

Zinkkomplexe kettenförmiger N₃-Chelatliganden

Zinc Complexes of Chain-Like N₃ Chelate Ligands

Joachim Wirbser und Heinrich Vahrenkamp*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-W-7800 Freiburg

Herrn Prof. Dr. W. Fischer zum 90. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **47b**, 962–968 (1992); eingegangen am 30. Dezember 1991

Zinc Complexes, Tridentate Ligands, Preparation, Structure Determination

The title ligands bis[(2-pyridyl)methyl]amine (BPA) and bis[(2-benzimidazolyl)methyl]methylamine (BBMA) were used to prepare complexes with zinc salts. 1:1 complexes of BPA with ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂, Zn(SCN)₂, Zn(CH₃COO)₂, and Zn(NO₃)₂ as well as of BBMA with ZnCl₂, ZnBr₂, and Zn(NO₃)₂ were obtained. Spectroscopic evidence indicates that all these complexes are five-coordinate molecular LZnX₂ units. With Zn(ClO₄)₂, BPA forms a 2:1 complex presumed to be an octahedral ionic L₂ZnX₂ species. The crystal structures of BPA · ZnCl₂ and BBMA · ZnBr₂ reveal distorted square pyramidal resp. trigonal bipyramidal molecular geometries.

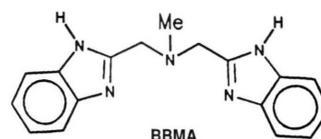
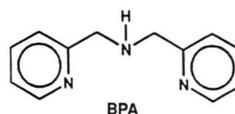
Einleitung

Bei unseren Untersuchungen der Koordinationschemie des Zinks mit Bezug zu dessen biologischen Funktionen sind wir bemüht, tetraedrische Komplexe des Typs L₃ZnX zu gewinnen, in denen drei Koordinationsstellen durch die L₃-Liganden inert besetzt sind, während der funktionelle Ligand X auf der vierten Koordinationsstelle für Reaktionen zur Verfügung steht. Dies entspricht der natürlichen Situation in zinkhaltigen Enzymen [1] und einigen der erfolgreichen Ansätze zu einer Zink-Modellkomplex-Chemie [2].

Ein naheliegender Ansatz zur Erhöhung der Inertheit einer L₃Zn-Einheit besteht im Einsatz der L₃-Bausteine in Form dreizähliger Liganden. Er wurde schon von verschiedenen Autoren mit ketten- und ringförmigen chelatisierenden N₃-Liganden sowie mit Tripod-Liganden gewählt [3]. Von unseren Versuchen hierzu sind Ergebnisse über Zinkkomplexe mit Tris(aminomethyl)-methan-Derivaten [4] und mit Pyrazolylborat-Derivaten [5, 6] publiziert. Die Annäherung an eine Funktions-Imitation des Zinkenzym Carboanhydrase mit dem letzteren Ligandentyp [6] und die Bevorzugung der Aminosäure Histidin als Bindungspartner des Zinks in Proteinen [1] machen darauf aufmerksam, daß aromatische Stickstoff-Heterozyklen im L₃Zn-Ligandensatz die gewünschte In-

ertheit vermitteln. Wir dehnten unsere Variationen dreizähliger Liganden deshalb auf entsprechende Systeme aus.

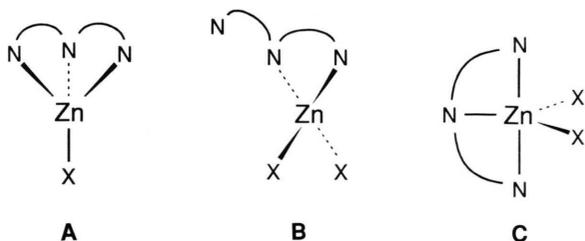
Die vorliegende Arbeit gibt Ergebnisse mit kettenförmigen N₃-Liganden wieder. Es wurden dazu der Pyridinabkömmling Bis[(2-pyridyl)methyl]amin (BPA) und der Imidazolabkömmling Bis[(benzimidazolyl)methyl]methylamin (BBMA) gewählt. Beide sind bequem zugänglich und NMR-spektroskopisch leicht zu erfassen. Für ihre 1:1-Komplexe mit Zinksalzen ZnX₂ sind die drei Konstitutions-Alternativen **A** und **B** (tetraedrisch) sowie **C** (trigonal bipyramidal, ggf. verzerrt) zu diskutieren. Für **B** und **C** liegen Präzedenzen vor [3, 4, 7]. Unsere Untersuchungen sollten u. a. klären, ob sich mit diesen speziellen Liganden auch **A** bildet.



* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. H. Vahrenkamp.

Umsetzungen

In der Absicht, Komplexe des Typs **A**, **B** oder **C** zu erhalten und um die Bildung oktaedrischer Bis-



Ligand-Komplexe zu vermeiden, wurden Zinksalz und BPA bzw. BBMA stets im 1:1-Verhältnis umgesetzt. Lösungsmittel war jeweils Methanol oder Ethanol, aus dem die Komplexe zumeist auch kristallisiert wurden.

Mit den Zinkhalogeniden ZnCl₂, ZnBr₂ und ZnI₂ und BPA erhielt man direkt aus der Reaktionslösung die zunehmend schwerer löslichen Komplexe **1**, **2** und **3**. Auch Zn(SCN)₂, Zn(CH₃COO)₂ und Zn(NO₃)₂ führten mit BPA zu den gut kristallisierenden Komplexen **4**, **5** und **6**. Nur Zn(ClO₄)₂ bildete keinen 1:1-Komplex; es kristallisierte allein die 2:1-Verbindung **7**.

BPA · ZnX₂

	X
1	Cl
2	Br
3	I
4	SCN
5	CH ₃ COO
6	NO ₃
7	(BPA) ₂ Zn(ClO ₄) ₂
8	BBMA · ZnCl ₂ · H ₂ O
9	BBMA · ZnBr ₂ · C ₂ H ₅ OH
10	BBMA · Zn(NO ₃) ₂ · CH ₃ OH

Der Ligand BBMA wurde mit ZnCl₂, ZnBr₂ und Zn(NO₃)₂ umgesetzt. Die dabei entstehenden Komplexe **8**, **9** und **10** fielen jeweils als Solvate mit Wasser bzw. Alkohol an. Alle Verbindungen **1–10** haben recht hohe Schmelz- oder Zersetzungspunkte und lösen sich gut nur in Lösungsmitteln, die polarer als Alkohol sind. Zudem zeigen die EI-Massenspektren von **1**, **2**, **4** und **9** als massenhöchstes Ion jeweils die Spezies [LZnX]⁺, die dem Verlust eines Anions aus der Formeleinheit entspricht. Man könnte daraus schließen, daß die Verbindungen ionisch aufgebaut und vom Strukturtyp **A** sind. Dies wird jedoch durch die spektroskopischen Daten und Strukturanalysen (s. u.) widerlegt.

Spektren und Konstitution

Die IR-Spektren der Komplexe von BPA und BBMA sind jeweils recht ähnlich. Strukturinformation läßt sich aus den diesen Liganden zuzuordnenden IR-Banden nicht ableiten, außer daß die Verschiebung der Pyridin-Ringdeformationschwingungen von 1590/1569 cm⁻¹ auf ca. 1605/1575 cm⁻¹ für **1–7** die Zink-Koordination der Pyridinbausteine belegt [8]. ¹³C-NMR-Messungen an ausgewählten Komplexen zeigten ebenfalls sehr große Ähnlichkeit untereinander sowie geringfügige Verschiebungen gegenüber den Spektren der freien Liganden. Die stärkste Verschiebung erfahren die ¹³C-NMR-Signale der α-CH-Einheit des Pyridinrings und der CH₂-Gruppe von BPA, z. B. von 160,1 bzw. 54,0 ppm im freien Liganden auf 155,4 bzw. 50,1 ppm im Komplex **1**. Die wichtigste Strukturaussage aus diesen Messungen liegt darin, daß die beiden heterozyklischen „Arme“ der Liganden BPA und BBMA auch im Komplex äquivalent sind, mithin der Strukturtyp **B** ausgeschlossen wird.

