begünstigung der tetraedrischen Koordination am Zink-Atom und die Stabilität und Variabilität der Komplexe L³ZnX übertreffen. Es wurden mit ih-

nen die Elementkombinationen Zn-Hal, -O, -C, -S und -Se in monomeren Spezies verwirklicht. In der Reihe dieser Verbindungen sind die Alkylzink-Komplexe durch ihre vorteilhafte Kombination von Inertheit und Bereitschaft zur solvolytischen Spaltung wertvolle Reagenzien für weiterführende Umsetzungen.

Einige angestrebte Verbindungstypen waren jedoch mit den verwendeten Liganden L³ nicht zugänglich. Die Spezies L³ZnOH, L³ZnOR und L³ZnNR₂ entzogen sich durch Dismutierung unter Bildung von Zn(L³)₂ ihrer Isolierung. Unsere Vermutung, daß eine noch bessere Abschirmung der Tasche um das Zink-Ion durch noch sperrigere Substituenten an den Pyrazol-Ringen ihre Stabilität erhöht, ließ sich inzwischen in einem Fall durch Isolierung eines Komplexes L³ZnOH bestätigen^[23].

Mehrere der gewonnenen Verbindungen stellen neuartige oder erstmalige Modelle für die Bindungsverhältnisse am Zink-Ion im aktiven Zentrum Zink-haltiger Enzyme dar. So modelliert der Komplex **4a** die Zwischenstufe oder den Übergangszustand der Carboanhydrase-katalysierten CO₂-Hydratisierung. In den Komplexen **9** ist das Zink-Ion wie in der Superoxid-Dismutase koordiniert, und die Komplexe **12** entsprechen der natürlichen Anbindung des Zink-Ions in Proteinen an eine Cystein-Thiolat- und drei Histidin-Imidazol-Seitengruppen. Die sich aus den vorliegenden Untersuchungen ergebende Herausforderung besteht nun darin, von den strukturellen auf funktionelle Modelle Zink-haltiger Enzyme überzugehen. Wir versuchen, dies zu tun^[24,56].

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. W. Deck für NMR- und Herrn U. Hartmann für Diffraktometer-Messungen.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben^[57]. Die Liganden **A–D** wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften^[17,58,59] dargestellt. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 7 charakterisiert.

Darstellung der Komplexe 1–4: Zu einer Lösung von KL³ in Methanol wurde unter Rühren eine Lösung des Zink-Salzes ZnX₂ in Methanol gegeben. ZnCl₂, das stets variable Mengen Wasser enthält, wurde deshalb im Überschuß eingesetzt. Das Produkt L³ZnX fiel sofort als analysenreiner farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Tab. 3 gibt die Details der Umsetzungen.

Tab. 5. Details der KL³/ZnEt₂-Reaktionen

KL ³	ZnEt ₂	C ₆ H ₆	Rkt.-zeit	Prod.	Ausb.
mg/mmol	ml/mmol	ml			mg (%)
A	280/0.58	0.58/0.64	30	2 h	6a 150 (48)
B	300/0.58	0.58/0.64	50	2.5 h	6b 180 (54)
C	300/0.54	0.55/0.60	50	2 h	6c 250 (65)
D	250/0.35	0.35/0.38	30	1 h	6d 100 (37)

Darstellung der Komplexe 5–8: a) aus L^3ZnCl und Organolithium-Verbindungen: Zu einer Suspension des Chloro-Komplexes in Benzol wurde unter N_2 ein ca. 10proz. Überschuß der Organolithium-Verbindung in einem organischen Lösungsmittel gegeben. Nachdem die Lösung klar geworden war, wurde sie durch eine 1 cm dicke Kieselgel-Schicht filtriert und i. Vak. zur Trockne eingengt.

Tab. 6. Details der Solvolysereaktionen

L^3Zn-R ml/mmol	H-X ^a μl/mmol/mg	L.M. ^b ml	Rkt.-zeit	Prod.	Ausb. mg (%)
7a	120/0.21 HOAc	12/0.21/12.6	T/10	1 h	9a 82(69)
6c	100/0.17 HOAc	10/0.17/10.5	T/10	2 h	9c 71(60)
7a	234/0.41 H-TFA	30/0.41/46.7	T/20	2 h	10a 145(57)
7a	147/0.24 HSAC	17/0.24/18.2	B/10	3 h	11a 90(65)
6c	163/0.26 HSAC	18/0.26/19.3	B/10	3 h	11c 109(62)
7a	130/0.28 HSEt	18/0.28/17.4	B/20	7 d	12a 93(58)
6b	200/0.35 HSEt	23/0.35/21.8	B/20	7 d	12b 102(48)
6c	150/0.26 HSEt	17/0.26/16.2	B/10	7 d	12c 85(50)
7a	370/0.66 HSPH	68/0.66/72.6	B/20	5 d	13a 215(53)
7a	240/0.39 HSePh	41/0.39/61.2	B/25	3 d	14a 135(52)
6c	60/0.10 HSePh	11/0.10/15.7	B/10	2 d	14c 34(45)

^a H-TFA = Trifluoressigsäure. — ^b L.M. = Lösungsmittel: B = Benzol, T = Toluol.

