

# Einfache Zinkkomplexe von Tris(imidazolymethyl)amin-Liganden

Ralf Gregorzik, Uwe Hartmann und Heinrich Vahrenkamp\*

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

Eingegangen am 24. Mai 1994

**Key Words:** Zinc complexes / Encapsulating ligands / Functionality / Structure / Imidazolymethylamine ligands

## Simple Zinc Complexes of Tris(imidazolymethyl)amine Ligands

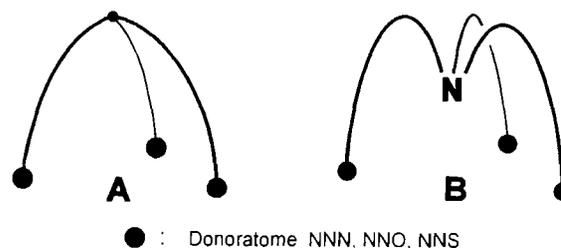
The three *N*-*R*-substituted tris(benzimidazolymethyl)amine ligands **1a** (*R* = H, **1b**: *R* = Me, **1c**: *R* = Bz) were used to prepare trigonal-bipyramidal zinc complexes with varying coligands on the open axial position. Starting with the appropriate zinc salts the complexes  $[L \cdot Zn-OH_2]^{2+}$ ,  $[L \cdot Zn-Hal]^+$  (*Hal* = Cl, Br, I), and  $[L \cdot Zn-ONO_2]^+$  were obtained with various counterions. In the aqua complexes of li-

gand **1a** the water molecules could be replaced by  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$ ,  $N_3^-$ , acetate, and tosylate. The crystal structure determinations of  $[1b \cdot Zn-Cl][py \cdot ZnCl_3]$  and  $[1c \cdot Zn-ONO_2]NO_3$  have revealed a coordination geometry of the  $L \cdot ZnX$  cations which is intermediate between tetrahedral and trigonal-bipyramidal.

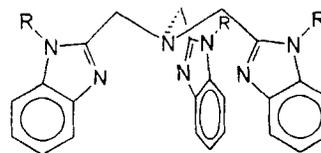
Es ist eine generelle Aufgabe der modernen Koordinationschemie, das vorhandene Wissen über Liganden und Komplexstabilitäten so einzusetzen, daß sich Funktionalitäten am Komplex lokalisieren und gezielt nutzen lassen. Mit Bezug auf die Metall-Ionen-Biochemie und die Komplexkatalyse läuft dies sehr oft darauf hinaus, mit Chelatliganden einen Teil der Koordinationssphäre des Metallatoms zu verschließen und mit labilen Liganden die restlichen Koordinationsstellen zu aktivieren. Wir tun dies für Zinkkomplexe, wobei wir bevorzugt auf eine tetraedrische Koordination und eine abstimmbare Funktionalität auf einer einzigen Ligandenposition abzielen.

Als besonders geeignet für eine derartige Aufgabenstellung haben sich 3,5-disubstituierte Tris(pyrazolyl)borat-Liganden erwiesen<sup>[1]</sup>, während die entsprechende Zinkkomplexchemie der ähnlich gebauten Liganden Tris(pyridyl)phosphan<sup>[2]</sup> oder Tris(aminomethyl)methan<sup>[3]</sup> eher unergiebig war. Um die Chance auf eine inerte Anbindung des Chelatliganden zu verbessern und gleichzeitig weiterhin die Monofunktionalität der damit entstehenden Komplexe zu gewährleisten, erweiterten wir jetzt die Gruppe der untersuchten Zinkkomplexe auf solche mit trigonal-bipyramidaler Geometrie. Dies beinhaltet den Übergang von den trigonal-dreizähligen Liganden (Komplextyp **A**) auf die trigonal-vierzähligen Liganden (Komplex **B**). In den letzteren ist das zentrale und verknüpfende Donoratom bequemerweise ein Stickstoffatom, und die drei anderen Donoratome müssen aus geometrischen Gründen dazu in  $\gamma$ -Position stehen. Damit lassen sich alle guten Liganden des Komplextyps **B** im Prinzip auf das Tris(aminomethyl)amin als dreifaches Ethylendiamin zurückführen.

Wir wählten für die Aufgabenstellung Derivate des Tris(imidazolymethyl)amins. Sie sind synthetisch gut zugänglich und durch Substitution leicht zu manipulieren. Bei den gewählten Vertretern **1** sorgt die Benzo-Anellierung des



Imidazols für eine stärker hydrophobe Umgebung des koordinierten Metall-Ions und für sterische Hinderung, die einer Aufweitung der Koordinationssphäre entgegensteht. Die Substitution am Stickstoff in 1-Position des Benzimidazols beeinflusst die Löslichkeit der Liganden und Komplexe und sorgt für eine Verstärkung des Chelateffekts, indem die sterische Hinderung zwischen den Substituenten *R* eine Ligand-Konformation begünstigt, bei der die drei unsubstituierten Ringstickstoffatome optimal auf das Metall-Ion ausgerichtet sind.



