

Zinkkomplexe von Bis(imidazolylmethyl)sulfiden und -oxiden

Ralf Gregorzik und Heinrich Vahrenkamp*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Germany

Eingegangen am 2. Mai 1994

Key Words: Zinc complexes / Benzimidazole donors / Thioether ligands

Zinc Complexes of Bis(imidazolylmethyl) Sulfides and Oxides

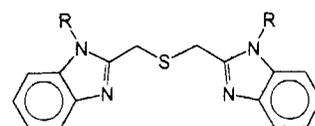
The ligand types bis(benzimidazol-2-ylmethyl) sulfide (BIMS), bis(5-methyl-4-imidazolylmethyl) sulfide (MIMS), bis[2-(benzimidazol-2-yl)ethyl] sulfide (BIES), and bis(benzimidazol-2-ylmethyl) oxide (BIMO) were used to prepare zinc complexes. With ZnCl_2 , ZnBr_2 , and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ molecular species $\text{L} \cdot \text{ZnX}_2$ were obtained in all cases. With $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ and

$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ the only isolable species were the ionic complexes $[\text{L}_2\text{Zn}]X_2$. Spectra and the structure determinations of the $\text{BIMS} \cdot \text{ZnBr}_2$ and $\text{MIMS} \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ complexes have revealed that the thioether sulfur atoms do not coordinate and that all complexes obtained are tetrahedral.

Um strukturelle und funktionelle Modelle von Zink-Enzymen in Form einfacher Zink-Komplexe zu erhalten, muß man sich von der Bindungssituation des Zinks in seiner biologischen Umgebung leiten lassen. Dort wird das Zink-Ion zumeist von drei Donorgruppen von Peptidbausteinen in seiner Position fixiert, während seine vierte und gegebenenfalls fünfte Koordinationsstelle von Wasser oder dem reagierenden Substrat besetzt sind^[1,2]. Die Liganden, die zum Aufbau solcher Modellverbindungen Verwendung finden können, müssen demnach so konstruiert sein, daß sie einerseits Stabilität und Inertheit durch den Chelateffekt vermitteln und es andererseits dem Zink-Zentrum ermöglichen, einen weiteren Coliganden in Form eines „Substratmoleküls“ zu koordinieren^[3–5]. Die Bevorzugung der Aminosäuren Histidin und Cystein als Bindungspartner des Zinkatoms in Proteinen läßt zudem Liganden mit Schwefelfunktionen und mit aromatischen Stickstoff-Heterocyclen zum Aufbau der LZn-Einheiten als geeignet erscheinen^[6].

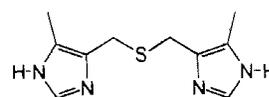
Die vorliegende Arbeit beschreibt Versuche, zu derartigen Modellkomplexen mit Hilfe von chelatisierenden Liganden zu kommen, in denen zwei identische Donor-Einheiten, die aus Imidazol- oder Benzimidazol-Einheiten bestehen, über ein Schwefel- oder Sauerstoff-Brückenkopfatom verknüpft sind. Der Abstand der Donor-Einheiten wird durch die Zahl von CH_2 -Gruppen zwischen den Benzimidazol-Stickstoffdonoren und dem Brückenkopfatom kontrolliert. Durch Alkylgruppen an den N-Atomen des Benzimidazolsystems ist zum einen ein günstiges Löslichkeitsverhalten des Liganden gegeben, zum anderen ist der sterische Anspruch der Liganden erhöht. Eingesetzt wurden die Ligandtypen Bis(Benzimidazol-2-ylmethyl)sulfid (BIMS), Bis(5-methylimidazol-4-ylmethyl)sulfid (MIMS), Bis[2-(benzimidazol-2-yl)ethyl]sulfid (BIES) und Bis(benzimidazol-2-ylmethyl)oxid (BIMO). Mit diesen kettenförmigen dreizähligen Chelatliganden setzten wir eine Untersuchungsserie fort, die wir mit den analogen Bis(imidazolylmethyl)amin-Liganden begonnen hatten^[7].

Die Liganden sind synthetisch bequem zugänglich und leicht NMR-spektroskopisch zu erfassen^[8–10]. Mit ihnen war bei Komplexen anderer Übergangsmetalle wie Cu, Co und Ni eine dreizählige Koordination an das Metall-Ion unter Einbeziehung der Thioether- bzw. Etherfunktion beobachtet worden^[11–19]. Es wurde daher erwartet, daß bei Umsetzungen mit Zinksalzen Komplexe isoliert werden

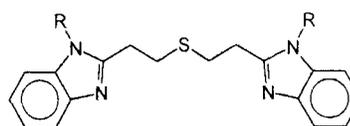


BIMS

R = H:	HBIMS
R = CH_3 :	MeBIMS
R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$:	PrBIMS
R = PhCH_2 :	BzBIMS

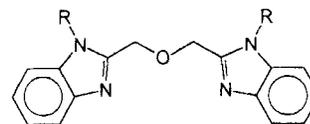


MIMS



BIES

R = H:	HBIES
R = PhCH_2 :	BzBIES



BIMO

R = H:	HBIMO
R = CH_3 :	MeBIMO

können, in denen das Zink-Ion von den NNS- bzw. NNO-Donoratomen des Liganden sowie den beiden Gegenionen des eingesetzten Zinksalzes fünffach koordiniert wird. In der Absicht, Monoligand-Zinkkomplexe mit vier- oder fünffach koordiniertem Metall-Ion zu erhalten, wurden Zinksalz und Ligand stets im 1:1-Verhältnis umgesetzt. Lösungsmittel war jeweils Methanol oder Ethanol, aus dem die Komplexe zum Teil kristallin erhalten wurden.

