

Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen: Ru1-Ru2 273.7(3), Ru1-Ru3 276.7(3), Ru2-Ru3 302.0(3), Ru1-C1 207(2), Ru2-O 211(2), Ru3-C1 246(2), Ru3-C2 227(2), C1-O 131(3), C1-C2 144(3), C2-P 181(2) pm.

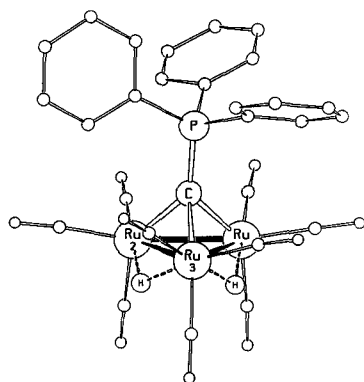
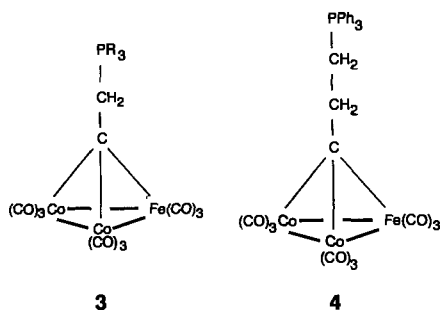


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Wichtige Bindungslängen (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): Ru1-Ru2 271.7(1)/271.7(1), Ru2-Ru3 286.2(1)/287.3(1), Ru3-Ru1 283.3(1)/284.4(1), Ru1-C 209.9(4)/210.3(4), Ru2-C 210.0(4)/210.0(5), Ru3-C 212.0(4)/210.6(4), C-P 174.3(5)/174.4(4) pm.

$[\text{HOS}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}_2)]$  (140 pm)<sup>[9]</sup>, und die C-O-Bindung ist auch länger (131 pm) als die in dem Acyl-verbrückten Cluster  $[\text{HOS}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PhCH}_2\text{C}=\text{O})]$  (126 pm)<sup>[10]</sup>. Die Struktur von **2** ist vergleichsweise einfach mit einem  $\mu_3$ -verbrückenden Kohlenstoffatom und drei normalen Ru-C-Abständen (ca. 210 pm)<sup>[11]</sup>. Ungewöhnlich an **2** ist dagegen die Tatsache, daß das Kohlenstoffatom einen Phosphanliganden trägt und deshalb als Clusterbaustein wie ein Metallatom betrachtet werden kann. Daß diese Betrachtungsweise nicht unrealistisch ist, wurde kürzlich von Shriver et al.<sup>[12a]</sup> für die Substitution einer CO-Gruppe durch ein Phosphan im Cluster  $[\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}\cdot\text{CO})]^\ominus$  demonstriert. Auch die von Schmidbaur et al.<sup>[12b]</sup> beschriebene Verbindung  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3(\mu_3\text{-C}\cdot\text{PMe}_3)]\text{Cl}$  enthält einen Phosphan-tragenden  $\mu_3$ -C Liganden.



Die Bildung von **2** vollendet die Nutzung aller vier Wasserstoffatome des Methans in der Sequenz  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_2=\text{PPh}_3 \rightarrow \mathbf{2}$ . Der resultierende Cluster sollte ein nützlicher Ausgangspunkt für weiterführende organische Reaktionen sein<sup>[13]</sup>. Was dies bedeuten kann, haben wir indirekt durch die Darstellung der Clusterverbindungen **3**<sup>[14]</sup> und **4**<sup>[3]</sup> gezeigt. In **3** und **4** sind die  $\text{M}_3\text{C}$ -Einheiten isoelektronisch zu der in **2**, während in der verbrückenden Gruppe die C-PPh<sub>3</sub>-Einheit durch die „Einschiebung“ von einer bzw. zwei  $\text{CH}_2$ -Einheiten verändert wurde.

Eingegangen am 6. März 1990 [Z 3833]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 128165-32-2; **2**, 128165-33-3;  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , 15243-33-1;  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ , 3487-44-3;  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCHO}$ , 2136-75-6.

