

Synthesewege zu (μ -HO)Zn₂-Komplexen

Ralf Alsfasser und Heinrich Vahrenkamp*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, W-7800 Freiburg

Eingegangen am 6. November 1992

Key Words: Zinc complexes, dinuclear / Hydroxide bridges / Pyrazole ligands / Imidazole ligands

Synthetic Pathways for (μ -HO)Zn₂ Complexes

The reactions of the 3-substituted kalium hydrotris(pyrazolyl)borates **1c**, **d** (R = *tert*-butyl, anisyl) with Zn(ClO₄)₂ · 6 H₂O produce the dinuclear μ -hydroxo complexes [L₃Zn–O(H)–ZnL₃](ClO₄)₂ (**2a**, **b**; L = 5-*tert*-butylpyrazole, 5-anisylpyrazole), due to hydrolytic cleavage of the B–N bonds. These and similar complexes (**2c**, **d**; L = 5-*tert*-butyl-3-methylpyrazole, 5-phenylpyrazole) are also accessible directly from Zn(ClO₄)₂ · 6 H₂O, the substituted pyrazole, and KOH, and in one case

(**2b**; L = 5-anisylpyrazole) by hydrolytic cleavage of [HB(3-anisylpyrazolyl)₃ZnEt] with perchloric acid. With other pyrazole and imidazole ligands, the Zn(ClO₄)₂/L/KOH reaction produces the simple complexes [ZnL₆](ClO₄)₂ (**3a**, **b**; L = pyrazole, 3-methyl-5-phenylpyrazole) and [ZnL₄](ClO₄)₂ (**4**; L = 2-methylimidazole). The crystal structures of **2a** and **4**, each containing tetrahedrally coordinated zinc atoms, have been determined.

In allen hydrolytisch wirkenden Enzymen, die Zink-Ionen im aktiven Zentrum enthalten, ist dieses so durch Seitengruppen des Peptid-Stranges koordiniert, daß es mindestens eine freie Koordinationsstelle besitzt. Im Ruhezustand des Enzyms nimmt ein Wassermolekül oder ein Hydroxid-Ion diese Stelle ein. Die häufigste Form einer solchen hydrolytisch aktiven Zentraleinheit läßt sich durch die Formel L₃ZnOH beschreiben. Versuche zur Modellierung der Enzyme zielen deshalb darauf ab, mit dreizähligen Liganden L³ und davon abgeleiteten Zink-Komplexen L³ZnX die Katalyse der Spaltung von Peptiden und Estern zu bewirken oder stabile Komplexe des Typs L³ZnOH₂ oder L³ZnOH in die Hand zu bekommen^[1,2].

Diese auf den ersten Blick triviale Problemstellung stellt nichttriviale präparative Anforderungen. Denn während oktaedrische Aqua-Komplexe und ihre deprotonierten Derivate der Normalfall in der wäßrigen Chemie von Zink sind und während die Festkörperchemie von Zink zahlreiche basische Zink-Salze kennt^[3], sind Monoaqua-Komplexe oder tetraedrische Komplexe mit H₂O-Liganden rare Ausnahmen in der Zink-Chemie^[1]. Zu Beginn unserer Untersuchungen war noch kein L³ZnOH-Komplex beschrieben, und zur Zeit hat nur Kimura^[4] neben uns^[5,6] einen solchen Komplex erhalten.

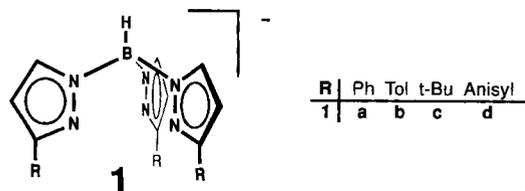
In der dieser Arbeit vorausgehenden Untersuchung^[2] konnten wir zeigen, daß sperrig substituierte Pyrazolylborat-Liganden L³ die tetraedrische Koordination des Zink-Ions und eine weite Variation von X in den gebildeten Kom-

plexen L³ZnX begünstigen. Der Ligand X resultierte aus der eingesetzten Verbindung ZnX₂ oder aus einer solvolytischen Spaltung des entsprechenden Komplexes L³ZnEt mit HX. Erste Versuche, als Gruppe X auch ein Wassermolekül oder ein Hydroxid-Ion einzuführen, waren dabei erfolglos geblieben. Über weitere Bemühungen berichtet die vorliegende Arbeit^[5]. Zum Einsatz kamen die Kalium-Salze der Pyrazolylborate **1a–d** bzw. deren Zink-Komplexe.

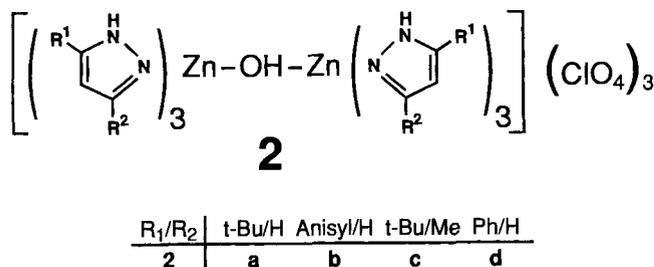
Reaktionen

Aufbauend auf den zuvor beschriebenen Ergebnissen^[2] bestanden naheliegende Wege zu den gewünschten Komplexen L³ZnOH einmal darin, entsprechende Komplexe L³ZnR mit Wasser oder Säuren, deren Anionen nicht koordinieren, zu hydrolysieren. Wir hatten aber schon gefunden^[2], daß die Verbindungen L³ZnMe oder L³ZnEt hydrolysestabil sind und daß die Hydrolyse von L³ZnEt zu den Bis(ligand)-Komplexen Zn(L³)₂ führt. Alternativ sollte es möglich sein, durch Umsetzung von KL³ mit Zink-Salzen nichtkoordinierender Anionen zu Komplexen L³ZnOH oder [L³ZnOH₂]⁺ zu kommen. Erste Versuche mit **1a** und **b** und Zn(ClO₄)₂ · 6 H₂O hatten jedoch auch hier, unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanden, nur die Bildung von Zn(L³)₂ zur Folge^[2].