Zur Identifizierung der erhaltenen Substanzen sind in Tab. I und II die ¹H-NMR-Daten wiedergegeben. Formel **D** und **E** erläutern die gewählten Bezeichnungen. Die Kopplungsmuster der aromatischen Multipllett-Signale sind soweit möglich aufgeschlüsselt. Charakteristisch ist wieder, daß

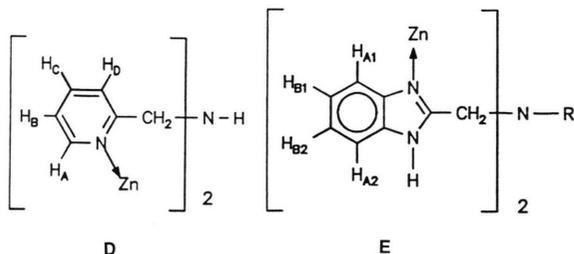
Tab. I. ¹H-NMR-Daten (DMSO-D₆, int. TMS) der Komplexe **1–7**.

Nr.	δ(H _A) J(AB)	δ(H _C)	δ(H _B /H _D) ^a J(CD)	δ(CH ₂)
BPA	8,48 d 4,8	7,68 m	7,22 m/7,46 d 7,8	3,8 s
1	8,78 d 4,8	8,01 m	7,56 m 7,7	4,15 s, b
2	8,85 d 5,0	8,06 m	7,63 m 7,8	4,20 s, b
3	8,62 d 4,5	8,01 m	7,53 m 7,8	4,15 s, b
4	8,58 d 4,9	8,04 m	7,57 m 7,5	4,16 s, b
5^b	8,51 d 5,5	7,95 m	7,47 m 7,7	4,19 s
6	8,55 d 4,3	7,97 m	7,48 m 7,7	4,20 s, b
7	8,39 d 4,9	7,92 m	7,42 m/7,52 d 7,8	4,10 s, b

^a Die Signale von H_B und H_D überlagern sich; ^b δ(CH₃) = 1,63 s.

Tab. II. ¹H-NMR-Daten (DMSO-D₆, int. TMS) der Komplexe **8**–**10**.

Nr.	$\delta(\text{H}_{\text{A1}})$ (m, 2H)	$\delta(\text{H}_{\text{A2}})$ (m, 2H)	$\delta(\text{H}_{\text{B}})$ (m, 4H)	$\delta(\text{CH}_2)$ (s, 4H)	$\delta(\text{CH}_3)$ (s, 3H)
BBMA	7,55	7,55	7,15	3,91	2,26
8	8,51	7,64	7,34	4,09	2,48
9	8,16	7,60	7,35	4,15	2,48
10	7,87	7,63	7,37	4,30	2,47



die dem Zink am nächsten stehenden H-Atome (H_{A} und CH_2) für ihre Signale die stärkste Tiefelfeldverschiebung erfahren und daß die chemische Äquivalenz der beiden Ligand-„Arme“ auch hier deutlich wird.

Weitere Information ergibt sich aus den spektroskopischen Daten der anionischen Liganden. So zeigen die ¹³C-NMR-Spektren jeweils nur ein Signal für das Thiocyanation in **4** (133,9 ppm) und das Acetation in **5** (23,4 und 175,4 ppm). Für das Thiocyanat weisen der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert und die beiden charakteristischen IR-Banden bei 2093 und 2082 cm^{-1} auf eine Zn–N-Koordination hin [4, 9]. Für das Acetat entspricht das Auftreten der asymmetrischen $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei 1560 cm^{-1} der einzähnigen Koordination [10]. Für das Nitrat ergibt sich aus der Lage der beiden N=O-Valenzschwingungsbanden in **6** (1384 und 1295 cm^{-1}) und **10** (1383 und 1315 cm^{-1}) ebenfalls die einzähnige Koordination [11]. Nur das Perchlorat in **7** gibt sich durch seine starke IR-Bande bei 1097 cm^{-1} als nichtkoordinierte anionische Spezies zu erkennen [12]. Damit wird für alle erhaltenen 1:1-Komplexe der Strukturtyp **C** nahegelegt und nur für den 1:2-Komplex **7** ein oktaedrischer Aufbau plausibel. Eine denkbare oktaedrische Koordination des Zinks in den solvathaltigen Spezies **8**–**10** wird durch die spektroskopischen Daten nicht ausgeschlossen, aber durch die Strukturanalyse von **9** (s. u.) widerlegt.

Strukturanalysen

Zur Absicherung der angenommenen Konstitutionen wurden die Kristallstrukturen von **1** und **9** bestimmt. Tab. III gibt die kristallographischen Details, Tab. IV und V fassen die wichtigsten Strukturinformationen zusammen.

