

Zink-Komplexe von Tris(2-pyridyl)phosphan und Tris(2-pyridyl)arsan

Ralf Gregorzik, Joachim Wirbser und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 2. April 1992

Key Words: Zinc complexes / Tridentate ligands / Pyridine donors / Phosphanes / Arsanes

Zinc Complexes of Tris(2-pyridyl)phosphane and Tris(2-pyridyl)arsane

Reactions of zinc salts with the two title ligands are described which reveal several dissimilarities in their coordination behavior. From tris(2-pyridyl)phosphane (**1**) and the zinc halides compounds with an L_2Zn_3 stoichiometry are isolated which, according to their Raman spectra, have the constitution $[LZnHal]_2[ZnHal_4]$. With tris(2-pyridyl)arsane (**2**) the zinc halides form the 1:1 complexes $LZnHal_2$. With $Zn(SCN)_2$ and **1** only the L_2Zn^{2+} species can be observed, while **2** produces the molecular complex $LZn(SCN)_2$. Both **1** and **2** form a neutral 1:1 compound with $Zn(NO_3)_2$ which was shown for **1** · $Zn(NO_3)_2$ by an X-ray structure analysis to consist in the solid

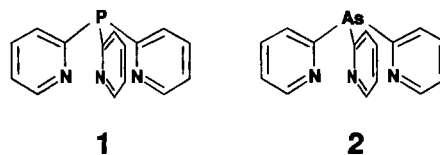
state of octahedral complexes containing tridentate **1** and both monodentate and bidentate NO_3^- . According to NMR spectroscopy this constitution seems to be maintained in solution. While the complexes **1** · $ZnHal_2$ are insoluble, the complexes **2** · $ZnHal_2$ and **2** · $Zn(NO_3)_2$ can be shown by NMR to undergo an equilibration in solution involving the LZn^{2+} and L_2Zn^{2+} species of which only the LZn^{2+} species crystallizes as $LZnX_2$. The zinc salts $Zn(ClO_4)_2$ and $Zn(BF_4)_2$ with noncoordinating anions react with **1** and **2** to form exclusively the L_2Zn^{2+} complexes whose highly symmetrical octahedral geometry was ascertained for $(1)_2Zn(ClO_4)_2$ by an X-ray structure analysis.

Bei unseren Versuchen, strukturelle und funktionelle Modelle von Zink-Enzymen in Form einfacher Zink-Komplexe zu gewinnen, lassen wir uns von der Bindungssituation des Zinks in seiner biologischen Umgebung leiten. Diese besteht zumeist darin, daß drei Donorgruppen von Peptid-Bausteinen das Zink-Ion in seiner Position halten, während seine vierte und ggf. fünfte Koordinationsstelle von Wasser-Molekülen bzw. dem reagierenden Substrat besetzt sind^[1,2]. Für die Modell-Entwicklung läuft das auf die Benutzung von dreizähligen Liganden hinaus, die dem Zink-Ion in Komplexen des Typs L^3ZnX (L^3 : dreizähliger Ligand) gleichzeitig Inertheit im Bereich der $Zn-L$ -Bindungen und Reaktivität an der $Zn-X$ -Funktion vermitteln sollen^[3,4].

Wir haben als solche Liganden bis jetzt Tris(methylaminomethyl)ethan^[5], *cis,cis*-1,3,5-Cyclohexantriamin^[6], das Tris(pyrazolyl)borat-System^[7,8] und heterocyclische Abkömmlinge von Diethylentriamin^[9] eingesetzt. Die Ausbildung der gewünschten L^3ZnX -Koordinations mit diesen Liganden wurde dabei dadurch beeinträchtigt, daß sie bei dreizähliger Anbindung nicht eindeutig die Koordinationszahl vier bevorzugen oder infolge ungünstiger sterischer Verhältnisse nur als zweizählige Liganden agieren. Letzteres hängt damit zusammen, daß der klassische dreizählige Typ $X(Y-Z)_3$ [z.B. $HC(CH_2-NH_2)_3$] bei Koordination an ein Übergangsmetall-Ion das Bicyclooctan-analoge Käfigmolekül $X(Y-Z)_3M$ bildet, wobei dem kleinen Verknüpfungsatom X (z.B. C) das große Verknüpfungatom M (z.B. Zn) gegenübersteht und drei wannenförmige Cyclohexan-Ringe vorliegen. Bei der ohnehin mäßigen Stabilität von Zink-Komplexen macht das dann die Bildung der gewünschten Komplexe z.B. $[HC(CH_2-NH_2)_3ZnX]^+$, unmöglich.