Tab. 7. Charakterisierung der Komplexe

Schmp. [°C]	Summenformel	Analyse	Analyse					
			ν(BH) [cm ⁻¹]	Molmasse	C	H	N	
1a	226–229 2510	$C_{27}H_{22}BClN_6Zn$ 542.2	Ber. 59.81 Gef. 60.03	4.09 4.24	15.50 15.44			
		Molmasse: 541 (EI-MS, bez. auf ⁶⁴ Zn)						
1b	256 2496	$C_{30}H_{28}BClN_6Zn$ 584.3	Ber. 61.57 Gef. 62.19	4.83 4.90	14.39 14.22			
1c	241 2487	$C_{30}H_{28}BClN_6O_3Zn$ 632.3	Ber. 56.99 Gef. 56.19	4.46 4.44	13.30 13.06			
1d	320 2611	$C_{45}H_{34}BClN_6Zn$ 770.5	Ber. 70.15 Gef. 69.29	4.45 4.59	10.91 10.57			
		Molmasse: 769 (EI-MS, bez. auf ⁶⁴ Zn)						
2a	231 2497	$C_{27}H_{22}BBrN_6Zn$ 586.6	Ber. 55.28 Gef. 54.74	3.78 3.74	14.33 14.01			
		Molmasse: 586 (EI-MS, bez. auf ⁶⁴ Zn)						
2d	317 2611	$C_{45}H_{34}BBrN_6Zn$ 814.9	Ber. 66.32 Gef. 66.55	4.21 4.55	10.32 10.19			
3a	223 2428	$C_{27}H_{22}BIN_6Zn$ 633.6	Ber. 51.18 Gef. 51.18	3.50 3.55	13.27 13.18			
3d	306 2652	$C_{45}H_{34}BIN_6Zn$ 861.9	Ber. 62.71 Gef. 63.63	3.98 4.06	9.25 9.91			
4a	196–198 2519	$C_{27}H_{22}BN_7O_3Zn$ 568.7	Ber. 57.02 Gef. 57.19	3.90 3.99	17.24 17.18			
		Molmasse: 568 (EI-MS, bez. auf ⁶⁴ Zn)						
5a	206 2505	$C_{28}H_{25}BN_6Zn$ 521.2	Ber. 64.46 Gef. 64.41	4.79 4.83	16.11 15.85			
5b	223 2473	$C_{31}H_{31}BN_6Zn$ 563.8	Ber. 66.04 Gef. 65.64	5.54 5.45	14.91 14.17			
6a	190 2480	$C_{29}H_{27}BN_6Zn$ 535.2	Ber. 65.01 Gef. 63.46	5.08 5.12	15.65 13.66			
6b	178–180 2504	$C_{32}H_{33}BN_6Zn$ 577.9	Ber. 66.51 Gef. 66.91	5.76 5.86	14.55 14.23			
6c	205 2491	$C_{32}H_{33}BN_6O_3Zn$ 625.9	Ber. 61.41 Gef. 61.07	5.31 5.12	13.43 12.95			
6d	289–292 2641	$C_{47}H_{39}BN_6Zn$ 764.1	Ber. 73.88 Gef. 74.19	5.14 5.22	11.00 10.51			
7a	183 2450	$C_{31}H_{31}BN_6Zn$ 563.2	Ber. 66.05 Gef. 66.16	5.50 5.55	14.31 14.45			