Dieses Bild änderte sich beim Übergang zu den *tert*-Butyl- und Anisyl-substituierten Liganden **1c** und **d**. Beim Zusammengeben mit Zinkperchlorat im Verhältnis 1:1 in Methanol bildeten sich innerhalb weniger Minuten die Zweikernkomplexe **2a** und **b**. Deren Entstehung setzt die hydrolytische Spaltung der B–N-Bindungen im Pyrazolylborat voraus, eine Reaktion, die unter normalen Bedingungen auch in leicht saurer Lösung nicht abläuft. Es muß deshalb angenommen werden, daß die Zink-Ionen katalytisch daran beteiligt sind. Die freigesetzten Pyrazol-Moleküle werden



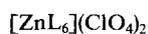
vollständig zur Koordination der Zink-Ionen in den entstehenden Komplexen **2** verbraucht. **2a** und **b** enthalten die angestrebte L_3ZnOH -Zusammensetzung, wengleich in der unerwarteten Form eines OH-verbrückten Zweikernkomplexes.



Nachdem die Zusammensetzung der Komplexe **2** bekannt war, gelang es auch, **2a** direkt durch Umsetzung von Zinkperchlorat, 3-*tert*-Butylpyrazol und Kaliumhydroxid in Methanol darzustellen. Auf die gleiche Weise bildeten sich auch **2c** und **d** aus dem entsprechend substituierten Pyrazol, $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ und KOH. Die hohe Bildungstendenz dieser Komplexe zeigte sich schließlich auch bei den Versuchen zur solvolytischen Spaltung der Alkyl-Zink-Bindung in den Verbindungen L^3ZnR ^[2]. Während die entsprechenden Methyl- und Ethyl-Derivate gegen Wasser und verdünnte Säuren stabil sind und von starken Mineralsäuren vollständig zersetzt werden, gelang in einem Fall mit halbkonzentrierter Perchlorsäure eine nichtdestruktive Umwandlung. Der Komplex (**1d**)-ZnEt ging dabei in guter Ausbeute in **2b** über.

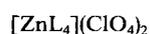
Die Komplexe **2** sind nicht die ersten Zink-Komplexe mit verbrückenden OH-Gruppen. Mehrere solcher Verbindungen^[7], auch mit verwandten heteroaromatischen Stickstoff-Liganden^[8,9], sind beschrieben. Zum Zeitpunkt ihrer Entdeckung^[5] waren die Komplexe **2** aber die ersten mit drei solcher Liganden und einer Hydroxo-Gruppe am tetraedrisch koordinierten Zink-Ion. Sie repräsentierten die bis dahin deutlichste Annäherung an die Koordination des Zink-Ions in hydrolytisch wirkenden Enzymen, z. B. in der Carboanhydrase^[10]. Ihre Bildung wies uns den Weg zu einem verbesserten Carboanhydrase-Modell^[6] (s. u.).

Unsere Versuche, die Gewinnung des Komplextyps **2** auf andere heteroaromatische Liganden auszudehnen, führten in die konventionelle Koordinationschemie von Zink zurück. So ergaben die Umsetzungen von $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ mit KOH und unsubstituiertem Pyrazol bzw. 3-Methyl-5-phenylpyrazol als disubstituiertem Liganden die oktaedrischen Zink-Komplexe **3a** und **b**. Unter gleichen Bedingungen lieferte 2-Methylimidazol den tetraedrischen Zink-Komplex **4**.



3a: L = Pyrazol

3b: L = 3-Methyl-5-phenylpyrazol



4: L = 2-Methylimidazol

3a ist bereits beschrieben^[11], und auch tetraedrische (Pyrazol)zink-Komplexe sind bekannt^[12]. Für Pyrazole mit zwei Substituenten in 3- und 5-Position wird normalerweise die Koordinationszahl vier am Metall-Zentrum beobachtet^[13].

Die ZnL_6 -Stöchiometrie von **3b**, die einem Zn:L-Verhältnis von 1:3 in der Reaktionslösung entspringt, deutet aber auf eine hohe Stabilität von **3b** hin. Auch für Imidazol-Liganden wie den in **4** sind tetraedrische^[14] und oktaedrische^[15] Zink-Komplexe bekannt. Mit Perchlorat als Anion scheint dabei wie in **4** die ZnL_4 -Zusammensetzung bevorzugt zu sein^[15].

Konstitution und Struktur der Komplexe

Die Komplexe **2** waren wegen ihrer Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen zunächst für Neutralkomplexe gehalten worden. Das Fehlen der B-H-Valenzschwingungsbanden in den IR-Spektren und das Auftreten von $\nu(NH)$ -Banden bei $3120 - 3150 \text{ cm}^{-1}$ (Details siehe Exp. Teil) machten dann auf den Abbau der Pyrazolylborat-Liganden aufmerksam. Erst die Strukturanalyse (s. u.) ergab aber ihre Zusammensetzung. Diese spiegelt sich in den IR-Spektren durch eine $\nu(OH)$ -Bande bei ca. 3260 cm^{-1} wider. Die Breite dieser Bande deutet an, daß die verbrückende OH-Gruppe eine Wasserstoff-Brücke bildet, was durch die Strukturanalyse bestätigt wurde. Nur durch sorgfältigen Ausschluß von Wasser bei der Probenvorbereitung ließ sich vermeiden, daß die IR-Bande für die μ -OH-Gruppe durch stärkere OH-Banden von Kristallwasser bei $3400 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ überlagert wurde. Die hygroskopischen Eigenschaften der Verbindungen und die damit verbundenen Meßprobleme zeigten sich auch bei den Komplexen **3** und **4**, von denen **3a** mit zwei Äquivalenten Wasser kristallisiert. **3** und **4** zeigten jedoch deutlich die $\nu(NH)$ -Banden bei $3135 - 3165 \text{ cm}^{-1}$.