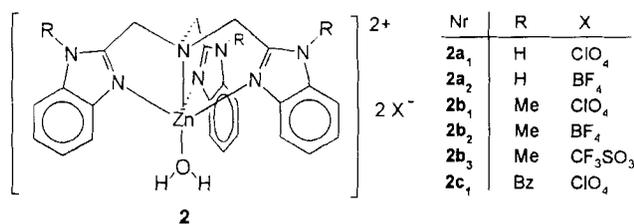
**1a**: *R* = H, **1b**: *R* = Me, **1c**: *R* = Bz

Die drei Tris(benzimidazolymethyl)amin-Liganden **1a**<sup>[4]</sup>, **b**<sup>[5]</sup> und **c**<sup>[6]</sup> sind schon beschrieben. Ihre Komplexchemie ist noch relativ wenig erforscht. Thompson<sup>[4]</sup> erhielt mit  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$  und  $ZnI_2$  Halogenzinkkomplexe von **1a**, Bremer und Krebs<sup>[7]</sup> beschrieben analoge Pseudohalogenzinkkomplexe. Über Zinkkomplexe von **1b** und **c** wurde unseres Wissens noch nicht berichtet. Wir strebten in der Zinkkomplexchemie der Liganden **1** in erster Linie die Gewinnung

von Spezies mit einem labilen oder bequem austauschbaren Liganden am Zink an.

### Aquakomplexe

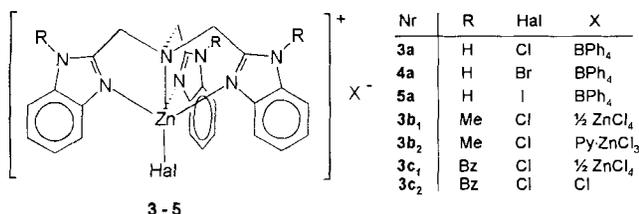
Alle drei Liganden **1** ließen sich mit Zinksalzen schwach koordinierender Anionen in Ethanol zu den 1:1-Komplexen **2** mit einem Wassermolekül als Ligand am Zink umsetzen. In allen drei Fällen wurden die Komplexe als Perchlorat-Salze gewonnen, für **1a** und **1b** auch mit Tetrafluoroborat und für **1b** dazu als Trifluormethansulfonat als Gegenion. Das Tetrafluoroborat **2a<sub>2</sub>** und alle drei Verbindungen des Liganden **1b** zeichnen sich durch sehr geringe Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln aus, so daß sie für weitere Untersuchungen nicht geeignet waren.



Alle sechs Verbindungen **2** sind durch ihre breite IR-Bande bei ca. 3350 cm<sup>-1</sup> in Nujol als Aquakomplexe zu erkennen, die jeweiligen Anionen zeigen sich durch ihre starken IR-Banden bei ca. 1100 cm<sup>-1</sup> (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) bzw. 1278 cm<sup>-1</sup> (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Bei den <sup>1</sup>H-NMR-Messungen (s.u.) war der H/D-Austausch für die Aqua-Liganden langsam genug, um das Wasser-Signal registrieren zu können.

### Halogenokomplexe

Halogenozink-Komplexe mit dem Liganden **1a** waren schon bekannt, z.B. in Form der Verbindungen **3a**, **4a** und **5a**<sup>[4]</sup>. Wir stellten jetzt einige Varianten davon mit den Liganden **1b** und **1c** dar. So lieferte **1b** mit Bis(pyridin)zinkdichlorid in Methanol das Tetrachlorozinkat **3b<sub>1</sub>**. Wurde **1b** mit ZnCl<sub>2</sub> in Pyridin als Lösungsmittel umgesetzt, entstand die analoge Verbindung **3b<sub>2</sub>** mit dem Trichloro(pyridin)zinkat-Anion. In Alkohol scheint die Bildung der Tetrahalogenozinkate bevorzugt zu sein, wie auch schon für die Umsetzungen mit **1a** beobachtet<sup>[4]</sup>; auch **1c** lieferte mit ZnCl<sub>2</sub> in Ethanol die entsprechende Verbindung **3c<sub>1</sub>**. In Pyridin dagegen entstand aus ZnCl<sub>2</sub> und **1c** das einfache Chlorid **3c<sub>2</sub>**.

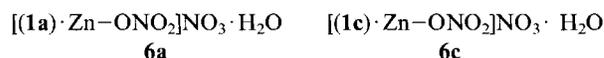


Die Existenz des Tetrachlorozinkat-Anions im nicht analysenreinen **3b<sub>1</sub>** und in **3c<sub>1</sub>** wurde durch Raman-Spektren sichergestellt, welche die typischen starken Banden bei 275 und 295 cm<sup>-1</sup><sup>[8]</sup> zeigen. **3b<sub>2</sub>** wurde durch Strukturanalyse

(s.u.) abgesichert, und für **3c<sub>2</sub>** läßt die Identität des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums mit dem von **3c<sub>1</sub>** den Schluß zu, daß das gleiche Komplekxkation vorliegt und daß das zusätzliche Chlorid-Ion als freies Anion und nicht als Ligand am Zink existiert.

### Nitratokomplexe

Es wurden einige Versuche vorgenommen, um abzuklären, ob auch hier das Nitrat als Ligand am Zink gebunden wird oder ob die leichte Bildung der Aquakomplexe **2** sich auch auf ihre Darstellung als Nitrate erstrecken würde. Letzteres gelang aber nicht. Sowohl die Umsetzung des Iodokomplexes **5a** mit Silbernitrat als auch die Vereinigung des Liganden **1c** mit Zinknitrat lieferte Nitratokomplexe in Form der Verbindungen **6a** und **6c**.



Der Nitratligand in den Komplexen **6** ist *O*-gebunden, wie sich aus der Strukturbestimmung von **6c** (s.u.) ergab. Die diesbezügliche Verwandtschaft von **6a** und **c** war aus den IR-Spektren abzulesen, die Banden bei 1383 (s) und 1310 (m) cm<sup>-1</sup> für das koordinierende und bei 1334 (s) und 885 (m) cm<sup>-1</sup> für das nichtkoordinierende Nitrat-Ion<sup>[9]</sup> zeigten.