Umsetzungen mit den Liganden des BIMS- und MIMS-Typs

Die Umsetzungen der BIMS-Liganden mit den wasserfreien Zinkhalogeniden $ZnCl_2$ und $ZnBr_2$ führten zu den farblosen Zinkkomplexen **1–8** mit einem Zink/Ligand-Verhältnis von 1:1. Alle Verbindungen weisen recht hohe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte auf und sind schwerlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Ihre NMR-Daten (s.u.) lassen eine Koordination beider Benzimidazol-Einheiten an das Zink-Ion erkennen und belegen die Verwandtschaft der Komplexe. Ob eine Koordination des Thioether-Schwefelatoms an das Zink erfolgt, konnte aufgrund der spektroskopischen Daten nicht sicher ermittelt werden. Hier ergab erst die Strukturanalyse von **2** (s.u.) die negative Antwort.

RBIMS · ZnX ₂			[(RBIMS) ₂ Zn] X ₂		
	X	R		X	R
1	Cl	H	13	ClO ₄	H
2	Cl	Me	14	ClO ₄	Me
3	Cl	Pr	15	ClO ₄	Pr
4	Cl	Bz	16	ClO ₄	Bz
5	Br	H	17	BF ₄	H
6	Br	Me	18	BF ₄	Me
7	Br	Pr	19	BF ₄	Pr
8	Br	Bz	20	BF ₄	Bz
9	NO ₃	H			
10	NO ₃	Me			
11	NO ₃	Pr			
12	NO ₃	Bz			

Die Umsetzung der BIMS-Liganden mit $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ in wasserfreiem Ethanol führte zu den Verbindungen **9–12**, die zum Teil als Hydrate anfielen. Da die IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe **9–12** sich von denen der entsprechenden Zinkhalogenid-Komplexe **1–8** kaum unterscheiden, kann von der gleichen Koordinationsumgebung des Zinkatoms ausgegangen werden. Die N–O-Valenzschwingungsbanden bei ca. 1295 und ca. 1385 cm⁻¹, die nicht denen des freien Nitrat-Ions entsprechen, lassen eine Koordination beider Nitrat-Anionen an das Zink wahrscheinlich erscheinen. Die Strukturanalyse des verwandten Komplexes **23** (s.u.) belegte, daß beide als einzähnige Liganden koordiniert sind.

Bei der Umsetzung der BIMS-Liganden mit $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ oder $Zn(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$ bildeten sich nur die kationischen 2:1-Komplexe **13–20** mit nicht koordinierenden Anionen, auch wenn die Reagenzien im 1:1-Verhältnis umgesetzt wurden. Die Abneigung des Zinks zur Koordination an den Thioether-Schwefel wird damit am deutlichsten demonstriert. Als Beleg für die Konstitution von **13–20** dienten uns wieder die NMR-Spektren (s.u.). Unveröffentlichte Arbeiten aus der Arbeitsgruppe von B. Krebs in Münster

bestätigen dies durch die Strukturanalysen von $[(BIMS)_2Zn](ClO_4)_2$ und $[(BIMS)_2Zn]SiF_6^{[20]}$.

Der Ligand MIMS wurde ebenfalls mit $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ und $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ umgesetzt. Die dabei gebildeten Verbindungen **21–23** weisen wieder eine 1:1-Zusammensetzung auf. Die Strukturanalyse von **23** etablierte die Basis für die spektroskopische Identifizierung aller anderen 1:1-Komplexe. Aus MIMS und $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ oder $Zn(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$ bildeten sich die Komplexe **24** und **25**. Dies sind wieder kationische Bisligandkomplexe mit nicht-koordinierenden Anionen, wie es schon für **13–20** beobachtet wurde.

MIMS · ZnX ₂			[(MIMS) ₂ Zn] X ₂		
	X	R		X	R
21	Cl		24	ClO ₄	
22	Br		25	BF ₄	
23	NO ₃				

Umsetzungen mit den Liganden des BIES- und BIMO-Typs

Die Umsetzung der BIES-Liganden mit den Zinkhalogeniden $ZnCl_2$ und $ZnBr_2$ oder mit $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ führte zu Komplexen **26–31**, die wieder ein Zink/Ligand-Verhältnis von 1:1 aufweisen. Die ¹H-NMR-Daten (s.u.) belegen die Koordination beider Benzimidazolgruppen an das Zink und deuten wie zuvor darauf hin, daß das Thioether-Schwefelatom nicht koordiniert ist. Für die Nitratliganden in **30** und **31** deutet die IR-Verwandtschaft zu **9–12** und **23** (s.o.) wiederum auf einzähnige Koordination hin.

$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ und $Zn(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$ lieferten als Reaktionspartner der BIES-Liganden in Form der Verbindungen **32–35** wieder 2:1-Komplexe, die sich auf Grund ihrer Spektren eindeutig den anderen Komplexen dieses Typs zuordnen.

RBIES · ZnX ₂			[(RBIES) ₂ Zn] X ₂		
	X	R		X	R
26	Cl	H	32	ClO ₄	H
27	Cl	Bz	33	ClO ₄	Bz
28	Br	H	34	BF ₄	H
29	Br	Bz	35	BF ₄	Bz
30	NO ₃	H			
31	NO ₃	Bz			

Auch die Reaktionen der BIMO-Liganden mit $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ oder $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ führten zu den 1:1-Komplexen **36–41** und mit $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ und $Zn(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$ zu den 1:2-Komplexen **42–45**.

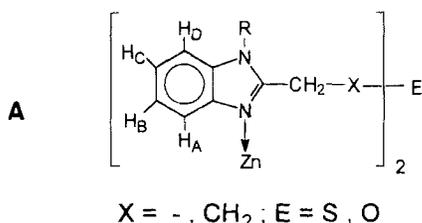
RBIMO · ZnX ₂			[(RBIMO) ₂ Zn] X ₂		
	X	R		X	R
36	Cl	H	42	ClO ₄	H
37	Cl	Me	43	ClO ₄	Me
38	Br	H	44	BF ₄	H
39	Br	Me	45	BF ₄	Me
40	NO ₃	H			
41	NO ₃	Me			

Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe der BIMS-, MIMS-, BIES- und BIMO-Liganden sind jeweils recht ähnlich. Strukturinformation läßt sich aus den den Liganden zuge-

ordneten IR-Signalen nicht ableiten. Mehr Information war aus den IR-spektroskopischen Daten der anionischen Liganden abzuleiten. Für das Nitrat ergibt sich aus der Lage der beiden N=O-Valenzschwingungsbanden in den Komplexen **9–12** (ca. 1295 und ca. 1385 cm⁻¹), **23** (1291 und 1388 cm⁻¹), **30** und **31** (1293 und 1381 cm⁻¹) sowie **40** und **41** (1290 und 1385 cm⁻¹) eine einzählige Koordination^[21], wie es auch die an Komplex **23** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigte.