Die ¹H-NMR-Daten der Komplexe **2** und die ¹³C-NMR-Werte von **2a** und **c** (Details siehe Exp. Teil) entsprechen den angegebenen Konstitutionen. Sie stehen in Bezug zu den Daten der Pyrazolylborat-Komplexe L^3ZnX ^[2], wobei für die Zählung der Atome des Pyrazol-Rings in L^3ZnX das Bor-Atom und in den Pyrazol-Komplexen ein H-Atom an N-1 sitzt, während das Zink-Ion stets an N-2 gebunden ist. In den Pyrazolylborat-Komplexen sitzt dann der sperrigste Substituent an C-3, während er in den Pyrazol-Komplexen an C-5 gebunden ist. Dies entspricht für die Komplexe **2** der maximalen Entfernung vom Zink-Ion und wird durch die Strukturanalyse von **2a** bestätigt. Während das ¹H-NMR-Spektrum von **3b** die zu erwartenden Signale zeigt, sind die von **3a** und **4** unerwartet einfach. Sie zeigen nur jeweils ein gemeinsames Singulett für 3-H und 5-H in **3a** bzw. 4-H und 5-H in **4** und dazu ein Singulett für 4-H in **3a** bzw. die Methyl-Gruppe in **4**. Dies deutet darauf hin, daß der Diazaheterocyclen in **3a** und **4** derartig fluktuieren, daß seine beiden Stickstoff-Atome abwechselnd mit H- und Zn-Atomen besetzt werden.

Der ursprüngliche Anlaß für die Strukturanalyse von **2a** (Details siehe Exp. Teil) bestand darin, daß dieser gut lösliche Komplex aufgrund der zufälligerweise sehr ähnlichen Elementaranalysenwerte zunächst für das gewünschte (**1c**) · ZnOH gehalten wurde. Die Ermittlung seiner in Abb. 1 wiedergegebenen Struktur löste dann die hier beschriebenen Untersuchungen aus.

Die Komplexe **2** stellen den ersten Fall einer zweikernigen Zn-O-Zn-Einheit mit tetraedrischem Zink-Ion dar. Die

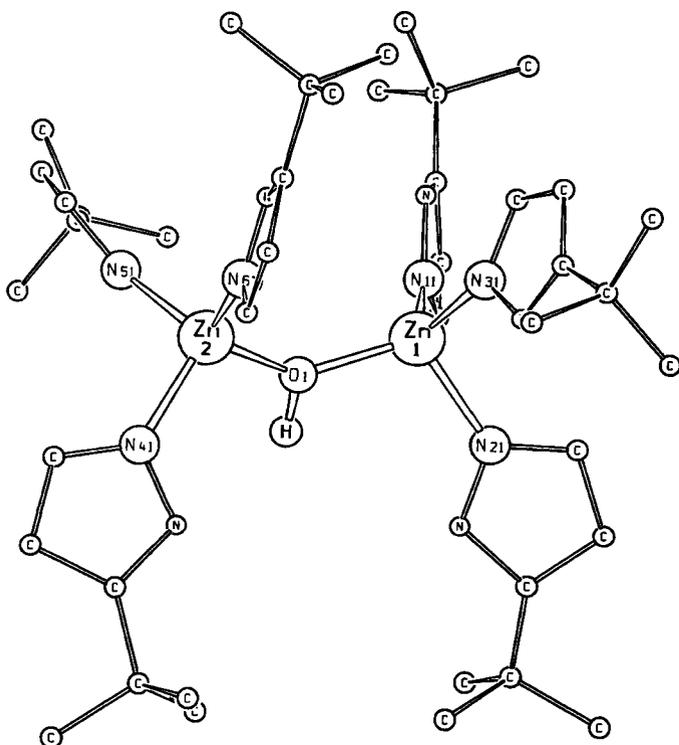


Abb. 1. Struktur des Kations von **2a**; ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1–O1 190.1(11), Zn2–O1 191.3(11), Zn1–N11 204.7(14), Zn1–N21 203.5(12), Zn1–N31 198.8(13), Zn2–N41 200.4(12), Zn2–N51 199.8(13), Zn2–N61 197.6(13)

Tetraedergeometrie ist in **2a** recht gut verwirklicht, mit den Valenzwinkeln O1–Zn2–N61 [118.8(5)°] und N11–Zn1–N21 [97.3(5)°] als größten Abweichungen. Die verbrückende OH-Gruppe spannt einen Zn–O–Zn-Winkel von 136.9(6)° auf, was den entsprechenden Winkeln in anderen Komplexen mit Zn–OH–Zn-Baueinheiten entspricht, vgl. $[\text{H}_2\text{B}(3\text{-}t\text{BuPz})_2\text{Zn}(\mu\text{-OH})]_3$ [135–137°]^[9] und $[(\text{LH})_2\text{Zn}_2(\mu\text{-OH})]\text{PF}_6$ [131°; LH = 4,7-Di(2-hydroxybenzyl)-1-oxa-4,7-diazacyclononan]^[16]. In Zink-Komplexen mit zwei verbrückenden Hydroxo-Gruppen betragen die Zn–O–Zn-Winkel dagegen ca. 100°^[7]. Die beiden Zn–O-Abstände in **2a** (190/191 pm) liegen im üblichen Rahmen aller μ -Hydroxo-Komplexe (s. o., 188–192 pm), womit demonstriert ist, daß die Zn–(μ -OH)-Abstände kaum von der Koordinationsgeometrie am Zink-Ion abhängen. Durch den großen Zn–O–Zn-Winkel in **2a** ist der Zn···Zn-Abstand mit 354.8(5) pm weit außerhalb einer bindenden Wechselwirkung.

Die Pyrazol-Liganden sind so an die Zink-Ionen koordiniert, daß der sperrige *tert*-Butyl-Substituent möglichst weit von diesen entfernt ist, d. h. wie oben diskutiert an das Ringatom C-5 gebunden ist. Dies entspricht der typischen Situation für Metallkomplexe mit substituierten Pyrazol-Liganden^[13]. Die Zn–N-Abstände (198–205 pm) sind ebenfalls charakteristisch für tetraedrische Zink-Komplexe, vgl. $[\text{ZnL}_4](\text{ClO}_4)_2$ für L = Imidazol (200 pm)^[14] und L = 2-Methylimidazol (198–202 pm, s. u.). In oktaedrischen Komplexen, z. B. $[\text{Zn}(\text{Imidazol})_6]\text{Cl}_2$ (215–226 pm)^[15] sind die Zn–N-Abstände charakteristisch länger.