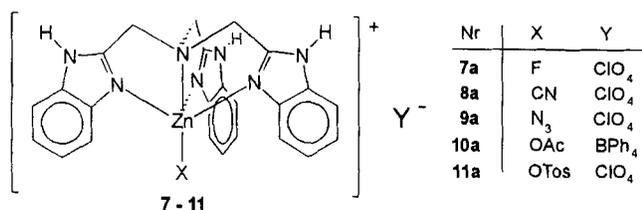
### Derivatisierungen

Die vorstehend beschriebene Substitution von Iodid durch Nitrat am Zink-Zentrum (**5a** → **6a**) entspricht dem Typ von Reaktionen, den wir an L · Zn-X-Komplexen untersuchen wollen. Mit Bezug auf die biologischen Funktionen des Zinks sollen dafür in erster Linie die Zink-Aqua-Komplexe dienen. Es wurden deshalb hier mit dem Aqua-Komplex **2a<sub>1</sub>** prototypisch einfache Substitutionsreaktionen ausprobiert. Die Erweiterung der Substitutionsreaktionen auf biologisch relevante Substrate beschreibt die nachstehende Arbeit<sup>[10]</sup>.

Der Ersatz des Wassermoleküls im Komplex **2a<sub>1</sub>** durch die in stöchiometrischer Menge in Ethanol/Wasser zugegebenen anionischen Liganden verlief in allen Fällen unproblematisch und in guten Ausbeuten. Es wurde dabei die gesamte Hart-Weich-Skala der Liganden von Fluorid bis Cyanid abgedeckt. Damit ist im Prinzip belegt, daß die Tris(imidazolylmethyl)amin-Zinkkomplexe ähnlich wie die Tris(pyrazolyl)borat-Zinkkomplexe für anspruchsvollere Derivatisierungen und biomimetrische Reaktionen geeignet sind.

Zu den bekannten Komplexen **3a** und **4a**<sup>[4]</sup> führten die Umsetzungen von **2a<sub>1</sub>** mit NaCl bzw. NaBr in Gegenwart von Na[BPh<sub>4</sub>]. Um in analoger Weise Fluorid unter Bildung von **7a** einzubringen, mußte dieses als Tetrabutylammoniumsalz eingesetzt werden. Cyanid (→**8a**), Azid (→**9a**) und Acetat (→**10a**) konnten wieder einfach als Natriumsalze umgesetzt werden, wobei im Falle des Acetats zur Fällung das Anion Tetraphenylborat verwendet wurde. Tosylat

schließlich ( $\rightarrow$ 11a) fand wieder als Tetrabutylammoniumsalz Verwendung.

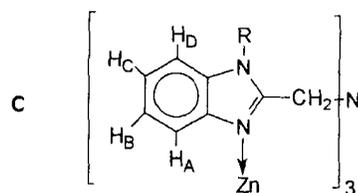


Zur Erfassung der Liganden X in den neuen Komplexen **7a–11a** dienten IR- und NMR-Daten. In allen Fällen waren die Wasserbanden in den IR-Spektren verschwunden. Der Fluoridligand in **7a** gab sich durch ein <sup>19</sup>F-NMR-Signal in typischer Lage<sup>[11]</sup> (bei  $\delta = -102.8$  gegen CCl<sub>3</sub>, in [D<sub>6</sub>]DMSO) zu erkennen. Für den Cyanid- und den Azid-Liganden in **8a** und **9a** zeigen die IR-Banden die Koordinationsverschiebung um ca.  $-15 \text{ cm}^{-1}$  auf 2063 (**8a**)<sup>[12]</sup> und 2081  $\text{cm}^{-1}$  (**9a**)<sup>[13]</sup> (in Nujol). Der Acetatligand in **10a** zeigt sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (s.u.); im IR-Spektrum weist die hochfrequente Lage seiner  $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Bande bei 1596  $\text{cm}^{-1}$  auf einzähnige Koordination hin<sup>[9]</sup>. Der Tosylatligand in **11a** gibt sich auch durch seine <sup>1</sup>H-NMR-Signal (s.u.) zu erkennen; seine  $\nu(\text{SO})$ -Bande im IR-Spektrum (1187  $\text{cm}^{-1}$ ) ist durch Koordination wieder um 15  $\text{cm}^{-1}$  zu niederen Wellenzahlen verschoben<sup>[14]</sup>. Die Verbindungen **7a–9a** und **11a** zeigen im IR-Spektrum die intensive Perchlorat-Bande bei ca. 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Das einfachste Indiz für die Identität und symmetrische Natur der neuen Komplexe lieferten die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Sie mußten aus Löslichkeitsgründen in [D<sub>6</sub>]DMSO vermessen werden, wodurch die Auflösung der Feinstrukturen nicht gut genug war, um Kopplungskonstanten zu ermitteln. In allen Fällen waren aber charakteristische Signalverschiebungen gegenüber den freien Liganden und zwischen den einzelnen Komplexen zu beobachten, die die Komplexe identifizieren und belegen, daß alle erhaltenen Komplexe stabil und inert genug sind, um unter den NMR-Bedingungen erhaltend zu bleiben. Auch für die labilsten unter ihnen, die Aquakomplexe, konnten die NMR-Signale der komplexgebundenen Wassermoleküle beobachtet werden. Das in großem Überschuß vorhandene Donor-Lösungsmittel vermag also auch sie nicht schnell aus der Ligandensphäre des Zinks zu verdrängen. Tab. 1 gibt die wichtigsten <sup>1</sup>H-NMR-Daten wieder. Die Zuordnung erfolgt dabei gemäß Formel C in Anlehnung an diejenige bei Bis(benzimidazolymethyl)amin-Liganden<sup>[15]</sup>.