Zur Identifizierung der erhaltenen Verbindungen sind in den Tabellen 1–4 die ¹H-NMR-Daten (alle in [D₆]DMSO mit int. TMS) wiedergegeben. Formel A erläutert die gewählten Bezeichnungen. Die Kopplungsmuster der Multiplettsignale sind soweit möglich aufgeschlüsselt. Die NH-Signale waren wegen H/D-Austausch zumeist nicht zu erfassen. Es ist charakteristisch, daß die Signale der dem Zink am nächsten befindlichen H-Atome (H_A) die stärkste Tieffeldverschiebung erfahren. Die wichtigste Strukturaussage aus diesen Messungen liegt darin, daß die beiden heterocyclischen "Arme" der Liganden im Komplex äquivalent sind, was auf eine Koordination beider Stickstoffdonoren der Benzimidazol-Ringsysteme an das Zink-Ion hindeutet^[22]. Die NMR-Signale der SCH₂-Gruppen zeigen keinen Gang und kaum Unterschiede in ihren chemischen Verschiebungen, worin sich andeutet, daß die Schwefelatome nicht an das Zink koordiniert sind.



Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Komplexe 1–20. Die Komplexe **3** und **7** waren zu wenig löslich

Verb.	δ H _{B+C}	δ H _D	δ H _A	δ CH ₂	R	δ R / J
HBIMS	7.21 m	7.50 m	7.50 m	4.11 s	H	-
MeBIMS	7.22 m	7.57 m	7.57 m	4.16 s	Me	3.76 s
PrBIMS	7.20 m	7.56 m	7.56 m	4.13 s	Pr	0.81 t / 7.4 4.13 t / 7.4
BzBIMS	6.95 m	7.75 m	7.75 m	4.06 s	Bz	5.29 s
1	7.40 m	7.69 m	8.23 m	4.06 s	H	13.55 s,b
2	7.44 m	7.76 m	8.33 m	4.12 s	Me	3.95 s
4	7.28 m	7.54 m	8.27 m	4.29 s	Bz	5.72 s
5	7.40 m	7.74 m	8.25 m	4.06 s	H	13.72 s,b
6	7.49 m	7.79 m	8.34 m	4.16 s	Me	3.97 s
8	7.27 m	7.54 m	8.37 m	4.30 s	Bz	5.74 s
9	7.37 m	7.73 m	8.18 m	4.11 s	H	-
10	7.42 m	7.73 m	7.94 m	4.18 s	Me	3.92 s
11	7.34 m	7.79 m	8.04 m	4.24 s	Pr	0.93 t / 7.4 4.35 t / 7.4
12	7.18 m	7.51 m	7.83 m	4.27 s	Bz	5.66 s
13	7.26 m	7.57 m	7.98 m	4.14 s	H	-
14	7.42 m	7.73 m	8.03 m	4.19 s	Me	3.92 s
15	7.31 m	7.68 m	7.89 m	4.26 s	Pr	0.88 t / 7.4 4.28 t / 7.4
16	7.11 m	7.56 m	7.76 m	4.27 s	Bz	5.58 s
17	7.25 m	7.56 m	7.96 m	4.14 s	H	-
18	7.41 m	7.71 m	8.02 m	4.18 s	Me	3.91 s
19	7.34 m	7.71 m	7.39 m	4.24 s	Pr	0.90 t / 7.4 4.29 t / 7.4
20	7.12 m	7.61 m	7.82 m	4.28 s	Bz	5.57 s

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Komplexe **21–25**

Verb.	δ CH ₃	δ CH ₂	δ CH	δ NH
MIMS	2.10 s	3.61 s	7.43 s	-
21	2.19 s	3.63 s	7.94 s	12.98 s,b
22	2.20 s	3.62 s	7.98 s	13.99 s,b
23	2.29 s	3.61 s	8.24 s	13.28 s,b
24	2.22 s	3.63 s	7.83 s	-
25	2.24 s	3.64 s	7.86 s	-

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Komplexe **26–35**

Verb.	δ H _{B+C}	δ H _D	δ H _A	δ CH _{2a} /J	δ CH _{2b} /J	R	δ R
HBIES	7.11 m	7.51 m	7.51 m	3.11 t / 6.2	3.06 t / 6.2	H	12.19 s
BzBIES	7.01 m	7.36 m	7.45 m	3.05 t / 7.1	3.05 t / 7.1	Bz	5.29 s
26	7.24 m	7.77 m	7.98 m	3.43 t / 6.3	3.08 t / 6.3	H	-
27	7.12 m	7.49 m	7.73 m	3.19 t / 7.1	2.94 t / 7.1	Bz	5.52 s
28	7.23 m	7.72 m	7.92 m	3.33 t / 6.3	3.06 t / 6.3	H	-
29	7.08 m	7.48 m	7.67 m	3.16 t / 7.1	2.94 t / 7.1	Bz	5.52 s
30	7.15 m	7.48 m	7.99 m	3.10 t / 6.3	3.06 t / 6.3	H	-
31	7.08 m	7.51 m	7.70 m	3.17 t / 7.1	2.94 t / 7.1	Bz	5.52 s
32	7.18 m	7.50 m	7.83 m	3.13 t / 6.2	3.06 t / 6.2	H	-
33	7.11 m	7.44 m	7.58 m	3.10 t / 7.1	2.93 t / 7.1	Bz	5.49 s
34	7.15 m	7.50 m	7.85 m	4.11 t / 6.2	3.06 t / 6.2	H	-
35	7.10 m	7.47 m	7.61 m	3.11 t / 7.1	2.94 t / 7.1	Bz	5.51 s