7b	215 2531	$C_{34}H_{37}BN_6Zn$ 605.9	Ber. 67.40 Gef. 63.70	6.16 5.51	13.87 13.16			
8a	168 2510	$C_{33}H_{27}BN_6Zn$ 583.2	Ber. 67.90 Gef. 67.33	4.63 4.73	14.40 14.28			
		Molmasse: 582 (EI-MS, bez. auf ⁶⁴ Zn)						
9a	161 2510	$C_{29}H_{25}BN_6O_2Zn$ 565.9	Ber. 61.56 Gef. 58.05	4.45 4.45	14.86 13.39			
		Molmasse: 565 (EI-MS, bez. auf ⁶⁴ Zn)						
9c	167 2474	$C_{32}H_{31}BN_6O_5Zn$ 655.9	Ber. 58.60 Gef. 57.82	4.76 4.72	12.82 12.60			
		Molmasse: 655 (EI-MS, bez. auf ⁶⁴ Zn)						
10a	165 2490	$C_{29}H_{22}BF_3N_6O_2Zn$ 619.9	Ber. 56.20 Gef. 55.86	3.55 3.59	13.56 13.43			
		Molmasse: 619 (EI-MS, bez. auf ⁶⁴ Zn)						
11a	175 2500	$C_{29}H_{25}BN_6OSZn$ 581.8	Ber. 59.86 Gef. 59.29	4.33 4.34	14.45 13.91			
		Molmasse: 580 (EI-MS, bez. auf ⁶⁴ Zn)						
11c	210 2473	$C_{32}H_{31}BN_6O_4SZn$ 671.9	Ber. 57.20 Gef. 57.48	4.65 4.63	12.51 12.28			
12a	172 2480	$C_{29}H_{27}BN_6SZn$ 567.2	Ber. 61.34 Gef. 61.00	4.79 4.85	14.80 14.34			
		Molmasse: 566 (EI-MS, bez. auf ⁶⁴ Zn)						
12b	185 2500	$C_{32}H_{33}BN_6SZn$ 609.2	Ber. 63.01 Gef. 62.49	5.45 5.51	13.79 13.31			
12c	196 2475	$C_{32}H_{33}BN_6O_3SZn$ 657.9	Ber. 58.42 Gef. 58.64	5.06 4.88	12.78 12.31			
13a	149 2480	$C_{33}H_{33}BN_6SZn$ 615.2	Ber. 64.35 Gef. 64.32	4.42 4.53	13.65 13.11			
		Molmasse: 614 (EI-MS, bez. auf ⁶⁴ Zn)						
14a	188 2477	$C_{33}H_{27}BN_6SeZn$ 662.8	Ber. 59.80 Gef. 59.30	4.11 4.11	12.68 12.39			
14c	147 2479	$C_{36}H_{33}BN_6O_3SeZn$ 752.4	Ber. 57.43 Gef. 58.04	4.42 4.60	11.17 10.83			
15a	231 2440	$C_{54}H_{44}B_2N_{12}Zn$ 948.1	Ber. 68.42 Gef. 68.27	4.64 4.65	17.74 17.67			
		Molmasse: 947 (EI-MS, bez. auf ⁶⁴ Zn)						
15b	295 2468	$C_{60}H_{56}B_2N_{12}Zn \cdot 0.5C_7H_8$ 1032.2+46	Ber. 70.73 Gef. 69.90	5.61 5.83	15.59 15.07			
		Molmasse: 1048 (kristallographisch)						