Alle <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Liganden **1** erfahren bei der Komplexbildung eine Tieffeldverschiebung. Sie beträgt für das CH<sub>2</sub>(N)-Signal durchschnittlich 0.5 ppm und weist so deutlich auf eine Koordination des zentralen Stickstoffatoms hin. Beim Benzimidazol-Molekülteil wird das Signal von H<sub>A</sub>, welches der Zn–X-Einheit benachbart ist, am stärksten verschoben. Für X = Cl, Br, I sind diese Verschiebungen typischerweise am größten und in der Gesamtreihe



Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten ( $\delta$  gegen int. TMS, [D<sub>6</sub>]DMSO)

	H <sub>A</sub>	H <sub>D</sub>	H <sub>B/C</sub>	CH <sub>2</sub> (R)	CH <sub>2</sub> (N)	OH <sub>2</sub> bzw. CH <sub>3</sub> (X)
1a	7.57	7.57	7.18	-	4.16	-
1b	7.61	7.46	7.21	3.57	4.25	-
1c	7.55	7.43	7.12	5.23	4.16	-
2a <sub>1</sub>	7.98	7.70	7.38	-	4.61	3.62
2a <sub>2</sub>	8.00	7.72	7.38	-	4.62	3.65
2b <sub>1</sub>	8.04	7.74	7.39	3.81	4.75	3.92
2b <sub>2</sub>	8.17	7.73	7.37	3.81	4.74	3.91
2b <sub>3</sub>	8.16	7.76	7.41	3.82	4.69	3.33
2c <sub>1</sub>	8.06	7.69	7.38	5.54	4.75	3.30
3a	8.66	7.56	7.18	-	4.45	-
4a	8.44	7.54	7.15	-	4.53	-
5a	8.81	7.61	7.31	-	4.54	-
3b <sub>1</sub>	8.64	7.73	7.38	3.82	4.68	-
3b <sub>2</sub>	8.63	7.77	7.41	3.82	4.69	-
3c <sub>1</sub>	8.79	7.64	7.36	5.57	4.65	-
3c <sub>2</sub>	8.79	7.64	7.38	5.58	4.65	-
6a	7.78	7.63	7.35	-	4.77	-
6c	7.85	7.66	7.35	5.57	4.78	-
7a	8.31	7.57	7.31	-	4.61	-
8a	8.48	7.61	7.38	-	4.53	-
9a	8.12	7.62	7.35	-	4.57	-
10a	8.06	7.55	7.36	-	4.55	2.31
11a	8.17	7.62	7.35	-	4.61	3.31

der Halogenide entgegengesetzt dem Elektronegativitätseffekt. Die O-Liganden H<sub>2</sub>O, Acetat und Tosylat gruppieren sich zusammen, und der Nitratligand fällt durch die kleinsten NMR-Effekte auf. Die Identität der Komplex-Kationen in den Paaren **2a<sub>1</sub>/2a<sub>2</sub>**, **3b<sub>1</sub>/3b<sub>2</sub>** und **3c<sub>1</sub>/3c<sub>2</sub>** zeigt sich auch in ihren paarweise praktisch gleichen NMR-Spektren, beim Verbindungs-Tripel **2b<sub>1</sub>/2b<sub>2</sub>/2b<sub>3</sub>** fallen dagegen auch Unterschiede der Spektren auf. Zusammen mit den Strukturanalysen legen die NMR-Spektren so zweifelsfrei die Koordination des Zinkatoms gemäß Formel B fest.

### Strukturanalysen

Die Strukturbestimmung eines der Aquakomplexe **2** gelang mangels geeigneter Kristalle nicht. Es kann für sie aber auf die Strukturanalyse eines prinzipiell gleich gebauten Komplexes mit einem Tris(pyrazolmethyl)amin-Liganden verwiesen werden<sup>[16]</sup>. Stellvertretend für alle hier beschriebenen Komplexe stehen deshalb die aufgeklärten Struktu-

ren des Halogenokomplexes **3b<sub>2</sub>** und des Nitratokomplexes **6c**. In beiden Fällen litt die Datensammlung unter der raschen Zersetzung der Substanzen im Röntgenstrahl, was sich in schlechten *R*-Werten und einigen schlecht definierten Atompositionen äußerte. Alle wesentlichen Molekülparameter kommen jedoch klar heraus.

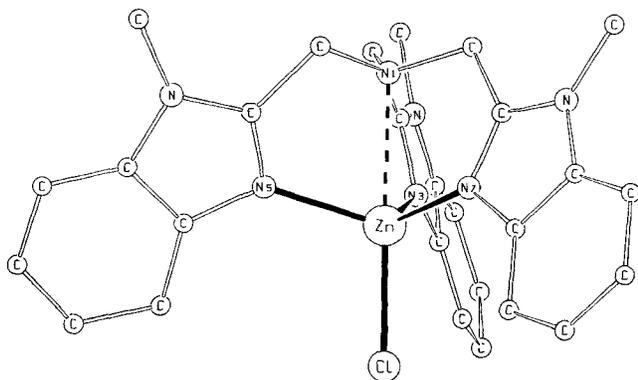


Abb. 1. Komplexbildung von **3b<sub>2</sub>**. Ausgewählte Bindungslängen: Zn-Cl 225.2(6), Zn-N1 248.0(13), Zn-N3 208.5(13), Zn-N5 203.6(12), Zn-N7 203.2(8) pm. Bindungswinkel: Cl-Zn-N1 178.6(2), Cl-Zn-N3 106.3(4), Cl-Zn-N5 108.1(4), Cl-Zn-N7 105.8(4), N3-Zn-N5 106.3(4), N3-Zn-N7 115.2(4), N5-Zn-N7 114.7(5)°