Die drei Perchlorat-Ionen von **2a** machen durch hohe Temperaturfaktoren für ihre O-Atome auf die üblichen Fehlordnungsprobleme bei Perchloraten aufmerksam. Ihre Anordnung im Kristallverband kann eine Erklärung für die gute Löslichkeit der Komplexe **2** in unpolaren Medien liefern. Denn sie sind alle durch Wasserstoff-Brücken mit demselben $[\text{L}_3\text{Zn}-\text{O}(\text{H})-\text{ZnL}_3]^{3+}$ -Ion verknüpft. Abb. 2 verdeutlicht dies für den zentralen Molekülteil mit der sehr symmetrischen Anbindung des mit 3 indizierten Perchlorat-Ions. Dieses Anion ist mit insgesamt drei Wasserstoff-Brücken, das mit 1 indizierte Perchlorat-Ion mit zwei und das mit 2 indizierte mit einer Wasserstoff-Brücke eingebunden, wobei mit Ausnahme der OH-Gruppe immer die NH-Gruppen der Pyrazol-Liganden die H-Donoren sind. Die Einbindung der Perchlorat-Ionen und die periphere Anordnung der sechs *tert*-Butyl-Substituenten machen so den Komplex **2a** zu einem quasimolekularen Gebilde mit hydrophober Hülle.

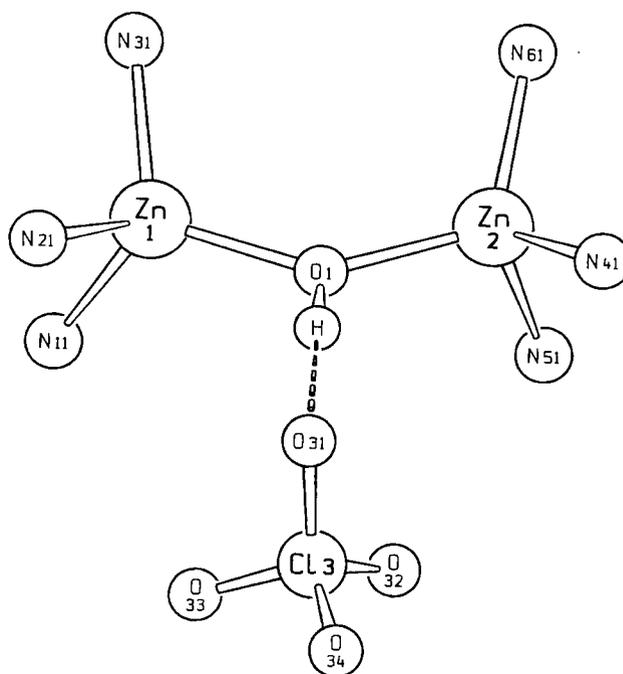


Abb. 2. Anbindung eines Perchlorat-Ions an den zentralen Molekülteil von **2a**; Wasserstoff-Brückenbindungen [pm]: O1–O31 290(2), O11–N32 285(2), O13–N42 288(2), O22–N62 304(2), O31–N22 294(2), O32–N52 293(2)

Auch beim Komplex **4** bestand der Anlaß zur Strukturbestimmung in einer irrigen Annahme. Diesmal nährten die Analysenwerte zunächst die Vermutung, daß ein Komplex des Typs **2** mit einem Imidazol-Liganden vorläge. Die Strukturanalyse ordnete das Kation von **4** (siehe Abb. 3) aber in die gut untersuchte Gruppe der ZnL_4 -Komplexe mit Stickstoff-Heterocyclen als Liganden ein. Die Valenzwinkel in **4** (106–114°) schwanken eng um den Tetraederwert, und die Zn–N-Abstände (198–202 pm) eng um den Durchschnittswert für solche Komplexe, vgl. die obige Diskussion für **2a** und die Strukturen von $[\text{Zn}(\text{Imidazol})_2]_\infty$ ^[17], $[\text{Zn}(\text{Imidazol})_2\text{Cl}_2]$ ^[18] und $[\text{Zn}(\text{L-Histidin})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[19].

Auffällig ist die S_4 -Symmetrie in der Anordnung der 2-Methylimidazol-Liganden von **4**.

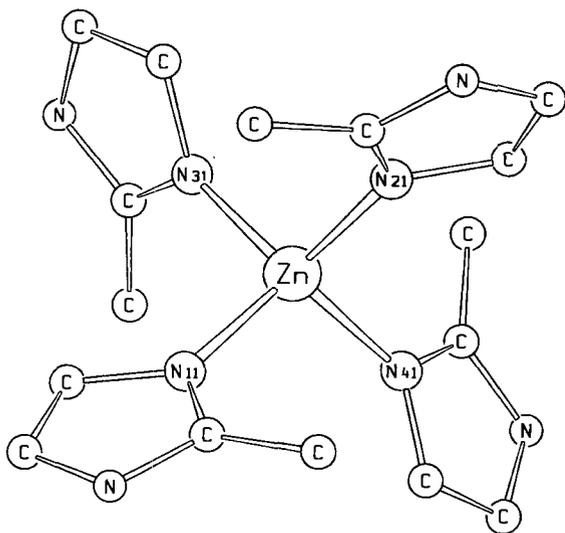


Abb. 3. Struktur des Kations von **4**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Zn–N11 201.2(8), Zn–N21 198.1(8), Zn–N31 202.1(7), Zn–N41 200.7(7); N11–Zn–N21 112.5(3), N11–Zn–N31 106.7(3), N11–Zn–N41 108.7(3), N21–Zn–N31 108.7(3), N21–Zn–N41 106.1(3), N31–Zn–N41 114.4(3)

Die Perchlorat-Ionen in **4** sind wieder fehlgeordnet, so daß sie durch Halbbesetzung jeweils zweier Positionen für die O-Atome erfaßt werden mußten. Sie sind wieder durch Wasserstoff-Brückenbindungen mit den ZnL_4 -Kationen verbunden. In dem resultierenden Netzwerk verknüpft jedes Anion zwei Kationen und jedes Kation ist mit vier Anionen assoziiert (N...O-Abstände 285–300 pm). Bemerkenswert ist dabei, daß in den Kationen nur zwei Stickstoff-Atome von zwei Imidazol-Liganden die Verbrückungsfunktion übernehmen: N12 und N22 sind an jeweils zwei Perchlorat-Anionen angebunden.