In Abb. 1 und 2 sind die Moleküle von **1** und **9** in gleicher Orientierung dargestellt, um die Gemeinsamkeiten deutlich zu machen. In beiden Fällen ist der dreizählige Ligand derartig an das Zink koordiniert, daß er annähernd spiegelbildliche Symmetrie besitzt bezüglich einer Ebene durch das mittlere Stickstoffatom und das Zinkatom. Er hat ei-

Tab. III. Kristallographische Details.

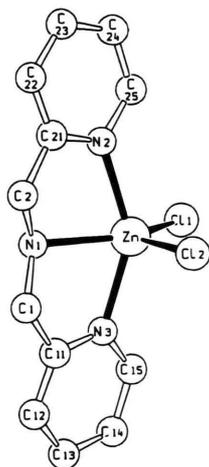
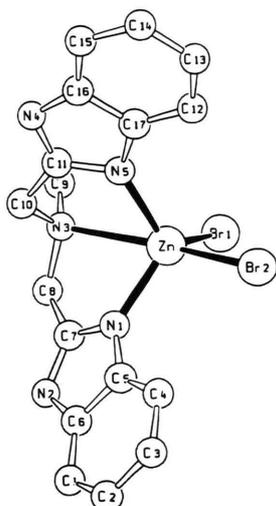
	1	9
Krist. aus	Methanol	Ethanol
Kristall-Länge	0,4	0,45
-Breite	0,3	0,15
-Dicke	0,3	0,15
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
Z	4	2
a [pm]	873,4(3)	813,7(1)
b [pm]	1271,8(6)	1108,1(2)
c [pm]	1276,0(1)	1377,6(2)
α [Grad]	90	110,46(1)
β [Grad]	108,34(5)	109,12(1)
γ [Grad]	90	92,32(1)
Volumen [nm ³]	1,345	1,118
$d_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1,66	1,68
$d_{\text{gef.}}$ [g cm ⁻³]	1,67	1,69
μ [cm ⁻¹]	21,1	47,2
2 θ -Bereich [Grad]	2–44	2–44
Reflexe	1600	2362
Variable	163	219
R-Wert	0,026	0,063
Restelektronendichte	+0,2	+1,0
[10 ⁻⁶ e pm ³]	-0,3	-1,6

Tab. IV. Wichtigste Bindungsparameter von **1**.

Abstände [pm]	Winkel [°]
Zn–C11 227,5(1)	C11–Zn–C12 116,0(1)
Zn–C12 226,5(1)	C11–Zn–N1 139,2(1)
Zn–N1 216,1(6)	C11–Zn–N2 98,1(1)
Zn–N2 216,5(3)	C11–Zn–N3 95,2(1)
Zn–N3 217,3(3)	C12–Zn–N1 104,8(1)
N1–C1 146,6(5)	C12–Zn–N2 100,0(1)
N1–C2 147,0(5)	C12–Zn–N3 99,8(1)
C1–C11 150,8(5)	N1–Zn–N2 75,8(1)
C2–C21 151,5(5)	N1–Zn–N3 75,3(1)
N3–C11 133,1(5)	N2–Zn–N3 148,3(1)
N2–C21 134,9(5)	

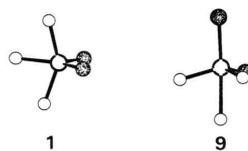
Tab. V. Wichtigste Bindungsparameter von **9**.

Abstände [pm]		Winkel [°]	
Zn–Br 1	231,5(2)	Br 1–Zn–Br 2	99,6(1)
Zn–Br 2	249,8(2)	Br 1–Zn–N 1	114,0(3)
Zn–N 1	201,4(11)	Br 1–Zn–N 3	87,4(2)
Zn–N 3	258,1(11)	Br 1–Zn–N 5	119,7(2)
Zn–N 5	206,7(12)	Br 2–Zn–N 1	102,5(3)
N 1–C 7	132,6(17)	Br 2–Zn–N 3	173,0(2)
N 5–C 11	133,2(16)	Br 2–Zn–N 5	104,1(3)
C 7–C 8	147,6(17)	N 1–Zn–N 3	73,8(4)
C 11–C 10	148,4(22)	N 1–Zn–N 5	113,5(4)
N 3–C 8	142,8(21)	N 3–Zn–N 5	72,5(4)
N 3–C 10	143,1(16)		

Abb. 1. Molekülstruktur von **1**.Abb. 2. Molekülstruktur von **9**.

nen relativ kleinen Biß, was sich in den kleinen N–Zn–N-Winkeln ($72\text{--}76^\circ$) ausdrückt. Hiermit sind die Gemeinsamkeiten von **1** und **9** jedoch erschöpft. Es dominieren die Unterschiede, die daher rühren, daß **1** eine quadratisch-pyramidale und **9** eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie zugeordnet werden muß.