- [1] H. J. Bestmann, R. Zimmermann in: *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E1, Thieme, Stuttgart 1982, S. 616.
- [2] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.
- [3] D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Organometallics* 9 (1990) 1697.
- [4] 0.25 mmol  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und 0.5 mmol salzfreies  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ , 25 mL THF,  $-20^\circ\text{C}$ , Erwärmen auf Raumtemperatur in 20 min, Zugabe von 0.25 mmol  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  zur Entfernung anionischer Nebenprodukte. Chromatographie mit Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) über Kieselgel: 1. Fraktion  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , 2. Fraktion **1**: gelb,  $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$  (Zers.), IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\tilde{\nu} = 2090\text{w}$ ,  $2058\text{s}$ ,  $2031\text{s}$ ,  $1966\text{s}$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.4\text{--}7.7$  (Phenyl-Multiplett),  $2.99$  (d,  $J = 15.9$  Hz, P-C-H),  $-14.95$  (s, Ru-H).
- [5] 0.05 mmol von **1**, 20 mL  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 5 h Erhitzen unter Rückfluß; Aufarbeitung durch Chromatographie mit Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1) über Kieselgel ergibt **2** in der 1. Fraktion. **2**: gelb,  $\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$ , IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\tilde{\nu} = 2096\text{m}$ ,  $2062\text{s}$ ,  $2031\text{vs}$ ,  $1977\text{m}$ ,  $1957\text{w}$ ,  $1944\text{w}$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.4\text{--}7.8$  (Phenyl-Multiplett),  $-17.73$  (s, Ru-H).
- [6] A. J. Deeming, D. Nuel, N. I. Powell, C. Whittaker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 68.
- [7] D. S. Bohle, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- [8] Kristalldaten: **1**: Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1662.8(6)$ ,  $b = 1014.8(4)$ ,  $c = 985.2(4)$  pm,  $\alpha = 67.69(2)$ ,  $\beta = 88.46(2)$ ,  $\gamma = 85.88(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ; 2510 Reflexe,  $R = 0.090$ . **2**: Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1787.7(8)$ ,  $b = 1665.6(5)$ ,  $c = 1044.7(3)$  pm,  $\alpha = 102.82(2)$ ,  $\beta = 99.15(2)$ ,  $\gamma = 93.00(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ; 8389 Reflexe,  $R = 0.033$ . In beiden Strukturen konnten die Hydrid-Liganden lokalisiert, aber nicht verfeinert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54524, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] A. G. Orpen, D. Pippard, G. M. Sheldrick, K. D. Rouse, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 2466.
- [10] B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. I. Odiaka, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) C56.
- [11] Siehe G. M. Sheldrick, J. P. Yesinowski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 873.
- [12] a) S. Ching, M. Sabat, D. F. Shriver, *Organometallics* 8 (1989) 1047. b) H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 419.
- [13] Für das  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-C})]$ -System vgl. J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 1.
- [14] T. Albiez, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 99 (1987) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 572.

## Funktionelle tetraedrische Zinkkomplexe\*\*

Von Ralf Alsasser, Anne K. Powell  
und Heinrich Vahrenkamp\*

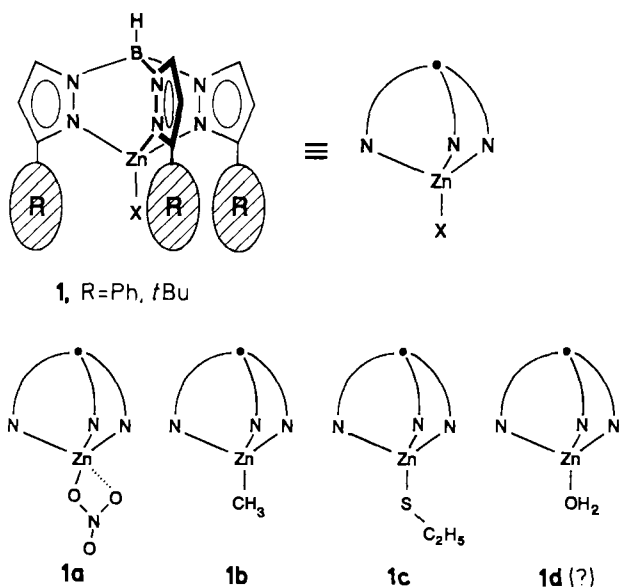
In den vielen zinkhaltigen Enzymen ist das Zink-Ion fast immer tetraedrisch koordiniert<sup>[1]</sup>. Drei der vier Koordinationsstellen werden dabei von Peptid-Donorgruppen besetzt,