Eine Verringerung der intramolekularen Spannung derartiger Zink-Komplexe sollte sich durch Vergrößerung des

Verknüpfungsatoms X ergeben. Aus diesem Grunde waren wir bemüht, an dessen Stelle in dreizähligen Liganden schwerere Hauptgruppenelemente einzusetzen. Daß dies vorteilhaft ist, hatten schon Brown et. al. gezeigt, die bei (Imidazolylphosphan)zink-Komplexen strukturelle und funktionelle Verwandtschaften zum Enzym Carboanhydrase aufzeigen konnten^[10,11]. Als einfache Liganden eines solchen Typs wählten wir deshalb Tris(2-pyridyl)phosphan (**1**)^[12] und Tris(2-pyridyl)arsan (**2**)^[13]. Durch 1:1-Umsetzung mit Zink-Salzen sollten stabile und reaktive Komplexe der Zusammensetzung L^3ZnX gewonnen werden.

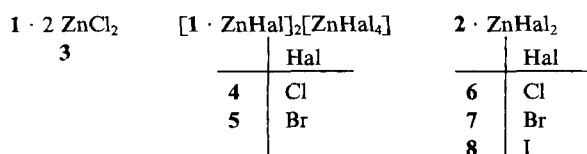


Umsetzungen

Alle Umsetzungen wurden mit unserem Standard-Satz von acht Zink-Salzen vorgenommen, deren Anionen für das Zink-Ion gute $[ZnCl_2, ZnBr_2, ZnI_2, Zn(SCN)_2]$, mittlere $[Zn(OAc)_2, Zn(NO_3)_2]$ oder schlechte Koordinationspartner $[Zn(ClO_4)_2, Zn(BF_4)_2]$ sind. Lösungsmittel war zumeist Methanol, in dem alle Reaktionspartner löslich sind. Zur Herabsetzung der Produkt-Löslichkeit wurde gelegentlich Ether eingesetzt. In der Absicht, 1:1-Komplexe zu erhalten, wurde in aller Regel eine 1:1-Stöchiometrie eingehalten.

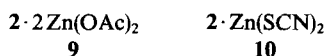
Die erste Umsetzung machte sofort auf die Unvorhersagbarkeit dieser Reaktionen aufmerksam. $ZnCl_2$ und **1** lieferten beim Zusammengeben in Ether ein unlösliches Produkt, dem aufgrund seiner Analyse die Zusammensetzung **3** zu-

kommt. Über die Konstitution von **3** kann bis jetzt nur spekuliert werden. Seine Unlöslichkeit deutet auf das Vorliegen von Koordinationspolymeren hin, in denen die insgesamt vier freien Elektronenpaare des Liganden **1** je zwei ZnCl_2 -Einheiten binden. Ebenfalls zu einer unerwarteten Produktzusammensetzung führten die Reaktionen von ZnCl_2 und ZnBr_2 mit **1** in Methanol. Nach kurzem Erhitzen kristallisierten sehr langsam die Verbindungen **4** und **5** aus, die ein L:Zn-Verhältnis von 2:3 aufweisen. Für ZnI_2 war die Zersetzung schneller als die Kristallisation eines entsprechenden Produkts. Die Konstitutionszuordnung von **4** und **5** beruht auf dem Ramanspektrum von **4** im festen Zustand, das die charakteristischen Banden bei $\tilde{\nu} = 268$ und 286 cm^{-1} für ZnCl_4^{2-} aufweist^[14].



Einfacher waren die Verhältnisse mit den Zinkhalogeniden und Ligand **2**. Aus den Reaktionslösungen konnten die Komplexe **6–8** kristallisiert werden; **6** fiel mit einem, **7** mit einem halben Äquivalent Methanol pro Formeleinheit an (NMR); **8** war sehr zersetzlich, ließ sich aber im Gegensatz zu einem ZnI_2 -Komplex des Liganden **1** isolieren. Die Konstitution von **6–8** ist unsicher. In Lösung treten Äquilibrierungen ein (s. u.), und Erfahrungen mit anderen dreizähligen Liganden^[5,6,9] machen es zweifelhaft, ob im festen Zustand fünffach koordinierte Neutralkomplexe oder die angestrebten tetraedrischen Spezies als $[\text{L}^3\text{ZnHal}]^+\text{Hal}^-$ vorliegen. Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle konnten bis jetzt nicht erhalten werden.