Im Zusammenhang hiermit fällt auf, daß in **1** die drei Zn–N-Abstände etwa gleich und von mittlerer Länge [3] sind, während in **9** ein typisch langer axialer und zwei typisch kurze äquatoriale Zn–N-Abstände vorliegen. Für **1** und **9** gibt es mehrere Analoga in Form mehr oder weniger stark verzerrter trigonal-bipyramidaler L^3ZnX_2 -Komplexe [13–16]. Komplexe dieser Zusammensetzung mit quadratisch-pyramidaler Geometrie sind unseres Wissens noch nicht beschrieben, wengleich in der Zinkchemie diese Geometrie vergleichbar häufig ist wie die trigonal-bipyramidale [3, 17]. Sowohl **1** als auch **9** stellen verzerrte Varianten ihrer Koordinationspolyeder dar, was bei **1** am deutlichsten in den vier Valenzwinkeln der Pyramiden-Basis und bei **9** am deutlichsten in den Winkeln zwischen axialen und äquatorialen Ligandpositionen zum Ausdruck kommt. Zur Verdeutlichung der Koordinationsverhältnisse sind in Abb. 3 und 4 die Zink-Umgebungen von **1** und **9** noch einmal in der jeweils üblichen trigonal-bipyramidalen bzw. tetragonal-pyramidalen Aufstellung wiedergegeben.

Abb. 3. Trigonal-bipyramidale Aufstellung von **1** und **9**.Abb. 4. Tetragonal-pyramidale Aufstellung von **1** und **9**.

Die Zink-Halogen-Bindungslängen in **1** und **9** lassen sich sinnvoll mit Vergleichswerten korrelieren. So sind die Zn–Cl-Abstände in **1** typischerweise praktisch gleich lang und *ca.* 10 pm länger

als in tetraedrischen Zn-Cl-Komplexen [18, 19]. Sie sind aber auch deutlich kürzer als axiale Zn-Cl-Abstände in trigonal-bipyramidalen Zn-Cl-Komplexen [20]. Der lange axiale Zn-Br-Abstand in **9** (250 pm) läßt sich mit dem im Komplex [L⁴ZnBr]⁺ (L⁴ = Tris(2-dimethylaminoethyl)amin) (245 pm) vergleichen [21]. Der kurze äquatoriale Zn-Br-Abstand (231,5 pm) ist allerdings deutlich kürzer als derjenige von L³ZnBr₂ (Durchschnitt 240 pm, L³ = (2-Pyridylmethyl)(dimethylaminoethyl)amin) mit beiden Bromatomen in äquatorialen Positionen [22].

Von den erwähnten Vergleichskomplexen L³ZnX₂ [13–16] unterscheiden sich **1** und **9** in zweierlei Weise. Einmal ist die deutliche Ausprägung der quadratisch-pyramidalen Geometrie wie in **1** dort nicht gegeben, zum anderen enthalten sie die beiden Liganden X stets in äquatorialer Position. Durch ihre Abweichung von dieser Norm belegen **1** und **9** wieder die koordinationschemische Flexibilität des Zinks.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben [23]. Die Liganden BPA [24] und BBMA [25] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Zinksalze waren käuflich erworben.

Darstellung der Komplexe

Es wurde jeweils zu einer alkoholischen Lösung des Liganden eine Lösung des Zinksalzes im gleichen Lösungsmittel unter Rühren zugetropft. Details zu den Umsetzungen gibt Tab. VI. Nach der Aufarbeitung (s. u.) fielen die Komplexe pulvrig bis kristallin und farblos an. Tab. VII gibt ihre analytische Charakterisierung.