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten der Komplexe **36–45**

Verb.	δ H _{B+C}	δ H _D	δ H _A	δ CH ₂	R	δ R
HBIMO	7.18 m	7.56 m	7.56 m	4.86 s	H	-
MeBIMO	7.23 m	7.59 m	7.59 m	4.89 s	CH ₃	3.82 s
36	7.35 m	7.75 m	7.95 m	4.99 s	H	-
37	7.38 m	7.72 m	8.18 m	5.09 s	CH ₃	3.87 s
38	7.36 m	7.78 m	7.98 m	5.00 s	H	-
39	7.38 m	7.71 m	8.13 m	5.11 s	CH ₃	3.87 s
40	7.26 m	7.63 m	7.93 m	5.15 s	H	-
41	7.36 m	7.67 m	7.96 m	5.23 s	CH ₃	3.87 s
42	7.16 m	7.69 m	7.89 m	5.17 s	H	-
43	7.31 m	7.63 m	7.83 m	5.17 s	CH ₃	3.85 s
44	7.15 m	7.61 m	7.91 m	5.16 s	H	-
45	7.32 m	7.65 m	7.85 m	5.18 s	CH ₃	3.86 s

Strukturanalysen

Für Röntgenstrukturmessungen geeignete Kristalle konnten von **5** und **23** erhalten werden. Damit standen zwei 1:1-Komplexe mit den koordinierenden Anionen Bromid und Nitrat zur Verfügung. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 und 2 zusammengefaßt.

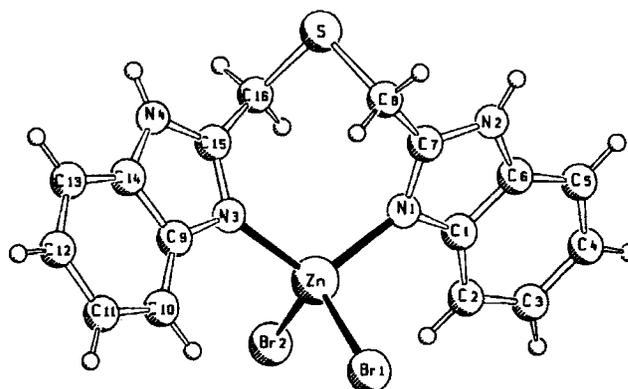


Abb. 1. Molekülstruktur von **5**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Zn–Br1 239.4(1), Zn–Br2 238.5(1), Zn–N1 203.7(6), Zn–N3 204.3(6), Zn···S 436.2; Br1–Zn–Br2 109.3(1), Br1–Zn–N1 103.0(2), Br2–Zn–N1 110.7(2), Br1–Zn–N3 116.5(2), Br2–Zn–N3 107.5(2), N1–Zn–N3 109.6(2)

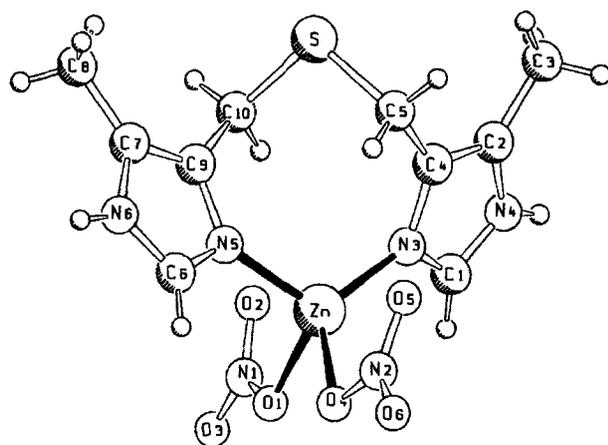


Abb. 2. Molekülstruktur von **23**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Zn–O1 201.3(3), Zn–O4 203.1(3), Zn–N3 196.8(4), Zn–N5 198.1(4), Zn···S 425.6; O1–Zn–O4 85.1(1), O1–Zn–N3 113.4(1), O4–Zn–N3 127.0(2), O1–Zn–N5 106.4(2), O4–Zn–N5 103.1(1), N3–Zn–N5 116.5(2)

Das Zink-Ion in Komplex **5** wird von den zwei Benzimidazol-Stickstoffatomen des Liganden HBIMS und zwei Bromid-Anionen tetraedrisch koordiniert (Abb. 1). Die Zink–Stickstoff-Bindungslängen liegen im Bereich des Normalen, ebenso wie die Zn–Br-Abstände^[5]. Das Schwefelatom der Thioetherbrücke befindet sich in einem Abstand von 436 pm zum Zinkatom. Aus diesem Grund kann eine Zn-S-Wechselwirkung in Form einer koordinativen Bindung eindeutig ausgeschlossen werden.

Der NNS-Ligand in **5** bewirkt damit eine grundsätzlich andere Koordinationsgeometrie als vergleichbare NNN-Liganden des Bis(imidazolymethyl)amin-Typs, die stets zu trigonal-bipyramidalen Zinkkomplexen führen^[7,23,24]. Eine vergleichbare tetraedrische Koordination, ebenfalls unter Vermeidung einer Zink-Schwefel-Wechselwirkung, findet sich dagegen im Komplex Bis(pyrazolyl)(2-thienylmethyl)-zinkdibromid^[25].

Das Zink-Ion des Komplexes **23** wird ebenfalls verzerrt tetraedrisch von zwei Imidazol-Stickstoffatomen des Liganden MIMS und den zwei Sauerstoffatomen der einzähnig gebundenen Nitrat-Anionen koordiniert (s. Abb. 2). Die Zink–Stickstoff-Abstände liegen an der unteren Grenze der üblichen Länge für Zink–Imidazolstickstoff-Bindungen^[26]. Die Zink–Sauerstoff-Abstände sind typisch für einzähnig an das Zink-Ion gebundene Nitrat-Anionen^[27]. Die Nitrat-Anionen sind planar gebaut; die O–C–O-Winkel weichen kaum vom idealen Winkel von 120° ab. Das Schwefelatom der Thioetherbrücke befindet sich in einem Abstand von 425 pm zum Zinkatom, so daß auch hier keine Zink-Schwefel-Wechselwirkung erfolgt.