Diskussion

Die Komplexe **2** repräsentieren einen neuen Bindungstyp in der Zink-Chemie. Ihre spontane Bildung auf verschiedenen Reaktionswegen deutet ihre hohe Stabilität für bestimmte Pyrazol-Liganden an. In ihnen ist die für hydrolytisch wirkende Zink-haltige Enzyme typische Koordination des Metall-Ions (L_3ZnOH_2 bzw. L_3ZnOH) verwirklicht. Diejenigen Enzyme mit zwei Zink-Ionen im aktiven Zentrum, die strukturanalytisch aufgeklärt sind (Phospholipase C^[20] und Leucin-Amino-peptidase^[21]), werden jedoch durch **2** nicht modelliert. Denn die Zink-Ionen darin müssen durch einen anderen Verbrückungsmodus miteinander verknüpft sein, was sich in Zn...Zn-Abständen äußert (2.9 bzw. 3.3 Å), die deutlich kürzer als der in **2a** sind. Inwieweit die Funktionalität der μ_2 -OH-Gruppe in **2** für Modelluntersuchungen geeignet ist, muß noch erprobt werden. Vorläufige Untersuchungen zur CO_2 -Anbindung und zur Hydrolyse von Säurechloriden verliefen negativ.

Die Entstehung der Pyrazol-Liganden von **2** aus Pyrazolylborat-Molekülen verlangt zu ihrer Erklärung das katalytische Eingreifen der Zink-Ionen bei der Hydrolyse der B–N-Bindungen. Die dazu benötigten drei Äquivalente H_2O entstammen dem eingesetzten Zink-Salz $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$. Möglicherweise unterliegen die intermediär gebildeten gewünschten Komplexe $HB(R-pz)_3ZnOH$ einer Zn-katalysierten Selbstzerstörung. Für die Richtigkeit dieser Hypothese spricht unser Erfolg bei der Gewinnung der Komplexe L^3ZnOH mit Pyrazolylboraten, die durch einen zweiten Pyrazol-Substituenten auf der Seite des Bor-Atoms einen hydrolytischen Angriff auf die B–N-Bindungen behindern^[6,22].

Für die Umsetzung von Pyrazolylboraten mit Zinkperchlorat gibt es damit, abhängig von den Substituenten am Pyrazol-Ring, drei Reaktionswege. Mit Phenyl- und Toly-Gruppen in 3-Stellung fallen nur die Bis(ligand)-Komplexe $Zn(L^3)_2$ an^[2]. Ebenso ausschließlich bilden sich mit Anisyl- und *tert*-Butyl-Gruppen in 3-Stellung die $Zn-O(H)-Zn$ -Komplexe **2**. Mit 5-Methyl-3-R-substituierten Pyrazolylboraten ergeben sich die einkernigen Hydroxo-Komplexe L^3ZnOH ^[6,22]. Für diese Selektivität dürften in erster Linie sterische Effekte maßgeblich sein. Doch der geringe sterische Unterschied zwischen Anisyl- und Toly-Gruppen, der zwischen **2b** und $Zn(L^3)_2$ selektiert, deutet auch auf elektronische Effekte hin.

Eine vergleichbare Selektivität bezüglich der heterocyclischen Stickstoff-Liganden zeigt sich auch bei den Umsetzungen zwischen $Zn(ClO_4)_2$, L und KOH. Für L = 5-*tert*-Butylpyrazol, 5-Anisylpyrazol oder 5-*tert*-Butyl-3-methylpyrazol entstehen die Komplexe **2**, für L = Pyrazol und 3-Methyl-5-Phenylpyrazol bilden sich die ZnL_6 -Komplexe **3**, und für L = 2-Methylimidazol entsteht **4**. Diese Selektivität ist nicht augenfällig zu deuten. Sie weist aber darauf hin, daß Komplexe des Typs **2** mit Imidazol-Liganden möglicherweise nicht zugänglich sind.

Die naheliegende Weiterentwicklung der hier beschriebenen Arbeiten betrifft die Chemie der durch die gewonnenen Erkenntnisse zugänglich gewordenen Komplexe L^3ZnOH . In der Folgearbeit^[23] wird über unsere Ergebnisse hierzu berichtet.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert. Besonderer Dank gilt Dr. S. Trofimenko von der Fa. Du Pont für Informationen zur Synthese substituierter Pyrazolylborate. Herrn Dr. W. Deck danken wir für die Durchführung von NMR- und Diffraktometer-Messungen.

Experimenteller Teil

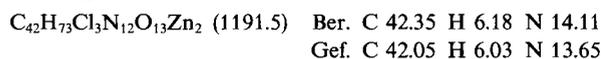
Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben^[24]. Die eingesetzten Pyrazole waren käuflich erworben oder nach Standardvorschriften hergestellt. Die verwendeten Pyrazolylborate waren nach den Vorschriften von Trofimenko et al.^[25,26] gewonnen. IR-Spektren ($\tilde{\nu}$ -Werte [cm^{-1}]) wurden von KBr-Preßlingen erhalten.

2a: a) *Aus dem Pyrazolylborat:* Zu einer Lösung von 1.50 g (3.52 mmol) K[1c] in 10 ml Methanol wurde unter Rühren eine Lösung von 1.33 g (3.52 mmol) $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ in 10 ml Methanol gegeben. Nach 30 min wurde das ausgefallene $KClO_4$ abfiltriert und

Synthesewege zu (μ -HO)Zn₂-Komplexen

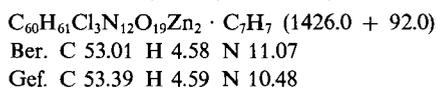
das klare Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt. Nach Umkristallisation aus wenig heißem Toluol und Waschen mit Pentan verblieben 2.10 g (51%) **2a** vom Schmp. 158°C.

b) *Aus dem Pyrazol*: Zu einer Lösung von 612 mg (5.00 mmol) *tert*-Butylpyrazol in 30 ml Methanol wurde unter Rühren eine Lösung von 620 mg (1.70 mmol) Zn(ClO₄)₂ · 6 H₂O in 30 ml Methanol gegeben. Nach 15 min wurden unter Rühren 47.0 mg (0.83 mmol) KOH in 10 ml Methanol hinzugefügt. Es wurde 1 h gerührt, vom ausgefallenen KClO₄ abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt. Nach Umkristallisation aus wenig heißem Toluol und Waschen mit Pentan verblieben 650 mg (65%) **2a**. — IR: $\nu(\text{OH})$ 3254 sst, $\nu(\text{NH})$ 3146 m. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.40 (d, *J* = 2.3, 6H, 3-H), 6.28 (d, *J* = 2.3, 6H, 4-H), 1.34 (s, 54H, *t*Bu). — ¹³C-NMR (CDCl₃): 158.2 (C-5), 138.2 (C-3), 103.0 (C-4), 32.5 (CMe₃), 30.9 (CMe₃).