1: Nach Einengen auf die Hälfte i. Vak. und Stehenlassen bei R.T. kristallisierte das Produkt aus.

2: Das Produkt fiel z.T. aus der Reaktionslösung aus. Weiteres **2** wurde durch Einengen i. Vak. auf 5 ml erhalten.

3: Das aus der Reaktionslösung ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und mit 50 ml Ether gewaschen.

4: Das aus der Reaktionslösung ausgefallene Produkt wurde mit ca. 40 ml Ethanol gewaschen.

5: Es wurde i. Vak. auf 30 ml eingengt und dann bei -35 °C kristallisiert.

6: Das aus der Reaktionslösung ausgefallene Produkt wurde mit 10 ml Methanol und 30 ml Ether gewaschen.

7: Die Lösung wurde 24 h auf 0 °C gekühlt und der abfiltrierte Niederschlag mit 5 ml Ether gewaschen.

8: Es wurde i. Vak. auf die Hälfte eingengt und 48 h auf -35 °C gekühlt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde aus Wasser/Methanol (1:6) umkristallisiert.

9: Das Produkt kristallisierte nach 12 h Kühlen auf 0 °C. Es wurde mit 5 ml Ether gewaschen.

10: Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieb ein farbloses Öl. Es wurde aus Methanol/Ethanol (1:1) bei 0 °C kristallisiert.

Strukturanalysen [26]

Die wesentlichen Details zu den Strukturanalysen sind in Tab. III wiedergegeben. Die Datensätze wurden auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer erhalten und die Strukturen mit Direktmethoden gelöst. Bei den Verfeinerungen wurden die H-Atome mit einem C-H-Abstand von 96 pm mit einbezogen und mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor versehen. Es wurde ohne Absorptionskorrektur anisotrop verfeinert (Ausnahmen: alle H-Atome und die Atome des fehlgeord-

Tab. VI. Details der Umsetzungen.

Nr.	Ligand		Zinksalz		Lösungsmittel		Reaktion		Ausbeute		
	[mg]	[mmol]		[mg]	[mmol]	[ml]	[min]	[°C]	[mg]	[%]	
1	230	1,15	ZnCl ₂	157	1,15	MeOH	45	30	65	260	67
2	360	1,80	ZnBr ₂	407	1,80	MeOH	30	30	20	610	76
3	270	1,35	ZnI ₂	420	1,35	MeOH	40	30	20	570	81
4	380	1,90	Zn(SCN) ₂	346	1,90	EtOH	50	30	20	185	26
5	310	1,55	Zn(CH ₃ COO) ₂	285	1,55	EtOH	50	30	85	150	25
6	280	1,40	Zn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	366	1,40	EtOH	40	30	85	450	83
7	224	1,12	Zn(ClO ₄) ₂	420	1,12	MeOH	30	30	65	185	13
8	250	0,86	ZnCl ₂	117	0,86	MeOH	20	30	65	210	55
9	310	1,06	ZnBr ₂	240	1,06	EtOH	40	120	85	425	71
10	100	0,34	Zn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	90	0,34	EtOH	30	30	85	120	68

Nr.	Zers.-P. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse [%]				
			C	H	N	Zn	
1	280	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ Zn (335,6)	Ber.	42,95	3,91	12,53	
			Gef.	43,19	3,90	12,59	
2	265	C ₁₂ H ₁₃ Br ₂ N ₃ Zn (424,5)	Ber.	33,96	3,09	9,90	15,41
			Gef.	33,79	3,09	9,87	14,91
3	275	C ₁₂ H ₁₃ I ₂ N ₃ Zn (518,5)	Ber.	27,80	2,53	8,11	
			Gef.	27,75	2,50	7,99	
4	270	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ S ₂ Zn (380,8)	Ber.	44,15	3,44	18,39	17,17
			Gef.	44,29	3,44	18,29	17,09
5	190	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄ Zn (382,7)	Ber.	50,21	5,00	10,98	
			Gef.	50,25	4,92	10,91	
6	290	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₆ Zn (388,7)	Ber.	37,08	3,37	18,02	16,82
			Gef.	37,06	3,30	17,98	16,76
7	260	C ₂₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₆ O ₈ Zn (662,8)	Ber.	43,49	3,95	12,68	9,87
			Gef.	43,41	3,95	12,51	9,83
8	225	C ₁₇ H ₁₇ Cl ₂ N ₅ Zn · H ₂ O (445,7)	Ber.	45,81	4,30	15,72	14,67
			Gef.	45,90	4,29	15,34	14,33
9	215	C ₁₇ H ₁₇ Br ₂ N ₅ Zn · C ₂ H ₅ OH (562,6)	Ber.	40,56	4,12	12,45	
			Gef.	40,55	4,11	12,46	
10	205	C ₁₇ H ₁₇ N ₇ O ₆ Zn · CH ₃ OH (512,8)	Ber.	42,16	4,13	19,12	12,75
			Gef.	42,25	3,95	18,94	12,58