Überraschend ist der Vergleich der Struktur von **23** mit der des MIMS-Nickelkomplexes^[18]. In ihm wird das Nickelatom oktaedrisch von zwei Ligandmolekülen koordiniert, wobei die Thioetherschwefelatom *cis*-ständig in einem Abstand von 249 pm an das Nickel-Ion gebunden sind^[28]. Auch im Cobalt-Komplex LCo(NO₃)₂ des vom Aufbau vergleichbaren Liganden L = Bis(3,5-dimethylpyra-

Tab. 5. Darstellungsbedingungen für **1–45**

Ligand	(mg/mmol)	Zinksalz	(mg/mmol)	Prod.	Ausb/mg	(%)
HBIMS	590 / 2.01	ZnCl ₂	276 / 2.01	1	639	74
MeBIMS	648 / 2.01	ZnCl ₂	279 / 2.03	2	796	83
PrBIMS	755 / 1.99	ZnCl ₂	273 / 2.00	3	863	84
BzBIMS	951 / 2.00	ZnCl ₂	275 / 2.01	4	869	71
HBIMS	585 / 1.99	ZnBr ₂	454 / 2.01	5	807	79
MeBIMS	647 / 2.01	ZnBr ₂	457 / 2.03	6	919	81
PrBIMS	752 / 1.98	ZnBr ₂	450 / 2.00	7	961	80
BzBIMS	944 / 1.99	ZnBr ₂	455 / 2.02	8	932	67
HBIMS	588 / 2.00	Zn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	527 / 2.02	9	656	68
MeBIMS	638 / 1.97	Zn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	524 / 2.00	10	806	77
PrBIMS	760 / 2.01	Zn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	528 / 2.02	11	821	72
BzBIMS	940 / 1.98	Zn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	523 / 2.00	12	838	62
HBIMS	598 / 2.03	Zn(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	757 / 2.04	13	617	71
MeBIMS	641 / 1.99	Zn(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	747 / 2.01	14	651	72
PrBIMS	753 / 1.99	Zn(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	745 / 2.00	15	619	61
BzBIMS	936 / 1.96	Zn(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	748 / 2.01	16	706	59
HBIMS	593 / 2.01	Zn(BF ₄) ₂ · 6 H ₂ O	693 / 2.00	17	508	61
MeBIMS	639 / 1.98	Zn(BF ₄) ₂ · 6 H ₂ O	690 / 1.99	18	577	66
PrBIMS	763 / 2.02	Zn(BF ₄) ₂ · 6 H ₂ O	699 / 2.01	19	572	57
BzBIMS	938 / 1.98	Zn(BF ₄) ₂ · 6 H ₂ O	694 / 2.00	20	597	51
MIMS	442 / 1.99	ZnCl ₂	275 / 2.01	21	513	72
MIMS	445 / 2.00	ZnBr ₂	450 / 2.00	22	662	74
MIMS	450 / 2.02	Zn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	529 / 2.02	23	541	65
MIMS	447 / 2.01	Zn(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	748 / 2.01	24	391	55
MIMS	441 / 1.98	Zn(BF ₄) ₂ · 6 H ₂ O	696 / 2.00	25	318	47
HBIES	321 / 0.99	ZnCl ₂	141 / 1.03	26	359	79
BzBIES	507 / 1.01	ZnCl ₂	139 / 1.02	27	476	74
HBIES	325 / 1.01	ZnBr ₂	228 / 1.01	28	425	77
BzBIES	497 / 0.98	ZnBr ₂	225 / 1.00	29	546	76
HBIES	326 / 1.01	Zn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	266 / 1.02	30	336	65
BzBIES	509 / 1.02	Zn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	270 / 1.03	31	504	70
HBIES	328 / 1.02	Zn(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	379 / 1.02	32	316	68
BzBIES	498 / 0.99	Zn(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	373 / 1.00	33	414	66
HBIES	323 / 1.00	Zn(BF ₄) ₂ · 6 H ₂ O	351 / 1.01	34	246	59
BzBIES	502 / 1.00	Zn(BF ₄) ₂ · 6 H ₂ O	349 / 1.00	35	379	61
HBIMO	562 / 2.02	ZnCl ₂	277 / 2.02	36	577	69
MeBIMO	612 / 1.99	ZnCl ₂	272 / 2.00	37	571	65
HBIMO	560 / 2.01	ZnBr ₂	453 / 2.01	38	708	70
MeBIMO	607 / 1.98	ZnBr ₂	449 / 2.00	39	716	68
HBIMO	553 / 1.99	Zn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	525 / 2.01	40	595	64
MeBIMO	621 / 2.03	Zn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	530 / 2.03	41	622	62
HBIMO	555 / 1.99	Zn(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	751 / 2.02	42	482	59
MeBIMO	617 / 2.01	Zn(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	749 / 2.01	43	529	60
HBIMO	569 / 2.04	Zn(BF ₄) ₂ · 6 H ₂ O	705 / 2.03	44	430	53
MeBIMO	613 / 2.00	Zn(BF ₄) ₂ · 6 H ₂ O	698 / 2.01	45	461	54

zyl)methylsulfid ist das Schwefelatom mit einem Abstand von 258 pm vom Metallatom an dessen Koordination beteiligt^[13].