2b: a) *Aus dem Pyrazolylborat*: Wie **2a** aus 150 mg (0.26 mmol) K[**1d**] und 110 mg (0.26 mmol) Zn(ClO₄)₂ · 6 H₂O; Ausb. 108 mg (58%) **2b** als Toluol-Solvat vom Schmp. 144°C.

b) *Mit HClO₄*: Zu einer Lösung von 150 mg (0.24 mmol) (**1d**) · ZnEt in 20 ml Toluol wurde unter heftigem Rühren eine Mischung von 2 ml 70proz. HClO₄ und 8 ml Wasser gegeben. Nach 2 h wurde die organische Phase abgetrennt und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen i. Vak. zur Trockne wurde aus wenig heißem Toluol umkristallisiert. Nach Waschen mit Pentan verblieben 90.0 mg (53%) **2b** als Toluol-Solvat. — IR: $\nu(\text{OH})$ 3265 st, $\nu(\text{NH})$ 3143/3122 m. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.97 (d, *J* = 2.4, 6H, 3-H), 6.63 (d, *J* = 2.4, 6H, 4-H), 7.62 (m, 12H, Ar), 6.67 (m, 12H, Ar), 3.83 (s, 18H, OCH₃).



Tab. 1. Kristallographische Details

	2a	4
Summenformel	C ₄₂ H ₇₃ Cl ₃ N ₁₂ O ₁₃ Zn ₂	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₂ N ₈ O ₈ Zn
Molmasse	1191.5	593.7
Krist. aus	Toluol	Methanol
Krist.-größe [mm]	0.5x0.3x0.2	0.6x0.2x0.2
Farbe	farblos	farblos
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Cc
Z	4	4
a [pm]	1015.9(2)	1143.9(3)
b [pm]	2275.3(5)	1622.9(3)
c [pm]	2544.7(5)	1396.0(2)
β [°]	90	103.30(3)
V [nm ³]	5.882(2)	2.522(1)
$d_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.34	1.56
$d_{\text{gef.}}$ [g cm ⁻³]	1.35	1.58
μ [cm ⁻¹] (Mo-K α)	10.3	12.6
Meßmethode	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
2 θ -Bereich [°]	2-43	2-43
hkl-Bereich	+h,+k,+l	\pm h,+k,+l
Reflexe (I \geq 2 σ (I))	3856	2642
Variable	364	292
R-Wert	0.076	0.044
Restel.Dichten [10 ⁻⁶ e pm ⁻³]	+1.0	+0.9
	-0.9	-0.8

2c aus dem Pyrazol: Wie **2a** aus 500 mg (3.13 mmol) 5-*tert*-Butyl-3-methylpyrazol, 380 mg (1.04 mmol) Zn(ClO₄)₂ · 6 H₂O und 29.0 mg (0.50 mmol) KOH; Ausb. 369 mg (58%) **2c**, das mit 1/3 Äquivalent Toluol pro Formeleinheit (NMR) kristallisiert, vom Schmp. 179°C. — IR: $\nu(\text{OH})$ 3265 st, $\nu(\text{NH})$ 3149/3120 m. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.03 (s, 6H, 4-H), 2.14 (s, 18H, Me), 1.33 (s, 54H,

Tab. 2. Atomparameter von **2a**

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
Zn(1)	1340(2)	3648(1)	7045(1)	48(1)
Zn(2)	4442(2)	2948(1)	7181(1)	50(1)
O(1)	3002(10)	3459(5)	7343(4)	63(4)
N(11)	1301(14)	4460(6)	6698(5)	59(5)
N(12)	1405(13)	4600(5)	6191(5)	49(5)
C(11)	1245(17)	5178(7)	6118(6)	51(4)
C(12)	1002(17)	5400(9)	6601(7)	73(6)
C(13)	983(16)	4934(8)	6925(7)	62(5)
C(14)	1393(20)	5475(8)	5599(7)	74(6)
C(15)	115(26)	5644(12)	5362(11)	182(13)
C(16)	2212(28)	6003(12)	5627(12)	175(13)
C(17)	2005(29)	5114(13)	5192(11)	185(14)
N(21)	64(12)	3827(6)	7640(4)	43(5)
N(22)	355(12)	3907(5)	8149(5)	46(5)
C(21)	-736(17)	4027(7)	8461(6)	56(5)
C(22)	-1746(20)	4004(8)	8111(7)	76(6)
C(23)	-1203(23)	3870(8)	7606(8)	81(6)
C(24)	-680(17)	4162(7)	9014(6)	49(4)
C(25)	224(21)	3742(9)	9311(8)	108(8)
C(26)	-2054(20)	4119(10)	9239(9)	103(8)
C(27)	-82(20)	4784(8)	9089(8)	88(7)
N(31)	503(13)	3006(6)	6634(4)	51(5)
N(32)	-47(13)	2495(6)	6835(5)	53(5)
C(31)	-508(16)	2137(7)	6478(6)	51(4)
C(32)	-410(19)	2440(8)	6026(8)	78(6)
C(33)	212(15)	2959(8)	6129(7)	55(4)
C(34)	-1154(19)	1573(8)	6605(7)	70(5)
C(35)	-85(20)	1165(9)	6828(8)	97(7)
C(36)	-1637(24)	1286(10)	6123(8)	121(9)
C(37)	-2225(22)	1634(10)	6989(9)	128(9)
N(41)	5222(11)	2717(5)	7874(5)	45(5)
N(42)	4564(13)	2652(5)	8325(5)	52(5)
C(41)	5343(16)	2566(6)	8741(6)	43(4)
C(42)	6647(19)	2560(8)	8550(7)	67(6)
C(43)	6453(20)	2648(7)	8009(7)	64(5)
C(44)	4830(16)	2489(7)	9294(6)	49(4)
C(45)	3890(20)	2998(9)	9424(8)	97(7)
C(46)	4121(18)	1923(8)	9335(7)	77(6)
C(47)	5986(18)	2513(9)	9673(7)	84(6)
N(51)	5770(12)	3474(6)	6843(5)	51(5)
N(52)	5637(13)	4053(6)	6907(5)	54(5)
C(51)	6418(17)	4373(7)	6594(6)	49(4)
C(52)	7074(17)	3986(7)	6322(7)	57(5)
C(53)	6689(17)	3442(8)	6478(7)	60(5)
C(54)	6353(24)	5046(9)	6581(8)	86(6)
C(55)	5011(22)	5277(10)	6643(10)	125(9)
C(56)	7116(24)	5251(11)	7071(10)	143(10)
C(57)	7011(26)	5278(12)	6100(10)	151(11)
N(61)	4085(13)	2215(5)	6790(5)	54(5)
N(62)	3883(14)	2145(6)	6276(5)	65(6)
C(61)	3734(18)	1564(7)	6146(6)	54(5)
C(62)	3844(18)	1275(8)	6599(7)	71(5)
C(63)	3991(19)	1683(9)	6986(9)	87(6)
C(64)	3535(19)	1365(9)	5572(7)	69(5)
C(65)	4763(19)	1511(9)	5266(8)	98(7)
C(66)	3237(22)	734(9)	5592(9)	113(8)
C(67)	2439(23)	1694(11)	5345(10)	127(9)
Cl(1)	914(5)	2220(2)	8270(2)	77(2)
O(11)	-252(15)	2355(6)	7949(6)	114(5)
O(12)	457(27)	2159(12)	8760(11)	229(11)
O(13)	1752(18)	2690(8)	8346(7)	140(7)
O(14)	1538(27)	1738(11)	8130(10)	220(11)
Cl(2)	3679(6)	3565(3)	5583(2)	83(1)
O(21)	2453(19)	3677(9)	5332(7)	151(7)
O(22)	4348(17)	3063(8)	5432(6)	130(6)
O(23)	3337(15)	3489(7)	6122(6)	108(5)
O(24)	4536(19)	4035(8)	5512(7)	148(7)
Cl(3)	3884(5)	4525(2)	8323(2)	77(1)
O(31)	3173(13)	3986(6)	8380(5)	84(4)
O(32)	4875(18)	4471(8)	7953(8)	151(7)
O(33)	3051(24)	4941(11)	8130(10)	206(10)
O(34)	4291(28)	4733(12)	8795(11)	236(11)