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. R. Alsasser, Dr. A. K. Powell  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

während die vierte, die „funktionelle“, vom Substrat des Enzyms (oder im Ruhezustand von einem Wassermolekül) eingenommen wird. Wegen der Labilität von Zinkkomplexen und der Koordinationsvielfalt des Zinks ist es erstaunlich schwierig, dieses einfache Koordinationsmuster  $L_3ZnX$  in Modellkomplexen nachzubauen<sup>[2]</sup>. So werden mit typischen chelatisierenden  $L_3$ -Liganden wie Triazacyclononan<sup>[3a]</sup>, Tris(aminomethyl)methan<sup>[3b]</sup>, *cis*-Triaminocyclohexan<sup>[3c]</sup> und selbst Hydrotris(pyrazolyl)borat<sup>[3d]</sup> ohne weiteres auch oktaedrische 1:2-Komplexe gebildet. Erst mit einem komplizierteren und sperrigeren  $L_3$ -Liganden wie Tris(4,5-diisopropylimidazolyl)phosphan ließen sich im Komplex  $[L_3ZnCl]^+$  Struktur und Funktion des Enzyms Carboanhydrase modellieren<sup>[4]</sup>.

Wir versuchten nun zur Gewinnung neuartiger  $L_3ZnX$ -Komplexe **1** die Tatsache zu nutzen, daß die bewährten Hydrotris(pyrazolyl)borato-Liganden in Form ihrer 3-Phenyl- oder 3-*tert*-Butyl-substituierten Derivate stabile tetraedrische Komplexe  $L_3MX$ ,  $M = Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , bilden<sup>[5]</sup>. In den Komplexen **1** sollten die Substituenten des Pyrazols um die vierte Koordinationsstelle des Zinks herum eine hydrophobe Tasche bilden, in der die verschiedensten Gruppen  $X$  untergebracht werden können. Zum Beleg für die Brauchbarkeit dieses Konzepts stellen wir die vier Verbindungen **1a–1c** und **2** vor, die alle durch Kristallstrukturanalysen<sup>[6]</sup> charakterisiert wurden.



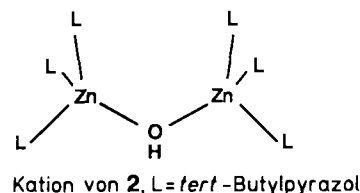
Hydrotris(phenylpyrazolyl)boratozinknitrat **1a** fällt beim Zusammengeben methanolischer Lösungen von  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  und dem Kaliumsalz des Liganden aus (56% Ausbeute nach Umkristallisieren aus Benzol). **1a** ist in erster Linie ein weiteres Beispiel der gut erschlossenen Hydrotris(pyrazolylborato)zink-Salze<sup>[5]</sup>. Seine Strukturanalyse macht aber deutlich, daß der Nitratoligand wie im Formelbild angegeben auf halbem Wege zwischen einzähniger und zweizähniger Koordination eingefroren ist (Zn-O 195 und 247 pm). Dadurch wird der Komplex **1a** in zweierlei Hinsicht zu einem primitiven Analogon des Enzyms Carboanhydrase: Zum einen deutet sich an, daß hier bei  $L_3ZnX$  in der Tasche am Zink neben einem einzähnigen  $X$  noch ein zweiter kleiner Ligand (das Substrat) Platz hat, zum anderen ist der Nitratoligand gerade so koordiniert, wie es bei der Carboanhydrase für das isoelektronische Hydrogencarbonat diskutiert wird<sup>[4]</sup>.