Diskussion

Die beabsichtigte dreizählige Koordination der eingesetzten Chelatliganden an das Zink-Ion konnte in keinem der erhaltenen Komplexe realisiert werden. Die verwendeten Liganden benutzen nur ihre zwei Stickstoff-Donoratome, und das Thioether-Schwefelatom oder das Ether-

Tab. 6. Analytische Daten der Komplexe 1–45

Verb.	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse [%]				Verb.	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse [%]			
			C	H	N	Zn				C	H	N	Zn
1	322 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ SZn (430.7)	Ber.: 44.62 Gef.: 44.61	3.28 3.75	13.01 12.96	15.18 15.09	24	278 (Zers.)	C ₂₀ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Zn (708.9)	Ber.: 33.89 Gef.: 33.75	3.98 4.09	15.81 15.68	9.22 9.09
2	330 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ SZn (458.7)	Ber.: 47.13 Gef.: 46.41	3.96 3.85	12.21 12.51	14.25 14.45	25	291 (Zers.)	C ₂₀ H ₂₈ B ₂ F ₈ N ₄ S ₂ Zn (683.6)	Ber.: 37.31 Gef.: 36.71	3.48 3.37	9.67 9.29	11.28 11.45
3	334 (Zers.)	C ₂₂ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ SZn (514.8)	Ber.: 51.32 Gef.: 51.73	5.09 5.20	10.88 10.54	12.70 12.99	26	256 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ SZn (458.7)	Ber.: 47.13 Gef.: 46.91	3.96 3.94	12.21 11.95	14.25 14.54
4	306 (Zers.)	C ₃₀ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ SZn (610.9)	Ber.: 58.98 Gef.: 58.87	4.29 4.33	9.17 8.99	10.70 10.44	27	218 (Zers.)	C ₃₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₄ SZn (639.0)	Ber.: 60.15 Gef.: 59.12	4.73 4.50	8.77 8.61	10.23 9.87
5	311 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₄ Br ₂ N ₄ SZn (519.6)	Ber.: 36.99 Gef.: 37.36	2.72 3.04	10.79 10.35	12.58 12.29	28	239 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₈ Br ₂ N ₄ SZn (547.6)	Ber.: 39.48 Gef.: 40.21	3.31 3.52	10.23 10.14	11.94 12.13
6	325 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₈ Br ₂ N ₄ SZn (547.6)	Ber.: 39.48 Gef.: 39.03	3.31 3.20	10.23 9.71	11.94 11.67	29	203 (Zers.)	C ₃₂ H ₃₀ Br ₂ N ₄ SZn (727.9)	Ber.: 52.80 Gef.: 52.50	4.15 4.25	7.70 7.42	8.98 9.12
7	331 (Zers.)	C ₂₂ H ₂₆ Br ₂ N ₄ SZn (603.7)	Ber.: 43.77 Gef.: 43.82	4.34 4.40	9.28 9.21	10.83 11.03	30	179 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₆ SZn (511.8)	Ber.: 42.24 Gef.: 42.16	3.54 4.15	16.42 16.10	12.77 12.34
8	299 (Zers.)	C ₃₀ H ₂₆ Br ₂ N ₄ SZn (699.8)	Ber.: 51.49 Gef.: 51.95	3.74 3.81	8.01 7.99	9.34 9.69	31	193 (Zers.)	C ₃₂ H ₃₀ N ₆ O ₆ SZn H ₂ O (692.1 + 18.0)	Ber.: 54.12 Gef.: 54.86	4.54 4.47	11.84 11.62	9.21 9.11
9	268 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₆ SZn (483.8)	Ber.: 39.72 Gef.: 39.49	2.92 2.94	17.37 17.02	13.52 13.33	32	172 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Zn (909.2)	Ber.: 47.56 Gef.: 46.88	3.99 3.96	12.33 11.92	7.19 7.36
10	312 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₆ SZn H ₂ O (511.8 + 18.0)	Ber.: 40.80 Gef.: 39.08	3.80 3.15	15.86 13.14	12.34 12.82	33	227 (Zers.)	C ₆₄ H ₆₀ Cl ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Zn (1269.6)	Ber.: 60.55 Gef.: 59.35	4.76 4.27	8.83 9.05	5.15 5.51
11	293 (Zers.)	C ₂₂ H ₂₆ N ₆ O ₆ SZn (568.0)	Ber.: 46.52 Gef.: 46.47	4.61 4.57	14.80 14.83	11.51 11.66	34	189 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₆ B ₂ F ₈ N ₄ S ₂ Zn (883.9)	Ber.: 48.92 Gef.: 47.55	4.11 4.06	12.68 12.07	7.40 7.22
12	283 (Zers.)	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O ₆ SZn H ₂ O (664.0 + 18.0)	Ber.: 52.83 Gef.: 52.35	4.14 4.58	12.32 12.29	9.59 9.22	35	222 (Zers.)	C ₆₄ H ₆₀ B ₂ F ₈ N ₄ S ₂ Zn (1244.3)	Ber.: 61.78 Gef.: 61.29	4.86 4.56	9.01 8.79	5.25 5.48
13	302 (Zers.)	C ₃₂ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Zn (853.1)	Ber.: 45.05 Gef.: 45.02	3.31 3.73	13.14 12.90	7.67 7.49	36	304 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ OZn (414.6)	Ber.: 46.35 Gef.: 46.30	3.40 3.63	13.51 12.88	15.77 15.28
14	308 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Zn (909.1)	Ber.: 47.56 Gef.: 47.16	3.99 4.10	12.33 12.62	7.19 7.23	37	>350	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ OZn (442.7)	Ber.: 48.84 Gef.: 48.37	4.10 3.81	12.66 12.15	14.77 15.12
15	245 (Zers.)	C ₄₄ H ₅₂ Cl ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Zn (1021.4)	Ber.: 51.74 Gef.: 51.03	5.13 5.10	10.97 10.92	6.40 6.22	38	310 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₄ Br ₂ N ₄ OZn (503.5)	Ber.: 38.17 Gef.: 38.49	2.80 3.00	11.13 10.74	12.99 13.10
16	212 (Zers.)	C ₆₀ H ₅₂ Cl ₂ N ₄ O ₈ S ₂ Zn (1213.6)	Ber.: 59.38 Gef.: 59.35	4.32 4.26	9.24 8.84	5.39 5.77	39	>350	C ₁₈ H ₁₈ Br ₂ N ₄ OZn (531.6)	Ber.: 40.67 Gef.: 40.14	3.41 3.46	10.54 10.25	12.30 12.12
17	298 (Zers.)	C ₃₂ H ₂₈ B ₂ F ₈ N ₄ S ₂ Zn (827.7)	Ber.: 46.42 Gef.: 45.97	3.41 3.71	13.54 13.90	7.90 8.17	40	272 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₇ Zn (467.7)	Ber.: 41.09 Gef.: 41.30	3.02 3.61	17.97 17.48	13.98 13.55
18	293 (Zers.)	C ₃₆ H ₃₆ B ₂ F ₈ N ₄ S ₂ Zn (883.8)	Ber.: 48.92 Gef.: 48.38	4.11 4.36	12.68 12.94	7.40 7.27	41	330 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₇ Zn (495.8)	Ber.: 43.61 Gef.: 43.42	3.66 3.61	16.95 16.91	13.19 13.45
19	245 (Zers.)	C ₄₄ H ₅₂ B ₂ F ₈ N ₄ S ₂ Zn (996.1)	Ber.: 53.05 Gef.: 52.24	5.26 4.75	11.25 10.87	6.56 6.88	42	328 (Zers.)	C ₃₂ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₁₀ Zn (820.9)	Ber.: 46.82 Gef.: 46.12	3.44 3.34	13.65 13.35	7.97 8.29
20	192 (Zers.)	C ₆₀ H ₅₂ B ₂ F ₈ N ₄ S ₂ Zn (1188.3)	Ber.: 60.65 Gef.: 59.05	4.11 4.35	9.43 9.22	5.50 5.28	43	>350	C ₃₆ H ₃₆ Cl ₂ N ₄ O ₁₀ Zn (877.1)	Ber.: 49.30 Gef.: 48.92	4.14 4.32	12.78 12.30	7.46 7.66
21	257 (Zers.)	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ SZn (358.6)	Ber.: 33.49 Gef.: 33.56	3.94 3.93	15.63 15.53	18.23 18.44	44	346 (Zers.)	C ₃₂ H ₂₈ B ₂ F ₈ N ₄ O ₂ Zn (795.0)	Ber.: 48.31 Gef.: 47.74	3.55 3.74	14.08 13.85	8.22 8.35
22	244 (Zers.)	C ₁₀ H ₁₄ Br ₂ N ₄ SZn (447.5)	Ber.: 26.84 Gef.: 26.86	3.15 3.11	12.52 12.62	14.61 14.52	45	>350	C ₃₆ H ₃₆ B ₂ F ₈ N ₄ O ₂ Zn (851.7)	Ber.: 50.77 Gef.: 49.98	4.26 4.41	13.16 12.90	7.68 7.40
23	288 (Zers.)	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₆ SZn (411.7)	Ber.: 29.17 Gef.: 29.42	3.43 3.39	20.42 20.67	15.88 16.04							