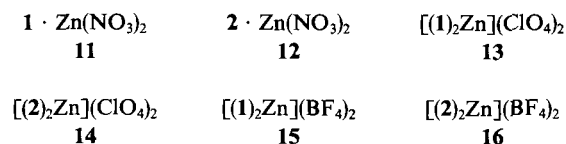
Zinkacetat war zur Anbindung der Liganden **1** und **2** wenig geeignet. Bei **1** wurde nur die durch das Kristallwasser ermöglichte Fällung von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ als Ausweichreaktion beobachtet. Mit **2** war die einzige rein erhaltliche Verbindung **9**, deren Zusammensetzung wieder Fragen aufwirft, die durch die verfügbare Strukturinformation nicht beantwortet werden. So zeigt das IR-Spektrum in KBr durch seine hochfrequente Bande bei $\tilde{\nu} = 1603 \text{ cm}^{-1}$ an, daß die Acetat-Liganden einzähnig gebunden sind^[15], und aus dem ^1H -NMR- (in CD_3OD ; $\delta = 2.00$) und ^{13}C -NMR-Spektrum (in CD_3OD ; $\delta_{\text{Me}} = 22.8$, $\delta_{\text{COO}} = 181.8$) geht die Äquivalenz aller Acetat-Gruppen hervor. Als bemerkenswerter Befund verbleibt jedoch, daß anscheinend in **9** wie in **3** der Ligand von allen seinen vier Koordinationsstellen Gebrauch macht.



Unterschiedliches Verhalten gegenüber den Liganden **1** und **2** zeigte auch $\text{Zn}(\text{SCN})_2$. Mit **1** ließ sich keine reine Verbindung isolieren. Die ^1H -NMR-Spektren (s. u.) wiesen aber auf das Vorliegen eines $\text{L}_2^3\text{Zn}^{2+}$ -Komplexes in Lösung hin, der sich dann auch durch Zugabe von NaClO_4 als **13** (s. u.) ausfällen ließ. Einfacher waren die Verhältnisse mit **2**.

Es kristallisierte die Verbindung **10**, die als ein mindestens fünffach koordinierter Zink-Komplex angesehen werden muß. Dies deshalb, weil im IR-Spektrum in KBr für den SCN-Liganden nur eine C–N-Bande bei $\tilde{\nu} = 2076 \text{ cm}^{-1}$ auftaucht, die einer Zn–NCS-Verknüpfung entspricht^[16]. Für einen tetraedrischen Komplex $[\text{L}^3\text{ZnNCS}]^+\text{SCN}^-$ müßte man eine weitere IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 2050 \text{ cm}^{-1}$ für das unkoordinierte SCN-Ion erwarten^[17].

Mit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ wurden für **1** und **2** die gleichen Umsetzungen beobachtet. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ergab die 1:1-Komplexe **11** und **12**; **11** ist durch Röntgenstrukturanalyse (s. u.) als Oktaederkomplex mit ein- und zweizähligen Nitrat-Liganden ausgewiesen. Eine derartige Koordination lassen die IR-Spektren in KBr für **11** und **12** zu, legen sie aber nicht fest. Für **11** beobachtet man eine breite N–O-Bande bei $\tilde{\nu} = 1460 \text{ cm}^{-1}$, die für **12** bei $\tilde{\nu} = 1470 \text{ cm}^{-1}$ auftritt, was weder eindeutig einzähnigem noch eindeutig zweizähnigem NO_3^- zugeordnet werden kann^[15,18]. **11** und **12** unterscheiden sich allerdings in ihrer Löslichkeit und in ihrem Äquilibrierungsverhalten in Lösung (s. u.).



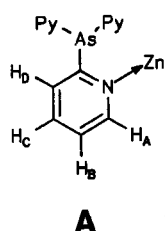
Bei den Umsetzungen von **1** und **2** mit $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ war erhofft worden, daß sich bei Einhaltung einer 1:1-Stöchiometrie mit Hilfe von Kristall-Wasser tetraedrische Komplexe des Typs $[\text{L}^3\text{ZnOH}_2]^{2+}$ oder $[\text{L}^3\text{ZnOH}]^+$ bilden würden, wie es uns mit Pyrazolylborat^[8] und Tris-(imidazolylmethyl)amin-Liganden^[19] schon gelungen ist. Unabhängig vom Verhältnis der eingesetzten Reaktanden fielen aber nur die Komplexe **13–16** an. Für **13** als Prototyp führten wir die Röntgenstrukturanalyse durch (s. u.), die die oktaedrische Koordination des Zink-Ions belegt. In allen vier Fällen weisen zusätzlich die charakteristischen IR-Banden in KBr auf das Vorliegen der unkoordinierten Anionen ClO_4^- ($\tilde{\nu} = 1116 \text{ cm}^{-1}$) und BF_4^- ($\tilde{\nu} = 1083 \text{ cm}^{-1}$) hin^[14,15]. Während so die hier beschriebenen Umsetzungen der Liganden **1** und **2** zwar die Verwirklichung der Koordinationszahlen 4, 5 und 6 für das Zink-Ion wahrscheinlich machen, sichern sie in keinem Fall die angestrebte tetraedrische Koordinationsform $[\text{L}^3\text{ZnX}]^+$.