Das farblose Produkt wurde gefriergetrocknet und danach aus Benzol umkristallisiert. Tab. 4 gibt die Details der Umsetzungen.

b) Aus KL^3 und $ZnEt_2$: Zu einer Suspension des jeweiligen Kaliumpyrazolylborats in Benzol wurde unter N_2 unter Rühren ein 10proz. Überschuß einer 1.1 M Lösung von $ZnEt_2$ in Toluol gegeben. Nachdem eine klare Lösung entstanden war, wurde durch eine 1 cm dicke Kieselgel-Schicht filtriert und anschließend das Lösungsmittel durch Gefrier Trocknen entfernt. Das farblose Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert. Tab. 5 gibt die Details.

Darstellung der Komplexe 9–14: Zu einer Lösung der Dialkylzink-Verbindung in Toluol oder Benzol wurden unter Rühren unter N_2 stöchiometrische Mengen HX gegeben. Nach Ende der Reaktion wurden eventuell angefallene Niederschläge abfiltriert und Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reaktionsprodukte wurden aus Toluol umkristallisiert. **9a** und **17b** konnten nicht analysenrein gewonnen werden. Tab. 6 gibt die Details.

Darstellung von 15a. — a) Aus **7a** und Wasser: Zu einer Lösung von 250 mg (0.44 mmol) **7a** in 20 ml Benzol wurden unter Rühren unter N_2 8 μ l (8 mg, 0.44 mmol) bidestilliertes Wasser gegeben. Nach 3 d wurde die Lösung filtriert und anschließend gefriergetrocknet. Der Rückstand wurde aus wenig Toluol umkristallisiert; Ausb. 150 mg (71%) farbloses **15a**.

b) Aus KL^3 und $Zn(ClO_4)_2$: Zu einer Lösung von 1.00 g (2.08 mmol) $K[A]$ in 20 ml Methanol wurden unter Rühren 495 mg (1.04 mmol) $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ in 10 ml Methanol gegeben. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und mehrmals mit 10 ml Toluol extrahiert wurde. Zurück blieb schwerlösliches $KClO_4$. Die vereinigten organischen Extrakte wurden im Ölpumpenvakuum fast bis zur Trockne eingengt und mehrere Tage bei $-20^\circ C$ belassen. Es fielen dabei 800 mg (81%) **30** als farbloses Pulver aus.

Tab. 8. Kristallographische Details

	4a ^a	5a	11a	12a ^b
Summenformel	$C_{33}H_{28}BN_7O_3Zn$	$C_{28}H_{25}BN_6Zn$	$C_{29}H_{25}BN_6OSZn$	$C_{32}H_{30}BN_6SZn$
Molmasse	649.9	521.7	581.8	606.9
Krist. aus	Benzol	Toluol	Toluol	Benzol
Krist.größe [mm]	0.6x0.4x0.3	0.4x0.3x0.2	0.6x0.5x0.5	0.4x0.2x0.2
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$Pna2_1$	$C2/c$
z	2	4	4	8
a [pm]	1085.3(7)	1141.2(2)	1585.4(3)	2613.7(5)
b [pm]	1177.8(3)	1554.1(3)	1600.1(3)	1761.5(4)
c [pm]	1323.0(4)	1455.1(3)	1090.9(2)	1405.8(3)
α [°]	73.20(2)	90	90	90
β [°]	73.90(4)	92.37(3)	90	98.30(3)
γ [°]	75.53(4)	90	90	90
v [nm ³]	1.5287	2.5786	2.7673	6.4050
$d_{ber.}$ [g cm ⁻³]	1.41	1.34	1.40	1.26
$d_{gef.}$ [g cm ⁻³]	1.39	1.33	1.41	1.27
μ [cm ⁻¹] (Mo-K α)	8.8	10.01	10.13	8.72
Meßmethode	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
2 θ -Bereich [°]	2–46	2–43	2–46	2–42
hkl-Bereich	$\pm h, \pm k, +1$	$\pm h, +k, +1$	$+h, +k, +1$	$\pm h, +k, 1$
Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$)	4003	2528	1985	2390
Variable	375	289	259	274
R-Wert	0.039	0.032	0.046	0.067
Restel.Dichten [10 ⁻⁶ e pm ⁻³]	+0.6	+0.2	+0.8	+0.6
	-0.4	-0.2	-1.0	-0.5

^a Kristallisiert mit 1 Äquivalent Benzol. — ^b Kristallisiert mit 1/2 Äquivalent Benzol.

Darstellung von 15b. — a) Aus **7b** und Wasser: Wie für **15a** beschrieben aus 115 mg (0.19 mmol) **7b** und 4 μ l (4 mg, 0.22 mmol) Wasser; Ausb. 60 mg (61%) **15b** als farbloses Solvat mit 0.5 Äquiv. Toluol pro Formeleinheit.

b) Aus KL^3 und $Zn(ClO_4)_2$: Wie für **15a** beschrieben aus 1.00 g (1.93 mmol) $K[B]$ und 0.46 g (0.96 mmol) $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$; Ausb. 0.84 g (85%) **15b** als farbloses Pulver.

Weitere Hydrolysen von 7a: Es wurde jeweils eine Lösung von 11 mg (0.02 mmol) **7a** in 1 ml Benzol vorgelegt und mit der stöchiometrischen Menge einer 0.1 M Lösung oder Suspension des Hydrolyse-Reagens in Benzol versetzt. Zum Einsatz kamen H_2S , Methanol, Ethanol, Ammoniak, Diethylamin, Hydrazin, Pyrazol und Toluolsulfonsäureamid. Nach heftiger Vermischung der Reaktanden wurden in ein NMR-Rohr übergeführt und die Reaktion