Molekülform und Bindungslängen im Kation von **3b<sub>2</sub>** (Abb. 1) entsprechen recht genau denen im Komplex [(**1a**) · Zn-SCN]SCN<sup>[7]</sup>. Die Abstände Zn-Cl und Zn-N3/N5/N7 sind normal<sup>[17]</sup>. Der Abstand Zn-N1 ist dagegen sehr lang. Wenngleich dies nicht ganz ungewöhnlich für trigonal-bipyramidale Komplexe ist<sup>[15-17]</sup>, ist es hier doch besonders ausgeprägt. Zusammen mit der Betrachtung der Valenzwinkel am Zinkatom läßt es die Aussage zu, daß sich das Kation von **3b<sub>2</sub>** auch als tetraedrischer Komplex beschreiben läßt. Keiner der Winkel zwischen Cl, N3, N5 und N7 weicht mehr als 5° vom Tetraederwinkel ab. Man könnte demnach das zentrale Stickstoffatom N1 bei der Betrachtung der Koordinationssphäre ausschließen und unter-

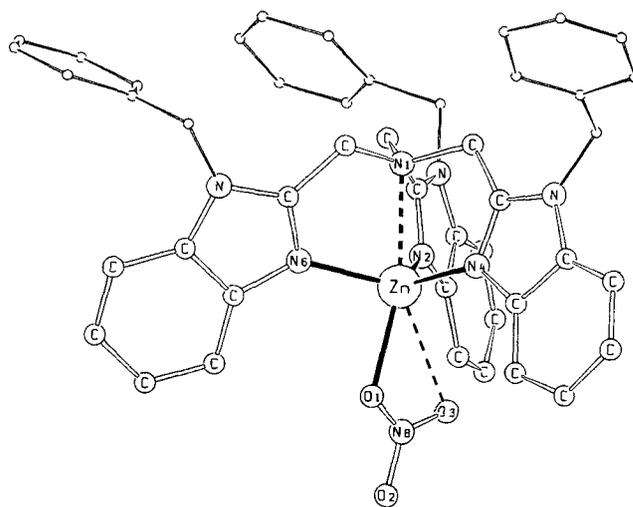


Abb. 2. Komplexbildung von **6c**. Ausgewählte Bindungslängen: Zn-N1 236.8(10)/241.3(9), Zn-N2 205.5(11)/204.5(11), Zn-N4 204.5(10)/206.7(10), Zn-N6 204.3(9)/202.3(9), Zn-O1 223.0(30)/205.5(9), Zn-O3 261.1(21)/277.6(12). Bindungswinkel: N1-Zn-N2 75.8(4)/75.0(3), N1-Zn-N4 76.4(4)/75.5(3), N1-Zn-N6 76.2(3)/76.0(3), N1-Zn-O1 159.6(9)/165.3(4), N1-Zn-O3 157.3(8)/143.1(6)°

stellen, daß es nur durch konformativen Zwang dem Zink-Ion so nahe kommt. Die Liganden **1** werden bei dieser Betrachtung zu dreizähligen Liganden, was ihre Eignung für Modelluntersuchungen zur bioanorganischen Chemie des Zinks unterstreichen würde.

Das ungewöhnliche Anion der Verbindung **3b<sub>2</sub>**, (Pyridin)ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, weist keine geometrischen Besonderheiten auf. Seine Bindungswinkel weichen um maximal 4° vom Tetraederwinkel ab, seine Bindungsabstände (Zn-N 205, Zn-Cl 225 ± 1 pm) entsprechen denen im Kation. Das Anion ist so auch dem Tetrachlorozinkat-Dianion<sup>[18]</sup> sehr ähnlich.

Im Kristall von **6c** liegen zwei unabhängige Einheiten des Komplexes vor. Für Abb. 2 entsprechen jeweils die ersten in der Legende angegebenen Zahlen dem Bild. Die nicht gezeigten freien Nitrat-Ionen sind relativ symmetrisch mit