tBu). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 158.7 (C-5), 150.7 (C-3), 103.7 (C-4), 31.4 (CMe_3), 29.6 (CMe_3), 12.9 (CMe).

$\text{C}_{48}\text{H}_{85}\text{Cl}_3\text{N}_{12}\text{O}_{13}\text{Zn}_2 \cdot 1/3 \text{C}_7\text{H}_7$ (1275.5 + 30.7)
Ber. C 46.24 H 6.71 N 12.86
Gef. C 46.44 H 6.69 N 12.33

2d aus dem Pyrazol: Wie **2a** aus 500 mg (3.45 mmol) Phenylpyrazol, 428 mg (1.15 mmol) $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 32.0 mg (0.58 mmol) KOH; Ausb. 393 mg (55%) **2d** vom Schmp. 195°C. — IR: $\nu(\text{OH})$ 3270 st, $\nu(\text{NH})$ 3130 m. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.95$ (d, $J = 2.3$, 6H, 3-H), 6.75 (d, $J = 2.3$, 6H, 4-H), 7.65 (m, 12H, Ph), 7.44 (m, 18H, Ph).

$\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{Cl}_3\text{N}_{12}\text{O}_{13}\text{Zn}_2$ (1239.5) Ber. C 49.48 H 3.77 N 12.82
Gef. C 49.67 H 3.63 N 12.64

3a: Wie **2a** (aus dem Pyrazol) aus 500 mg (7.34 mmol) Pyrazol, 911 mg (2.45 mmol) $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 69.0 mg (1.23 mmol) KOH; Ausb. nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ 162 mg (40%) **3a** vom Schmp. 164°C. — IR: $\nu(\text{NH})$ 3153/3137 m. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 7.70$ (s, 12H, 3-H, 5-H), 6.42 (s, 6H, 4-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{49}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Zn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (672.8 + 36.0)
Ber. C 30.47 H 3.95 N 23.70
Gef. C 30.72 H 3.42 N 23.59

3b: Wie **2a** (aus dem Pyrazol) aus 835 mg (5.25 mmol) 3-Methyl-5-phenylpyrazol, 654 mg (1.75 mmol) $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 49.0 mg (0.87 mmol) KOH; Ausb. nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ 370 mg (35%) **3b** vom Schmp. 95°C. — IR: $\nu(\text{NH})$ 3148

m. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 7.68$ (m, 12H, Ph), 7.33 (m, 18H, Ph), 6.37 (s, 6H, 4-H), 2.29 (s, 18H, Me).

$\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Zn}$ (1212.3) Ber. C 59.94 H 4.95 N 13.85
Gef. C 59.68 H 5.09 N 13.44

4: Wie **2a** (aus dem Pyrazol) aus 500 mg (6.00 mmol) 2-Methylimidazol, 744 mg (2.00 mmol) $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 56.0 mg (1.00 mmol) KOH; Ausb. nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ 339 mg (38%) **4** vom Schmp. 207°C. — IR: $\nu(\text{NH})$ 3166/3136 m. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 7.15$ (s, 8H, 4-H, 5-H), 2.34 (s, 12H, Me).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$ (592.7) Ber. C 32.42 H 4.08 N 18.91
Gef. C 32.58 H 4.18 N 18.44

Strukturanalysen^[27]: Kristalle wurden durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels gewonnen. Tab. 1 gibt die Details zu den kristallographischen Arbeiten. Die mit Mo- K_α -Strahlung erhaltenen Meßdaten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur unterworfen^[28]. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert^[29]. Alle H-Atome wurden mit fixem C—H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor in die Berechnungen miteinbezogen. Alle aromatischen Ringe wurden als starre Gruppen verfeinert. Tab. 2 und 3 enthalten die Atomparameter. Abbildungen wurden mit dem Programm SCHAKAL^[30] erstellt. Abbildungen der Moleküle mit der vollständigen Atomnumerierung wurden deponiert^[27].