Tab. 9. Atomparameter von **4a**

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
Zn	1899(0)	2028(0)	1942(0)	374(3)
N(1)	3958(4)	2652(4)	2112(3)	55(4)
O(1)	2772(3)	3234(2)	2047(2)	49(3)
O(2)	4204(3)	1585(3)	2090(2)	63(3)
O(3)	4724(3)	3196(4)	2198(3)	93(5)
B	0231(5)	0452(4)	1834(4)	48(5)
N(2)	-0001(3)	2670(3)	1795(2)	41(3)
N(3)	-0565(3)	1737(3)	1819(3)	45(3)
C(10)	-1843(4)	2140(4)	1844(3)	51(4)
C(11)	-2137(4)	3336(4)	1836(4)	54(4)
C(12)	-0958(3)	3647(3)	1792(3)	41(4)
C(14)	0477(2)	5178(2)	1106(2)	50(4)
C(15)	0694(2)	6323(2)	1025(2)	67(5)
C(16)	-0273(2)	7128(2)	1541(2)	85(6)
C(17)	-1457(2)	6789(2)	2138(2)	84(6)
C(18)	-1674(2)	5644(2)	2219(2)	64(5)
C(13)	0707(2)	4839(2)	1703(2)	43(4)
N(4)	2269(3)	1260(3)	0681(2)	42(3)
N(5)	1405(3)	0513(3)	0851(3)	47(3)
C(20)	1765(5)	-0089(4)	0061(3)	55(4)
C(21)	2860(5)	0272(4)	-0636(3)	56(4)
C(22)	3150(4)	1124(3)	-0237(3)	44(4)
C(24)	5326(3)	1366(3)	-1362(2)	74(5)
C(25)	6342(3)	2014(3)	-1800(2)	105(7)
C(26)	6217(3)	3129(3)	-1575(2)	102(7)
C(27)	5074(3)	3596(3)	-0911(2)	82(6)
C(28)	4057(3)	2948(3)	-0473(2)	59(5)
C(23)	4183(3)	1833(3)	-0698(2)	49(4)
N(6)	1451(3)	0589(3)	3160(3)	43(3)
N(7)	0737(3)	-0038(3)	2883(3)	46(3)
C(30)	0604(4)	-1070(4)	3644(4)	53(4)
C(31)	1222(4)	-1122(4)	4425(4)	55(4)
C(32)	1743(4)	-0070(3)	4114(3)	44(4)
C(34)	3102(3)	-0506(2)	5447(2)	60(4)
C(35)	3699(3)	-0130(2)	6070(2)	71(5)
C(36)	3609(3)	1099(2)	5969(2)	71(5)
C(37)	2922(3)	1951(2)	5245(2)	65(5)
C(38)	2326(3)	1575(2)	4622(2)	52(4)
C(33)	2416(3)	0346(2)	4722(2)	45(4)
C(40)	4862(6)	5138(6)	3960(5)	93(2)
C(41)	4771(6)	6003(5)	5437(5)	93(2)
C(42)	4623(6)	6130(6)	4392(5)	101(2)
C(50)	973(2)	4316(9)	442(1)	72(3)
C(51)	079(2)	484(1)	403(1)	83(4)
C(52)	1126(9)	5518(9)	457(1)	75(3)
C(50')	9050(20)	4510(10)	4800(20)	69(4)
C(51')	0280(20)	4610(20)	4070(10)	63(4)
C(52')	1230(20)	5020(20)	4210(10)	73(4)

Tab. 10. Atomparameter von **5a**

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Zn	615(1)	2227(1)	5916(1)	46(1)
C(1)	1754(3)	2378(3)	6939(3)	60(2)
B	-1220(4)	2036(3)	4322(3)	61(2)
N(11)	15(3)	2024(2)	3937(2)	53(1)
N(12)	980(3)	2154(2)	4512(2)	48(1)
C(11)	1889(3)	2254(2)	3974(2)	46(1)
C(12)	1500(4)	2185(3)	3059(3)	60(2)
C(13)	339(4)	2042(2)	3069(3)	57(2)
C(15)	3517(2)	1980(1)	5136(2)	53(1)
C(16)	4664(2)	2128(1)	5466(2)	58(2)
C(17)	5378(2)	2703(1)	5011(2)	60(2)
C(18)	4945(2)	3130(1)	4225(2)	64(2)
C(19)	3798(2)	2982(1)	3895(2)	56(1)
C(14)	3084(2)	2407(1)	4350(2)	45(1)
N(21)	-1373(3)	2926(2)	4785(2)	54(1)
N(22)	-780(3)	3108(2)	5598(2)	50(1)
C(21)	-1020(3)	3931(3)	5795(3)	47(1)
C(22)	-1753(3)	4264(3)	5095(3)	60(2)
C(23)	-1945(3)	3630(3)	4484(3)	59(2)
C(25)	-394(2)	3834(1)	7440(2)	56(1)
C(26)	41(2)	4214(1)	8253(2)	66(2)
C(27)	304(2)	5091(1)	8273(2)	75(2)
C(28)	131(2)	5587(1)	7480(2)	81(2)
C(29)	-304(2)	5207(1)	6667(2)	67(2)
C(24)	-566(2)	4330(1)	6647(2)	49(1)
N(31)	-1360(3)	1321(2)	5027(2)	58(1)
N(32)	-571(3)	1213(2)	5749(2)	51(1)
C(31)	-968(3)	567(3)	6257(3)	54(1)
C(32)	-2022(4)	268(3)	5849(3)	73(2)
C(33)	-2224(4)	755(3)	5104(3)	72(2)
C(35)	-947(2)	-38(2)	7830(2)	60(2)
C(36)	-356(2)	-389(2)	8601(2)	68(2)
C(37)	863(2)	-463(2)	8623(2)	69(2)
C(38)	1491(2)	-186(2)	7876(2)	63(2)
C(39)	900(2)	165(2)	7106(2)	56(2)
C(34)	-319(2)	239(2)	7083(2)	49(1)