Tab. VII. Charakterisierung der erhaltenen Komplexe.

Tab. VIII. Atomparameter von **1**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Zn	0,2107(1)	0,5720(1)	0,1587(1)	0,0356(4)
Cl1	0,3081(2)	0,4306(1)	0,0905(2)	0,0496(9)
Cl2	0,3455(3)	0,6162(2)	0,3357(2)	0,070(1)
N1	0,0120(6)	0,6824(4)	0,1066(4)	0,039(3)
C1	-0,0869(8)	0,6681(5)	0,1813(6)	0,045(4)
C2	0,0783(7)	0,7902(5)	0,1109(5)	0,044(3)
N2	0,2968(6)	0,6943(4)	0,0727(4)	0,038(3)
C21	0,2183(7)	0,7867(5)	0,0642(5)	0,038(3)
C22	0,2659(8)	0,8750(5)	0,0192(5)	0,048(4)
C23	0,3997(9)	0,8674(6)	-0,0183(5)	0,053(4)
C24	0,4809(8)	0,7717(5)	-0,0103(5)	0,048(4)
C25	0,4252(8)	0,6862(5)	0,0348(5)	0,044(3)
N3	0,0074(6)	0,4885(4)	0,1829(4)	0,038(3)
C11	-0,1093(7)	0,5510(5)	0,1944(5)	0,040(3)
C12	-0,2431(8)	0,5132(6)	0,2187(5)	0,048(4)
C13	-0,2550(8)	0,4043(6)	0,2309(6)	0,052(4)
C14	-0,1361(8)	0,3389(5)	0,2181(5)	0,047(4)
C15	-0,0043(8)	0,3832(5)	0,1945(5)	0,044(3)

Tab. IX. Atomparameter von **9**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Zn	-0,0158(2)	-0,1372(2)	0,2542(1)	0,0448(6)
Br1	0,2393(2)	0,0084(1)	0,3818(1)	0,0525(6)
Br2	0,1153(2)	-0,3347(1)	0,1848(1)	0,0594(6)
N1	-0,127(1)	-0,0997(9)	0,1163(8)	0,041(4)
N2	-0,227(1)	0,032(1)	0,0308(8)	0,047(5)
N3	-0,188(1)	0,050(1)	0,3078(8)	0,046(4)
N4	-0,455(1)	-0,198(1)	0,3370(9)	0,051(5)
N5	-0,198(1)	-0,200(1)	0,3094(8)	0,046(4)
C1	-0,250(1)	-0,1190(8)	-0,1605(6)	0,057(7)
C2	-0,227(1)	-0,2431(8)	-0,2215(6)	0,063(7)
C3	-0,165(1)	-0,3277(8)	-0,1684(6)	0,062(7)
C4	-0,126(1)	-0,2882(8)	-0,0542(6)	0,052(6)
C5	-0,147(1)	-0,1640(8)	0,0069(6)	0,043(5)
C6	-0,211(1)	-0,0795(8)	-0,0463(6)	0,045(5)
C7	-0,176(1)	0,016(1)	0,128(1)	0,042(5)
C8	-0,177(2)	0,114(1)	0,232(1)	0,054(6)
C9	-0,133(2)	0,144(1)	0,420(1)	0,059(6)
C10	-0,357(2)	-0,023(1)	0,280(1)	0,050(6)
C11	-0,335(1)	-0,139(1)	0,309(1)	0,046(5)
C12	-0,1330(9)	-0,3996(9)	0,3552(8)	0,057(6)
C13	-0,1946(9)	-0,4942(9)	0,3863(8)	0,071(7)
C14	-0,3556(9)	-0,4928(9)	0,4019(8)	0,085(9)
C15	-0,4549(9)	-0,3967(9)	0,3864(8)	0,077(8)
C16	-0,3932(9)	-0,3020(9)	0,3555(8)	0,055(6)
C17	-0,2323(9)	-0,3036(9)	0,3397(8)	0,047(5)
O1	0,332(1)	0,778(1)	0,0514(8)	0,071(3)
C18	0,419(4)	0,670(3)	0,009(2)	0,150(9)
C19	0,322(7)	0,594(5)	-0,079(4)	0,11(1)
C20	0,422(5)	0,630(3)	-0,096(3)	0,077(9)