Tab. 2. Details der direkten Darstellungen

Nr.	Ligand		Lösungsm.	Zinkverbindung	Lösungsm.	Reakt.-	Var.	Produkt				
	mg	mmol						Temp.	Zeit	Nr.	mg	%
<b>1a</b>	815	2.00	Ethanol	Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Ethanol	80	1h	A	<b>2a<sub>1</sub></b>	786	57	
<b>1a</b>	603	1.48	Ethanol	Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Ethanol	80	1h	A	<b>2a<sub>2</sub></b>	502	51	
<b>1b</b>	450	1.00	Ethanol	Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Ethanol	10	80	1h	A	<b>2b<sub>1</sub></b>	395	54
<b>1b</b>	450	1.00	Ethanol	Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Ethanol	10	80	1h	A	<b>2b<sub>2</sub></b>	367	52
<b>1b</b>	124	0.28	Ethanol	Zn(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ethanol	10	20	8d	B	<b>2b<sub>3</sub></b>	180	79
<b>1c</b>	100	0.15	Ethanol	Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Ethanol	20	20	14d	B	<b>2c<sub>1</sub></b>	87	63
<b>1b</b>	100	0.22	Methanol	Zn(Pyridin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Methanol	20	20	3d	B	<b>3b<sub>1</sub></b>	73	75
<b>1b</b>	200	0.44	Pyridin	ZnCl <sub>2</sub>	Pyridin	10	20	2h	B	<b>3b<sub>2</sub><sup>a)</sup></b>	163	83
<b>1c</b>	100	0.15	Ethanol	ZnCl <sub>2</sub>	Ethanol	20	20	1h	B	<b>3c<sub>1</sub><sup>b)</sup></b>	46	53
<b>1c</b>	100	0.15	Pyridin	ZnCl <sub>2</sub>	Pyridin	10	20	1h	B	<b>3c<sub>2</sub></b>	38	32
<b>1c</b>	100	0.15	Methanol	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Methanol	20	20	3d	B	<b>6c<sup>b)</sup></b>	104	80

<sup>a)</sup> Als Pyridin-Solvat. — <sup>b)</sup> Als Monohydrat.

Tab. 3. Details der Derivatisierungen von **2a**<sub>1</sub>

<b>2a</b> <sub>1</sub>		Reagens		LM <sup>a)</sup>		Produkt	
mg	mmol	mg	mmol		Nr.	mg	%
172	0.25	NaCl <sup>b)</sup>	15	0.25	E/W	<b>3a</b>	163 77
172	0.25	NaBr <sup>c)</sup>	26	0.25	E/W	<b>4a</b>	158 71
241	0.35	(NBu <sub>4</sub> )F	78	0.30	E	<b>7a</b> <sup>d)</sup>	120 63
206	0.30	NaCN	14	0.28	E/W	<b>8a</b> <sup>d)</sup>	139 72
207	0.30	NaN <sub>3</sub>	19	0.29	E/W	<b>9a</b>	127 69
206	0.30	NaOAc <sup>e)</sup>	24	0.29	E	<b>10a</b>	164 63
235	0.34	(NBu <sub>4</sub> )OTos	124	0.30	E	<b>11a</b>	129 58

<sup>a)</sup> E = Ethanol, E/W = Ethanol/Wasser 10:1. – <sup>b)</sup> Dazu 92 mg (0.27 mmol) NaBPh<sub>4</sub>. – <sup>c)</sup> Dazu 89 mg (0.26 mmol) NaBPh<sub>4</sub>. – <sup>d)</sup> Als Ethanol-Solvat. – <sup>e)</sup> Dazu 113 mg (0.33 mmol) NaBPh<sub>4</sub>.

einem durchschnittlichen N–O-Abstand von 121 pm. Die Komplex-Kationen von **6c** entsprechen in Bezug auf Abstände und Winkel angenähert denen von **3b**<sub>2</sub>. Aus den N1–Zn–N2/N4/N6-Winkeln läßt sich die gleiche Abwinkelung der „äquatorialen“ Stickstoffatome in Richtung einer tetraedrischen Koordination des Zinks herauslesen wie bei **3b**<sub>2</sub>. Der deutlichste Unterschied zu **3b**<sub>2</sub> besteht bei den Zn–N1-Abständen, die in **6c** um 11 bzw. 7 pm kürzer sind.

Die beiden unabhängigen Komplex-Kationen von **6c** unterscheiden sich bezüglich der Koordination des Nitratliganden. Er ist in beiden Fällen anders orientiert, und die Zn–O-Abstände weisen einmal (223/261 pm) eher auf eine zweizählige, im anderen Falle (206/278 pm) eher auf eine einzählige Koordination hin. Gerade hier herrschen aber die größten Unsicherheiten bezüglich der Atomlagen, so daß sich eine Diskussionsverbotet. Es ist aber bekannt, daß die Zink-Nitrat-Wechselwirkung „weich“ bezüglich des Wechsels zwischen der Ein- und Zweizähligkeit ist. Andere Zwischentypen dieser beiden Anbindungen wurden bei Pyrazolylborat-Zinknitrat-Komplexen gefunden<sup>[19,20]</sup>, und im Komplex (PPy<sub>3</sub>)Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> liegt ein Nitratligand einzählige und der andere zweizählige vor<sup>[21]</sup>. Die genannten Zink-Nitrat-Komplexe modellieren so in Momentaufnahmen die biologisch wichtigen Umwandlungen des Hydrogencarbonats in der Ligandensphäre des Zinks<sup>[21]</sup>. Neben den bereits dargelegten Reaktivitäts- und Geometrie-Eigenschaften scheinen die Komplexe der Liganden **1** damit auch elektronische Eigenschaften zu besitzen, die sie für bioanorganische Modellstudien qualifizieren.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. *W. Deck* für die Aufnahme von NMR-Spektren und Herrn Dr. *H. Rotter* für die Raman-Messungen.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben<sup>[22]</sup>. Die Liganden **1a**–**c**<sup>[4–6]</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Alle IR-Spektren wurden von Nujol-Suspensionen, alle NMR-Spektren von [D<sub>6</sub>]DMSO-Lösungen aufgenommen. Alle erhaltenen Verbindungen sind farblos und zersetzen sich bei 200–250°C. Ihre analytischen Daten enthält Tab. 4.