Tab. 11. Atomparameter von **11a**

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Zn	1941	9464	4154	34(1)
S	3198(1)	9276(2)	3338(2)	47(1)
O(1)	2113(5)	9162(5)	1541(7)	69(3)
C(1)	2837(7)	9111(5)	1838(9)	53(3)
C(2)	3536(7)	8883(8)	961(10)	84(5)
B	313(6)	9748(5)	5568(9)	37(3)
N(11)	1034(4)	9642(4)	6487(6)	38(2)
N(12)	1844(4)	9502(4)	6115(6)	35(2)
C(11)	2343(5)	9560(5)	7120(7)	37(3)
C(12)	1827(5)	9735(6)	8125(8)	48(3)
C(13)	1034(5)	9786(5)	7696(8)	45(3)
C(14)	3263(5)	9452(5)	7144(8)	39(2)
C(15)	3742(5)	9954(5)	7880(9)	50(2)
C(16)	4606(6)	9843(6)	7980(10)	62(3)
C(17)	4987(7)	9223(6)	7314(10)	72(3)
C(18)	4510(6)	8733(7)	6517(10)	69(3)
C(19)	3653(6)	8834(6)	6449(9)	54(2)
N(21)	255(4)	8956(4)	4777(6)	40(2)
N(22)	920(3)	8675(3)	4075(7)	36(2)
C(21)	657(5)	7979(5)	3499(8)	39(3)
C(22)	-178(5)	7808(5)	3821(8)	49(3)
C(23)	-404(5)	8432(5)	4620(9)	54(3)
C(24)	1196(5)	7491(5)	2685(8)	45(2)

Tab. 11 (Fortsetzung)

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
C(25)	2032(6)	7359(6)	2961(9)	54(2)
C(26)	2542(7)	6876(7)	2167(10)	71(3)
C(27)	2166(7)	6538(7)	1150(12)	81(3)
C(28)	1344(7)	6647(7)	866(12)	77(3)
C(29)	841(6)	7131(6)	1650(9)	60(3)
N(31)	512(4)	10512(4)	4778(6)	38(2)
N(32)	1213(3)	10528(4)	4053(8)	37(2)
C(31)	1283(5)	11308(5)	3636(8)	42(3)
C(32)	611(5)	11794(5)	4093(12)	57(3)
C(33)	150(6)	11268(5)	4790(9)	52(3)
C(34)	1974(5)	11553(5)	2796(8)	44(2)
C(35)	2464(6)	12284(6)	3086(10)	57(2)
C(36)	3139(7)	12507(7)	2353(9)	66(3)
C(37)	3284(7)	12079(6)	1332(10)	69(3)
C(38)	2808(6)	11368(6)	1041(11)	67(3)
C(39)	2156(6)	11121(6)	1769(9)	54(2)