Sauerstoffatom nehmen an der Koordination des Zink-Ions nicht teil. Auch eine Vergrößerung des Abstands zwischen den Benzimidazol-Gruppen und dem Thioether-Schwefelatom, wie es in den BIES-Liganden realisiert ist, wirkt sich nicht dahingehend aus, daß durch die erhöhte Flexibilität des Liganden eine Koordination des Schwefelatoms an das Zink-Ion erreicht wird. Im Gegensatz hierzu wird bei den entsprechenden Kupfer-Komplexen immer eine Bindung der Thioether- oder Ether-Funktionen an das Metall-Ion gefunden^[13–15,17,19], die auch bei analogen Cobalt-^[12,13] und Nickelkomplexen^[15,18] beobachtet wird.

Die mit den verwendeten Liganden erhaltenen Komplexe zeigen eine verzerrt-tetraedrische Koordinationsumgebung des Zink-Ions. Die Zinkhalogenid- und Zinknitrat-Verbindungen enthalten als Neutralkomplexe die entsprechenden Gegenionen einzählig an das Zink-Ion gebunden. Die Komplexe, die mit Zinkperchlorat und Zinktetrafluoroborat synthetisiert wurden, müssen aus diesem Grund Bis(ligand)-Komplexe sein.

Die hier beschriebenen Untersuchungen bestätigen unsere zuvor gemachten Beobachtungen^[7,25], daß mit kettenförmigen dreizähligen Liganden oder mit Thioether-halti-

gen NNS-Liganden keine Zinkkomplexe zu erhalten sind, mit denen sich eine strukturelle oder funktionelle Modellierung eines Zink-Enzyms, also eine tetraedrische $L^3 \cdot Zn-X$ -Koordination, verwirklichen läßt. Erfahrungen mit Co-, Ni- oder Cu-haltigen Komplexen sind hier nicht auf das Zink zu übertragen. Erst die rigideren dreizähligen Liganden vom Pyrazolylborat-[29] oder Tris(imidazolylmethyl)-amin-Typ[30] ergeben mit Zink ausreichend stabile Komplexe der gewünschten Art.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben[31]. Die Liganden wurden nach den Literaturvorschriften dargestellt[9,10,14]. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Synthese der Zinkkomplexe sind in Tab. 5, die analytischen Daten in Tab. 6 wiedergegeben.

Darstellung der BIMS-Komplexe 1–20: Zu etwa 2.00 mmol des Liganden HBIMS, MeBIMS, PrBIMS oder BzBIMS in 20 ml Ethanol wurde unter Rühren in der Siedehitze eine Lösung von ca. 2.00 mmol Zinksalz in 20 ml Ethanol getropft. Nach 1 stdg. Rühren bei 60°C ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. abkühlen, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel, der über eine G4-Fritte abfiltriert und mit 10 ml Ethanol gewaschen wurde. Nach Trocknen i. Vak. erhielt man die Zinkkomplexe 1–20 als farblose Pulver.

Das unbefriedigende Ergebnis der Elementaranalyse von Komplex 10 ist auf unstöchiometrische Anteile von Kristallwasser im Komplex zurückzuführen; die in den Komplexen 19 und 20 enthaltenen Tetrafluoroborat-Gegenionen bewirkten ebenfalls eine stärkere Abweichung der gemessenen C, H und N-Analysenwerte von den berechneten Werten.