Tab. 3. Atomparameter von **4**

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Zn	2139	3604(1)	3953	42(1)
N(11)	675(6)	3074(4)	4254(6)	52(3)
C(11)	97(9)	2430(6)	3868(8)	62(4)
N(12)	-832(8)	2286(7)	4287(8)	77(4)
C(12)	-811(10)	2880(9)	4963(10)	91(6)
C(13)	89(9)	3377(7)	4957(7)	72(4)
C(14)	355(10)	1900(7)	3099(9)	86(5)
N(21)	3427(6)	2796(5)	3915(5)	46(3)
C(21)	3753(8)	2140(6)	4447(6)	50(4)
N(22)	4616(7)	1741(5)	4127(6)	68(3)
C(22)	4829(10)	2159(8)	3359(9)	74(5)
C(23)	4124(8)	2798(7)	3213(7)	62(4)
C(24)	3313(10)	1845(6)	5296(7)	77(5)
N(31)	2758(7)	4421(5)	5045(5)	50(3)
C(31)	2286(9)	5123(7)	5232(8)	63(4)
N(32)	2851(8)	5396(5)	6120(6)	70(4)
C(32)	3750(12)	4858(8)	6532(8)	83(5)
C(33)	3721(9)	4235(7)	5872(7)	66(4)
C(34)	1295(10)	5571(7)	4587(9)	92(5)
N(41)	1683(6)	4105(4)	2604(5)	42(3)
C(41)	2284(8)	4691(6)	2256(7)	57(4)
N(42)	1691(8)	4836(5)	1306(6)	69(4)
C(42)	717(9)	4345(7)	1085(8)	67(4)
C(43)	700(9)	3907(6)	1886(7)	55(4)
C(44)	3411(9)	5094(7)	2727(8)	90(5)
Cl(1)	2235(2)	-270(1)	3726(2)	53(1)
O(11)	1876(19)	312(14)	2870(15)	120(7)
O(12)	1125(7)	-251(5)	4030(6)	81(2)
O(13)	2231(15)	-1026(9)	3159(12)	61(4)
O(14)	3159(19)	-313(13)	4712(15)	98(7)
O(11')	2473(13)	465(8)	3239(10)	66(4)
O(13')	2690(19)	-969(13)	3359(15)	103(7)
O(14')	3245(19)	-80(14)	4417(17)	106(7)
Cl(2)	1894(2)	7154(2)	1514(2)	63(1)
O(21)	2762(24)	7130(16)	2376(19)	157(9)
O(22)	876(14)	6685(10)	1640(13)	91(5)
O(23)	1921(16)	6678(10)	666(12)	72(5)
O(24)	865(24)	7788(18)	1138(21)	151(11)
O(21')	3033(18)	7502(14)	1881(16)	120(7)
O(22')	1495(18)	6817(11)	2248(15)	110(6)
O(23')	2450(17)	6636(11)	912(13)	85(6)
O(24')	1432(19)	7936(12)	1141(14)	96(6)

- [1] R. H. Prince in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, Bd. 5, S. 926–1045.
- [2] R. Alsfasser, A. K. Powell, S. Trofimenko, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 1993, 126, 685–694, voranstehend, sowie darin zitierte Arbeiten.
- [3] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, Clarendon Press, Oxford, 1975, S. 643–652.
- [4] E. Kimura, T. Shiota, T. Koike, M. Shiro, M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5805–5811.
- [5] R. Alsfasser, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 1990, 102, 939–941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 898–899.
- [6] R. Alsfasser, S. Trofimenko, A. Looney, G. Parkin, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 4098–4100.
- [7] P. Chaudhuri, C. Stockheim, K. Wiegardt, W. Deck, R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 1451–1457, sowie darin zitierte Arbeiten.
- [8] E. Dubler, G. Hänggi, H. Schmalle, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2518–2523.
- [9] I. B. Gorell, A. Looney, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4068–4069.
- [10] *Carbonic Anhydrase* (Hrsg.: F. Botré, G. Gross, B. T. Storey), VCH, Weinheim, 1991.
- [11] J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1969, 88, 1451–1470.
- [12] J. Reedijk, J. A. Smit, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1971, 90, 1135–1140.
- [13] J. Reedijk, in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, Bd. 2, S. 73–99.
- [14] C. A. Bear, K. A. Duggan, H. C. Freemann, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1975, B 31, 2713–2715.
- [15] C. Sandmark, C. I. Brändén, *Acta Chem. Scand.* (1947–1973) 1967, 21, 993–999.
- [16] C. Flassbeck, K. Wiegardt, E. Bill, C. Butzlaff, A. X. Trautwein, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 21–26.
- [17] B. Strandberg, B. Svensson, C. I. Brändén, zitiert bei: H. C. Freeman, *Adv. Protein Chem.* 1967, 22, 257–424, S. 293.
- [18] B. K. S. Lundberg, *Acta Crystallogr.* 1966, 21, 901–909.
- [19] T. J. Kistenmacher, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1972, B28, 1302–1305.
- [20] E. Hough, L. K. Hansen, B. Birknes, K. Jynge, S. Hansen, A. Hardvik, C. Little, E. Dodson, Z. Derewenda, *Nature* 1989, 338, 357–360.
- [21] S. K. Burley, P. R. David, A. Taylor, W. N. Lipscomb, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* 1990, 87, 6878–6882.

- ^[22] M. Ruf, K. Weis, H. Vahrenkamp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ^[23] R. Alsfasser, M. Ruf, S. Trofimenko, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 703–710, nachstehend.
- ^[24] D. Heineke, D. S. Bohle, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 355–363.
- ^[25] S. Trofimenko, J. C. Calabrese, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1507–1514.
- ^[26] S. Trofimenko, J. C. Calabrese, J. K. Kochi, S. Wolowicz, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3943–3950.
- ^[27] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320567 (für **2a**) und CSD-320566 (für **4**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ^[28] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- ^[29] G. M. Sheldrick, *SHELX*, Universität Göttingen, **1986–1992**.
- ^[30] E. Keller, *SCHAKAL*, Universität Freiburg, **1988–1992**.

[415/92]