Tab. 12. Atomparameter von **12a**

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Zn	3278(1)	8624(1)	2124(1)	42(1)
S	3397(1)	7515(2)	2845(2)	58(1)
C(1)	4044(5)	7268(9)	2565(11)	108(7)
C(2)	4241(10)	6629(15)	2921(26)	187(20)
C(2')	4424(26)	7618(37)	2115(35)	216(34)
B	3116(4)	10147(7)	1130(8)	50(4)
N(11)	3610(3)	10175(4)	1865(5)	45(3)
N(12)	3749(3)	9566(4)	2440(5)	44(3)
C(11)	4194(3)	9785(6)	3019(6)	47(4)
C(12)	4322(4)	10524(6)	2776(7)	53(4)
C(13)	3950(4)	10742(6)	2045(7)	54(4)
C(14)	4465(3)	9287(5)	3740(6)	48(2)
C(15)	4218(4)	8792(5)	4290(7)	56(3)
C(16)	4476(4)	8314(7)	4946(8)	74(3)
C(17)	5012(5)	8333(7)	5118(9)	83(4)
C(18)	5264(5)	8833(7)	4612(9)	88(4)
C(19)	5002(4)	9326(7)	3925(7)	71(3)
N(21)	3155(3)	9522(4)	388(5)	48(3)
N(22)	3247(3)	8769(4)	675(5)	41(3)
C(21)	3272(3)	8382(6)	-143(7)	50(4)
C(22)	3220(4)	8880(7)	-919(7)	61(4)
C(23)	3145(4)	9578(7)	-562(7)	55(4)
C(24)	3352(3)	7568(6)	-157(6)	47(2)
C(25)	3087(4)	7078(6)	350(7)	57(3)
C(26)	3151(4)	6316(7)	311(8)	75(3)
C(27)	3471(5)	6016(9)	-258(9)	94(4)
C(28)	3745(5)	6498(8)	-778(9)	92(4)
C(29)	3686(4)	7268(7)	-752(8)	70(3)
N(32)	2644(3)	9299(4)	2184(5)	41(3)
N(31)	2657(3)	9975(4)	1678(5)	48(3)
C(31)	2230(3)	9349(5)	2654(6)	46(3)
C(32)	1990(4)	10045(6)	2483(7)	56(4)
C(33)	2271(4)	10424(6)	1869(7)	57(4)
C(34)	2094(3)	8710(5)	3265(6)	42(2)
C(35)	1908(4)	8876(6)	4111(7)	64(3)
C(36)	1781(4)	8271(7)	4682(8)	69(3)
C(37)	1836(4)	7557(7)	4420(8)	70(3)
C(38)	2005(4)	7394(6)	3551(7)	64(3)
C(39)	2140(4)	7972(6)	2996(7)	53(3)
C(41)	316(19)	9168(27)	2989(37)	432(29)
C(42)	455(14)	8407(22)	2945(26)	266(14)
C(43)	254(12)	7702(19)	2653(27)	274(16)

NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 1–3 d war **7a** verbraucht, und neben geringen Mengen an Zersetzungsprodukten war in Lösung nur der Komplex **15a** nachweisbar.

Strukturanalysen^[60]: Kristalle wurden durch langsame Verdunstung gewonnen. Tab. 8 gibt die Details zu den kristallographischen Arbeiten. Die mit Mo-K_α-Strahlung erhaltenen Meßdaten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur unterworfen^[61]. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert^[62]. Alle H-Atome wurden mit fixem C–H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor in Berechnungen miteinbezogen. Alle aromatischen Ringe wurden als starre Gruppen verfeinert. Der Komplex **4a** kristallisiert mit einem Äquivalent Benzol, das im Kristall fehlgeordnet vorliegt. Beim Komplex **12a**, der mit einem halben Äquivalent Benzol pro Formeleinheit kristallisiert, waren die beiden Atome C1 und C2 der Ethyl-Gruppe über zwei Positionen im Verhältnis 60:40 fehlgeordnet. Tab. 9–12 enthalten die Atomparameter. Abbildungen wurden mit dem Programm SCHAKAL^[63] erstellt. Abbildungen der Moleküle mit der vollständigen Atomnumerierung wurden deponiert^[60].

^[1] *Zinc Enzymes* (Hrsg.: T. Spiro), Wiley, New York, 1983.

^[2] *Metal Ions in Biological Systems* (Hrsg.: H. Sigel), Bd. 15 (*Zinc and its Role in Biology and Nutrition*), Marcel Dekker, New York, 1983.

^[3] R. H. Prince, in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, Bd. 5, S. 926–1045.

^[4] M. F. Dunn, *Struct. Bonding (Berlin)* 1975, 23, 61–122.

^[5] R. S. Brown, J. Hugué, N. J. Curtis, in Lit.^[2], S. 55–99.

^[6] R. H. Prince, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1979, 22, 349–440.

^[7] R. S. Brown, N. J. Curtis, J. Hugué, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 6953–6959.

^[8] T. Koike, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 8935–8941.

^[9] R. Yang, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* 1976, 15, 1499–1502.

^[10] P. Chaudhuri, C. Stockheim, K. Wiegardt, W. Deck, R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 1451–1457.

^[11] A. Sabatini, A. Vacca, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1980, 519–525.