Tab. 4. Analysen der Produkte

Nr.	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Zn
<b>2a</b> <sub>1</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> C <sub>12</sub> N <sub>7</sub> O <sub>9</sub> Zn (689.8)	Ber.: 41.79	3.36	14.22	9.48
		Gef.: 41.88	3.29	14.24	9.41
<b>2a</b> <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>7</sub> OZn (664.5)	Ber.: 43.38	3.49	14.76	9.84
		Gef.: 42.94	3.26	14.15	9.78
<b>2b</b> <sub>1</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> C <sub>12</sub> N <sub>7</sub> O <sub>9</sub> Zn (731.9)	Ber.: 44.31	3.99	13.40	8.93
		Gef.: 43.93	3.87	13.15	9.12
<b>2b</b> <sub>2</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>7</sub> OZn (664.5)	Ber.: 45.89	4.14	13.88	9.25
		Gef.: 46.14	4.11	13.66	9.38
<b>2b</b> <sub>3</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>29</sub> F <sub>6</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> Zn (831.2)	Ber.: 41.91	3.52	11.80	7.87
		Gef.: 42.71	3.52	11.38	7.85
<b>2c</b> <sub>1</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>41</sub> C <sub>12</sub> N <sub>7</sub> O <sub>9</sub> Zn (960.1)	Ber.: 57.37	4.17	10.41	6.94
		Gef.: 57.30	4.12	10.32	7.01
<b>3a</b>	C <sub>48</sub> H <sub>43</sub> BC <sub>11</sub> N <sub>7</sub> OZn (845.6)	Ber.: 68.18	5.13	11.60	7.73
		Gef.: 68.01	5.20	11.17	8.12
<b>4a</b>	C <sub>48</sub> H <sub>43</sub> BB <sub>1</sub> N <sub>7</sub> O <sub>5</sub> Zn (890.0)	Ber.: 64.78	4.87	11.02	8.98
		Gef.: 64.34	4.52	10.89	8.58
<b>3b</b> <sub>1</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>54</sub> C <sub>16</sub> N <sub>14</sub> Zn <sub>3</sub> (1308.0)	Ber.: 49.59	4.16	15.00	15.00
		Gef.: 48.20	4.46	14.08	14.92
<b>3b</b> <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> C <sub>14</sub> N <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub> ·C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (801.3+79.1)	Ber.: 50.48	4.24	14.32	14.86
		Gef.: 50.12	4.17	14.04	14.71
<b>3c</b> <sub>1</sub>	C <sub>90</sub> H <sub>78</sub> C <sub>16</sub> N <sub>14</sub> Zn <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (1764.6+18)	Ber.: 60.64	4.52	11.00	11.00
		Gef.: 60.01	4.36	10.84	10.92
<b>3c</b> <sub>2</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>39</sub> C <sub>12</sub> Zn (814.1)	Ber.: 66.39	4.83	12.04	8.03
		Gef.: 65.93	4.84	12.37	8.10
<b>6a</b>	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> Zn·H <sub>2</sub> O (596.9+18)	Ber.: 46.88	3.77	20.50	10.63
		Gef.: 46.10	3.52	19.42	10.89
<b>6c</b>	C <sub>45</sub> H <sub>39</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> Zn·H <sub>2</sub> O (8675.5+18)	Ber.: 61.05	4.67	14.24	7.39
		Gef.: 61.05	4.46	14.28	7.31
<b>7a</b>	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> C <sub>1</sub> F <sub>7</sub> O <sub>4</sub> Zn·C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (591.3+46.1)	Ber.: 48.99	4.27	15.39	10.26
		Gef.: 48.06	3.73	15.88	10.06
<b>8a</b>	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> C <sub>1</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Zn·C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (598.3+46.1)	Ber.: 50.32	4.22	17.39	10.15
		Gef.: 50.94	4.88	17.31	10.33
<b>9a</b>	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> C <sub>1</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Zn (614.3)	Ber.: 46.92	3.45	22.80	10.64
		Gef.: 46.89	3.39	22.75	10.57
<b>10a</b>	C <sub>50</sub> H <sub>44</sub> BN <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Zn (869.2)	Ber.: 70.56	5.21	11.52	7.68
		Gef.: 69.19	5.09	11.34	7.79
<b>11a</b>	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> C <sub>1</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> SZn (743.5)	Ber.: 50.08	3.80	13.19	8.79
		Gef.: 49.86	3.80	13.00	8.66

*Direkte Darstellung der Komplexe:* Details hierzu gibt Tab. 2. Es wurde jeweils eine Lösung des Liganden **1** vorgelegt, eine Lösung der Zinkverbindung unter Rühren zugetropft und die angegebene Zeit bei der angegebenen Temp. belassen. Dann wurde nach Variante A oder B aufgearbeitet. Das abfiltrierte Produkt wurde mit wenig kaltem Lösungsmittel der Kristallisation gewaschen und i. Vak. getrocknet.

*Variante A:* Es wurde langsam auf Raumtemp. abgekühlt, die Ausfällung des Produkts abgewartet und dann filtriert.

*Variante B:* Die Lösung wurde i. Vak. eingengt, bis das Produkt auszukristallisieren begann. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde mehrere Tage bei –25°C belassen und dann filtriert.