Darstellung der MIMS-Komplexe 21–25: Zu einer Lösung von ca. 2.00 mmol MIMS in 15 ml Ethanol wurde bei 50°C eine Lösung von ca. 2.00 mmol Zinksalz in 15 ml Ethanol getropft. Anschließend ließ man auf Raumtemp. abkühlen. Der entstehende farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit 5 ml kaltem Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Darstellung der BIES-Komplexe 26–35: Zu einer Lösung von etwa 1.00 mmol des Liganden HBIES oder BzBIES in 15 ml Ethanol

wurde bei 60°C eine Lösung von ca. 1.00 mmol Zinksalz in 15 ml Ethanol getropft. Der nach dem Abkühlen entstandene farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml kaltem Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Darstellung der BIMO-Komplexe 36–45: Zu einer Lösung von ca. 2.00 mmol Ligand BIMO oder MeBIMO in 20 ml Ethanol gab man bei 50°C eine Lösung von ca. 2.00 mmol Zinksalz in 20 ml Ethanol. Anschließend ließ man langsam auf Raumtemp. abkühlen. Der gebildete farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Röntgenstrukturanalysen[32]: Kristalle von 5 und 23 wurden aus den Reaktionsansätzen erhalten. Die Datensätze wurden mit Mo- K_{α} -Strahlung auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer vermessen. Zu den Rechnungen diente das SHELX-Programmsystem[33], die Abbildungen wurden mit dem Programm SCHAKAL[34] erstellt. Die Strukturen wurden ohne Absorptionskorrektur mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Alle H-Atome wurden mit fixem Abstand (C–H = 96, N–H = 90 pm) und gemeinsam, isotropem Temperaturfaktor mit einbezogen. Die kristallographischen Details sind in Tab. 7 aufgeführt.

Tab. 7. Kristallographische Details

	5	23
Summenformel	$C_{10}H_{14}Br_2N_4SZn$	$C_{10}H_{14}N_6O_6SZn$
Molmasse	519.6	411.7
Krist. aus	Ethanol	Ethanol
Kristallgröße [mm]	0.35 · 0.20 · 0.15	0.90 · 0.75 · 0.50
Farbe	farblos	farblos
Raumgruppe	Pbca	Pbcn
Z	8	8
a [pm]	1397.9 (3)	2404.6 (5)
b [pm]	1534.0 (3)	995.2 (2)
c [pm]	1618.0 (3)	1325.9 (3)
V [nm ³]	3.4696	3.1729
d _{ber.} [g · cm ⁻³]	1.99	1.72
μ [cm ⁻¹] Mo- K_{α}	61.35	17.50
Meßmethode	$\omega / 2\theta$	$\omega / 2\theta$
2 θ -Bereich [Grad]	2–45	2–50
hkl - Bereich	+h, -k, ±l	+h, ±k, -l
Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$)	2125	2788
Variable	217	217
R-Wert	0.036	0.043
Restelektronendichten [10 ⁻⁶ e · pm ⁻³]	+0.53	+0.47
	-0.42	-0.98

- [1] *Zinc and its Role in Biology and Nutrition* (Hrsg.: H. Sigel), Marcel Dekker, New York, 1983.
- [2] R. J. P. Williams, *J. Mol. Cat.* **1986**, *23*, 1–27; B. L. Vallee, D. S. Auld, *Biochemistry* **1990**, *29*, 5647–5659.
- [3] M. F. Dunn, *Struct. Bonding (Berlin)* **1975**, *23*, 61–122.
- [4] *Zinc Enzymes* (Hrsg.: T. Spiro), Wiley, New York, 1983.
- [5] R. H. Prince in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, Bd. 5, S. 926–1045.
- [6] R. S. Brown, J. Huguet, N. J. Curtis, in *Lit.*[1], S. 55–99.
- [7] J. Wirbser, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1992**, *47*, 962–968.
- [8] A. W. Addison, P. J. Burke, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 803–805.
- [9] J. V. Dagdigian, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2623–2626.
- [10] E. Bouwman, W. L. Driessen, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1581–1588.
- [11] W. G. Haanstra, W. L. Driessen, J. Reedijk, U. Turpeinen, E. Hämäläinen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2309–2314.
- [12] W. G. Haanstra, W. L. Driessen, J. Reedijk, R. Fröhlich, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 175–180.
- [13] W. G. Haanstra, W. L. Driessen, M. van Roon, A. L. E. Stoffels, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 481–486.
- [14] H. P. Berends, D. W. Stephan, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *93*, 173–178.
- [15] W. Clegg, J. C. Lockhart, F. H. Musa, *J. Chem. Solc., Dalton Trans.* **1986**, 47–53.
- [16] J. C. Lockhart, D. J. Rushton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2633–2638.
- [17] M. Zoetemann, E. Bouwman, R. A. G. deGraaff, W. L. Driessen, J. Reedijk, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3487–3492.
- [18] A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, E. Bouwman, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1988**, *44*, 1569–1572.
- [19] G. Baira, P. Mathur, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1575–1580.
- [20] J. Brehmer, Dissertation, Universität Münster, **1991**; U. Simonis, Dissertation, Universität Münster, **1985**.
- [21] N. F. Curtis, Y. M. Curtis, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 804–809.
- [22] Vgl. R. Gregorzik, J. Wirbser, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1575–1581.
- [23] K. Takahashi, Y. Nishida, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2628–2633.
- [24] N. Ray, B. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1105–1111.
- [25] R. Alsfasser, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *209*, 19–22.
- [26] W. L. Driessen, W. R. G. Wiesmeijer, M. Schipper-Zablotskaya, R. A. G. deGraaff, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *162*, 233–238.
- [27] W. L. Driessen, H. L. Blonk, R. A. G. deGraaff, J. Reedijk, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1987**, *43*, 1516–1518.

- [28] Vgl. auch S. M. Hart, J. C. A. Boeyens, R. D. Hancock, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 982–986.
- [29] R. Alsfasser, A. K. Powell, S. Trofimenko, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 685–694.
- [30] R. Gregorzik, U. Hartmann, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [31] M. Förster, R. Burth, A. K. Powell, T. Eiche, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2643–2648.
- [32] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angaben der Hinterlegungsnummer CSD-380047 (für **5**) und CSD-380046 (für **23**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [33] G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS, an Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. **1990**.
- [34] E. Keller, Programm *SCHAKAL-92* V256, Freiburg, **1992**. [159/94]