neten Ethanolmoleküls im Gitter von **9**). Zu den Berechnungen dienten die Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$. Es wurden die Programme von Sheldrick [27] und Keller [28] verwendet. Die Atomparameter sind in Tab. VIII und IX wiedergegeben.

Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. W. Deck für NMR-Spektren und Herrn R. Alsfasser für Massenspektren.

-
- [1] T. Spiro (Herausg.): Zinc Enzymes, Wiley, New York (1983).
- [2] R. S. Brown, J. Huguet und N. J. Curtis in H. Sigel (Herausg.): Metal Ions in Biological Systems, Bd. 15: Zinc and its Role in Biology and Nutrition, Marcel Dekker, New York (1983).
- [3] R. H. Prince in G. Wilkinson, R. D. Gillard und J. McCleverty (Herausg.): Comprehensive Coordination Chemistry, Bd. 5, S. 925, Pergamon, Oxford (1987).
- [4] W. Brandt, J. Wirbser, A. K. Powell und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch. **46b**, 440 (1991).
- [5] R. Alsfasser, A. K. Powell und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **102**, 939 (1990); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **29**, 898 (1990).
- [6] R. Alsfasser, S. Trofimenko, A. Looney, G. Parkin und H. Vahrenkamp, Inorg. Chem. **30**, 4098 (1991); A. Looney, G. Parkin, R. Alsfasser, M. Ruf und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **104**, 57 (1992); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **31**, 92 (1992).
- [7] D. P. Madden und S. M. Nelson, J. Chem. Soc. [London] **1968**, 2342.
- [8] C. H. Kline und J. Turkevich, J. Chem. Phys. **12**, 300 (1944).
- [9] T. Ito, M. Kato und H. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn. **57**, 2634 (1984).
- [10] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3. Aufl., S. 232, Wiley, New York (1978).
- [11] N. F. Curtis und Y. M. Curtis, Inorg. Chem. **6**, 804 (1965).
- [12] B. J. Hathaway und A. E. Underhill, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 3091.
- [13] G. A. Nicholson, J. L. Petersen und B. J. McCormick, Inorg. Chem. **21**, 3274 (1982).
- [14] M. Vlasse und D. Beltran-Porter, Acta Crystallogr. **C39**, 560 (1983).
- [15] D. A. Edwards, M. F. Mahon und W. R. Martin, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1990**, 3161.
- [16] K. Takahashi, Y. Nishida und S. Kida, Bull. Chem. Soc. Jpn. **57**, 2628 (1984).
- [17] J. S. Wood, Prog. Inorg. Chem. **16**, 227 (1972).
- [18] I. Mikhail, Acta Crystallogr. **B31**, 2713 (1980).
- [19] R. J. Read und M. N. G. James, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6947 (1981).
- [20] R. J. Sime, R. P. Dodge, A. Zalkin und D. H. Templeton, Inorg. Chem. **10**, 537 (1971).
- [21] R. J. Deeth und M. Gerloch, Inorg. Chem. **24**, 4490 (1985).
- [22] G. Zakrzewski und E. C. Lingafelter, Inorg. Chim. Acta **4**, 251 (1970).
- [23] W. Deck, M. Schwarz und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **120**, 1515 (1987).
- [24] J. K. Romary, J. E. Bunds und J. D. Barger, J. Chem. Eng. Data **12**, 224 (1967).
- [25] K. Takahashi, Y. Nishida und S. Kida, Polyhedron **3**, 113 (1984).
- [26] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55987, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [27] SHELX-76, von G. M. Sheldrick, Göttingen.
- [28] CADFOR, CADSEX, SCHAKAL, von E. Keller, Freiburg (1976, 1981, 1986).