*Darstellung von 6a:* Zu einer Lösung von 100 mg (0.11 mmol) **5a**<sup>[4]</sup> in 3 ml Ethanol wurde langsam eine Lösung von 18 mg (0.11 mmol) AgNO<sub>3</sub> in 3 ml Ethanol getropft. Die entstehende gelbliche

Tab. 5. Kristallographische Details

	3b <sub>2</sub>	6c
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub> ·C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>45</sub> H <sub>39</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> Zn·H <sub>2</sub> O
Molmasse	801.3+79.1	867.3+18
Krist. aus	Pyridin	Ethanol
Kristallgröße [mm]	0.6x0.5x0.5	0.6x0.5x0.5
Farbe	farblos	farblos
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Z	2	4
a [pm]	1084.9(1)	1362.0(2)
b [pm]	1421.0(8)	1475.2(3)
c [pm]	1463.5(7)	2413.0(8)
$\alpha$ [°]	109.92(4)	100.55(2)
$\beta$ [°]	105.84(3)	99.27(2)
$\gamma$ [°]	101.97(2)	103.98(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	1924.8(14)	4516.7(19)
d <sub>ber.</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.52	1.31
d <sub>gef.</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.52	1.31
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ] Mo-K $\alpha$	15.97	6.04
2 $\Theta$ -Bereich [°]	2-44	4-47
N(gem.)	9426	13733
N(beob.)	4416	6005
N(Var.)	469	647
R-Wert	0.122	0.099
Absorptionskorr.	DIFABS	PSI-Scan
Restel.-Dichte	+1.67	+1.15
[10 <sup>-6</sup> e/pm <sup>3</sup> ]	-1.60	-0.60

Suspension wurde kurz zum Sieden erhitzt und dann heiß filtriert. Aus dem farblosen Filtrat schied sich in 2 d bei 4°C das Produkt ab. Es wurde mit einer Spritze vom Lösungsmittel befreit, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es verblieben 30 mg (46%) **6a** als Monohydrat.

**Derivatisierungen von 2a<sub>1</sub>**: Details hierzu enthält Tab. 3. Der Komplex **2a<sub>1</sub>** wurde jeweils in einer Mischung aus 20 ml Ethanol und 1 ml Wasser in der Siedehitze gelöst. Das Reagens wurde in 10 ml Lösungsmittel zugegeben und die Lösung 1 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. fiel das Produkt aus, das abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

**Strukturanalysen**<sup>[23]</sup>: Die kristallographischen Details enthält Tab. 5. Die Datensätze wurden mit einem Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung und der  $\omega/2\Theta$ -Technik erhalten. Die Strukturen wurden mit Direktmethoden gelöst und unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für die meisten Nicht-Wasserstoffatome verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden mit fixem C-H = N-H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor in die Berechnungen einbezogen. Phenylringe

wurden als starre Körper behandelt. Zu den Berechnungen diente das SHELX-Programmsystem<sup>[24]</sup>, die Abbildungen wurden mit dem Programm SCHAKAL<sup>[25]</sup> erstellt.

In beiden Fällen ließ die rasche Zersetzung der Kristalle im Röntgenstrahl die Messung guter Datensätze nicht zu. In der Strukturlösung äußerte sich dies bei **3b<sub>2</sub>** in hohen Restelektronendichten (positiv und negativ) sowie in einer schlechten Lagedefinition des nicht am Zink koordinierten Pyridinmoleküls. Bei **6c** waren trotz niedrigerem R-Wert die Lokalisierungsprobleme größer. Sie betreffen einige Phenylringe und besonders eines der zinkgebundenen und eines der freien Nitrat-Ionen. Zudem wurden für **6c**, welches laut Analyse mit einem Äquivalent Wasser kristallisiert, in der Elektronendichtekarte drei Maxima pro zwei Formeleinheiten gefunden, die für die Lagen der Wassermoleküle in Frage kommen.

[1] M. Ruf, K. Weis, H. Vahrenkamp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 135–136.  
 [2] R. Gregorzik, J. Wirbser, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1575–1581.  
 [3] W. Brandt, J. Wirbser, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 440–448.  
 [4] L. K. Thompson, B. S. Ramaswamy, E. A. Seymour, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 878–888.  
 [5] H. M. J. Hendricks, P. J. M. W. L. Birker, G. C. Verschoor, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 623–631.  
 [6] T. Sakurai, H. Oi, H. Nakahara, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *92*, 131–134.  
 [7] J. Bremer, Dissertation, Universität Münster, **1990**.  
 [8] E. Cesarotti, S. Bruni, F. Cariati, G. Moggi, G. Chiodini, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *192*, 233–236.  
 [9] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1978**.  
 [10] U. Hartmann, R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2123–2127, nachstehend.  
 [11] R. E. Connick, R. E. Poulson, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 568–570.  
 [12] L. H. Jones, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2289–2290.  
 [13] U. Müller, *Structure Bonding* **1974**, *14*, 141–144.  
 [14] B. Nyberg, R. Larsen, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 63–70.  
 [15] J. Wirbser, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 962–968.  
 [16] R. Gregorzik, Dissertation, Universität Freiburg, **1994**.  
 [17] R. H. Prince in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1988**, Bd. 5, S. 925–1049.  
 [18] G. Ning, L. Yong-Hua, Z. Guang-Fu, X. Shi-Quan, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1992**, *48*, 650–652; M. E. Sora-Torres, V. M. Ugalde-Saldivar, *ibid.* **1993**, *49*, 796–799.  
 [19] R. Alsfasser, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 685–695.  
 [20] R. Han, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9706–9708.  
 [21] P. N. V. Pavan Kumar, D. S. Marynick, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1857–1859.  
 [22] M. Förster, R. Burth, A. K. Powell, T. Eiche, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2643–2648.  
 [23] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-380049 (für **3b<sub>2</sub>**) und CSD-380048 (für **6c**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [24] SHELXS, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen.  
 [25] SCHAKAL, E. Keller, Universität Freiburg.  
 [26] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.

[191/94]