Hydrotris(phenylpyrazolyl)boratozinkiomethan **1b** entsteht in 90% Ausbeute als praktisch analysenreines Produkt, wenn man zu einer Lösung von  $L_3ZnCl$  in Benzol Methyl-

thium (ca. 2 M, in Ether, 10% Überschuß) zutropft und nach Einengen zur Trockne von den Lithiumverbindungen durch Extraktion mit Toluol abtrennt. Weitere derartige Organozinkverbindungen sind analog darstellbar. Sie sind zusammen mit den kürzlich von *Parkin et al.*<sup>[7]</sup> erhaltenen Organozinkverbindungen des Hydrotris(*tert*-butylpyrazolyl)borats die ersten monomeren Vertreter der Verbindungsklasse  $RZnX$ <sup>[8]</sup>. Wenngleich sie damit für die Diskussion von Bindungsfragen schon an sich reizvoll sind (der Zn-C-Abstand in **1b** beträgt 197 pm), so liegt ihre größere Bedeutung vermutlich in ihrer Reaktivität gegenüber protischen Reagentien  $HX$ . Diese liefern unter Alkan-Abspaltung die entsprechenden Zn-X-Verbindungen. Im einfachsten Falle, z. B. mit  $HCl$  oder  $RCOOH$ , führt das zu Verbindungen, die anders leichter erhältlich sind (vgl. auch<sup>[7]</sup>). Wie im folgenden für **1c** gezeigt, sind so aber auch neuartige und anders nicht zugängliche Verbindungen darstellbar.

Hydrotris(phenylpyrazolyl)boratozinkethanthiolat **1c** wird mit 85% Ausbeute praktisch analysenrein erhalten, wenn man die zu **1b** analoge *t*BuZn-Verbindung mit der stöchiometrischen Menge Ethanthiol eine Woche in Benzol rührt, dann filtriert und zur Trockne einengt. Die bequeme Bildung und Handhabung von **1c** demonstrieren besonders deutlich die Vorteile des hier gewählten  $L_3$ -Coliganden, denn monomere Komplexe des Typs  $L_3ZnSR$  waren bis jetzt nicht bekannt. Zinkthiolate sind in der Regel oligomer<sup>[2]</sup>, und nur einige Monomere vom Typ  $[Zn(SR)_4]^{2-}$ <sup>[9a]</sup> und  $L_2Zn(SR)_2$ <sup>[9b]</sup> sind beschrieben. Die Bedeutung von **1c** (Zn-S-Abstand 221 pm) liegt in seiner strukturellen Beziehung zu den zahlreichen Enzymen, in denen das Zink tetraedrisch von Histidin-Imidazol- und Cystein-Thiolat-Koordinationspartnern umgeben ist<sup>[1]</sup>.

$[\mu$ -Hydroxo-bis{tris(*tert*-butylpyrazolo)zink}]-tris perchlorat **2** entsteht innerhalb von Minuten, wenn man das Kaliumsalz des *tert*-Butylpyrazolylborato-Liganden und  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  in Methanol zusammen gibt; nach Umkristallisieren aus Toluol kann **2** in 42% Ausbeute isoliert werden. Als Ergebnis war eigentlich der kationische Komplex **1d** erwartet worden. Dieser ist tatsächlich als Vorläufer von **2** plausibel, wenn man annimmt, daß in **1d** das Zink wie in den Enzymen mit der Baugruppe  $L_3Zn-OH_2$  im aktiven Zentrum die hydrolytische Aktivität des koordinierten Wassermoleküls verstärkt. Denn wenn in **1d** diese zinkkatalysierte Hydrolyse sich auf den Komplex selbst richtet, dann kann die BH-Einheit als  $H_3BO_3$  aus dem sonst hydrolysestabilen Pyrazolylborat herausgelöst werden und ein Tris(pyrazol)zink-Komplex wie **2** entstehen. **2**, welches einfacher aus *tert*-Butylpyrazol,  $KOH$  und  $Zn(ClO_4)_2$  in Methanol zugänglich ist, zeigt Zn-O-Abstände von 190 und 192 pm und einen Zn-O-Zn-Winkel von  $137^\circ$ . **2** ist die erste isolierbare Verbindung, in der eine  $L_3Zn-OH$ -Einheit vorkommt, wie sie für die hydrolytische Funktion der Carboanhydrase und der Carboxypeptidase diskutiert wird<sup>[1, 10]</sup>.



In den Komplexen **1a** und **2** sind zwei typische harte, in **1b** und **1c** zwei typische weiche Liganden an Zink gebunden, mit den Extremfällen der Koordination eines  $OH^-$ -Ions und einer Methylgruppe in vergleichbarer Ligandenumgebung. Die Tatsache, daß alle vier Komplexe in unpolaren Medien

Eingegangen am 17. April 1990 [Z 3916]