^[12] W. Brandt, J. Wirbser, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 1991, 46, 440–448.

^[13] R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* 1968, 7, 1030–1032.

^[14] U., Brand, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chim. Acta* 1992, 198–200, 663–669.

^[15] R. Gregorzik, J. Wirbser, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 1992, 125, 1575–1581.

^[16] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 3170–3177.

^[17] S. Trofimenko, J. C. Calabrese, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 1507–1514.

^[18] S. Trofimenko, J. C. Calabrese, P. J. Domaille, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 1091–1101.

^[19] J. C. Calabrese, P. J. Domaille, S. J. Thompson, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4429–4437.

^[20] J. C. Calabrese, P. J. Domaille, S. Trofimenko, G. J. Long, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 2795–2801.

^[21] S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, im Druck.

^[22] R. Alsfasser, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 1990, 102, 939–941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 898–899.

^[23] R. Alsfasser, S. Trofimenko, A. Looney, G. Parkin, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 4098–4100.

^[24] A. Looney, G. Parkin, R. Alsfasser, M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 1992, 104, 57–58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 92–93.

^[25] I. B. Gorell, A. Looney, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 220–222.

^[26] R. Han, I. B. Gorell, A. G. Looney, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 717–719.

^[27] I. B. Gorell, A. Looney, G. Parkin, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4068–4069.

^[28] N. Kitajima, K. Fujisawa, T. Koda, S. Hikichi, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 1357–1358.

^[29] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1277–1291.

^[30] S. Hikichi, M. Tanaka, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 814–815.

^[31] K. Yoon, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 8414–8418.

^[32] B. J. Hathaway in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1988, Bd. 2, S. 413–434.

^[33] R. Han, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9707–9708.

^[34] M. Sola, A. Lledos, M. Duran, J. Bertran, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 869–877, sowie darin zitierte Arbeiten.

^[35] K. M. Merz, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 406–411, sowie darin zitierte Arbeiten.

^[36] Vgl.: J. Boersma, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, Bd. 2, S. 823–851.

^[37] K. Suryanarayana, B. P. Stoicheff, R. Turner, *Can. J. Phys.* 1960, 38, 1516–1525.

^[38] T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* 1978, 146, C29–C36.

^[39] H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1980, B36, 2046–2050.

^[40] J. A. Tainer, E. D. Getzoff, K. M. Boem, J. S. Richardson, D. C. Richardson, *J. Mol. Biol.* 1982, 160, 181–217.

^[41] J. M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Sacramozze, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976, 67–70.

^[42] W. Gordy, *J. Chem. Phys.* 1946, 14, 560–562.

^[43] I. G. Dance, *Polyhedron* 1986, 5, 1037–1104.

^[44] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 1987, 76, 121–185.

^[45] D. T. Corwin, S. A. Koch, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 493–496, sowie darin zitierte Arbeiten.

^[46] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 1682–1689.

^[47] D. Swenson, N. C. Baenzinger, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 1932–1934.

^[48] P. Ball, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* 1984, 39B, 1732–1737.

^[49] J. S. Thompson, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 4180–4192.

^[50] J. S. Thompson, T. Sorell, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 4193–4200.

^[51] S. R. Hubbard, W. R. Bishop, P. Kirschmeier, S. J. George, S. P. Cramer, W. A. Hendrickson, *Science* 1991, 254, 1776–1779.

^[52] M. Vasak in *Zinc Enzymes* (Hrsg.: I. Bertini, C. Luchinat, W. Maret, M. Zeppezauer), Birkhäuser, Basel, 1986, S. 595–606.

^[53] D. Beyersmann, in Lit.^[52], S. 525–534.

^[54] H. Eklund, C. I. Brändén, in Lit.^[1], S. 123–152.

^[55] D. M. Eichhorn, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3607–3612.

^[56] R. Alsfasser, M. Ruf, H. Vahrenkamp, unveröffentlichte Ergebnisse.

^[57] D. Heineke, D. S. Böhle, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 1993, 126, 355–363.

^[58] S. Trofimenko, J. C. Calabrese, J. K. Kochi, S. Wolowicz, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3943–3950.

^[59] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, *Chem. Lett.* 1989, 421–424.

^[60] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorf 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-56645 (für **4a**), CSD-320564 (für **5a**), CSD-320562 (für **11a**) und CSD-320563 (für **12a**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[61] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 1983, A39, 158–166.

^[62] G. M. Sheldrick, *SHELX*, Universität Göttingen, 1986–1992.

^[63] E. Keller, *SCHAKAL*, Universität Freiburg, 1988–1992.