Spektren

Die für die Metall-Kation – Anion-Verknüpfung relevanten spektroskopischen Daten wurden schon bei der Beschreibung der neuen Komplexe diskutiert. Zusätzlich ließ sich auch aus den spektroskopischen Charakteristika der Liganden **1** und **2** Information zur Struktur der Komplexe und ihrem Verhalten in Lösung ableiten. So ist bekannt^[20,21], daß die energiereichste der Pyridin-Ring-Deformationsschwingungen (ν_a : $\tilde{\nu} = 1572 \text{ cm}^{-1}$ bei **1**, 1567 cm^{-1} bei **2**; in KBr) bei Koordination des Pyridin-Rings an ein Metall-Ion eine Verschiebung um ca. 15 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen erfährt. Dies ist in allen Komplexen **3–16** ausnahms-

los der Fall ($\nu_a: \tilde{\nu} = 1580 - 1587 \text{ cm}^{-1}$), woraus sich ableiten läßt, daß immer alle drei Pyridin-Donoren der Liganden an Zink-Ionen koordiniert sind.

Analoge und weitergehende Information war aus den ^1H -NMR-Spektren derjenigen Komplexe abzuleiten, die sich in CD_3OD bzw. CD_3CN (sehr scharfe Signale) oder $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (sehr breite Signale) auflösen ließen. Im ersten Fall ließen sich die linienreichen 200-MHz-Spektren vollständig interpretieren, wodurch über die Größenordnung der Kopplungskonstanten die in Tab. 1 getroffene Zuordnung der Resonanzen gemäß Formel A möglich war. Diese Kopplungskonstanten waren in allen Komplexen auf $\pm 0.2 \text{ Hz}$ gleich.



Kopplungskonstanten [Hz]			
AB	5.4	AC	1.8
AD	0.9	BC	7.6
BD	1.6	CD	7.6
PA	5.3	PB	13.5
PC	15.4	PD	19.2

Mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren sind die 1:1-Komplexe eindeutig von den 2:1-Komplexen zu unterscheiden, und zwar anhand der Lage des H_A -Signals. Dieses ist im Vergleich zum H_A -Signal des freien Liganden in den 1:1-Komplexen um ca. 0.2 ppm tieffeldverschoben, während es in den 2:1-Komplexen um ca. 1 ppm hochfeldverschoben ist. Die Tieffeldverschiebung entspricht dem üblichen Effekt bei Koordination an Metall-Ionen, die Hochfeldverschiebung beruht vermutlich darauf, daß H_A in den 2:1-Komplexen vom Ringstromeffekt des gegenüberliegenden Pyridin-Rings beeinflusst wird. Ähnliche Beobachtungen wurden schon für Zink-Komplexe des Liganden $(2\text{-pyridyl})_3\text{COH}$ gemacht^[22].

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten (int. TMS, δ -Werte) der löslichen Komplexe

	Lösungs- mittel	δ_A	δ_B	δ_C	δ_D
<u>1</u>	CDCl_3	8.71	7.21	7.61	7.40
<u>2</u>	CD_3CN	8.62	7.26	7.63	7.35
<u>6</u>	CD_3OD	9.04	7.73	8.09	8.19
<u>7</u>	CD_3OD	9.01	7.77	8.11	8.27
<u>8</u>	CD_3OD	8.80	7.69	8.00	8.14
<u>9</u>	CD_3OD	8.86	7.70	8.04	8.16
<u>10</u>	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	8.80	7.64	7.91	7.97
<u>11</u>	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	8.77	7.47	7.47	7.83
<u>12</u>	CD_3OD	8.88	7.76	8.09	8.21
(<u>1</u>) $_2\text{Zn}^{2+}$	CD_3CN [a]	7.72	7.31	8.08	8.39
(<u>2</u>) $_2\text{Zn}^{2+}$	CD_3OD [b]	7.66	7.32	8.08	8.38

[a] Beobachtet in **13** und **15**. — [b] Beobachtet in Lösungen von **6–8**, **12**, **14** und **16**.

Eindeutig aus 2:1-Komplexen bestehen in Lösung die Verbindungen **13–16**, eindeutig aus 1:1-Komplexen nur **9**, **10** und **11**. Bei den Verbindungen **6–8** und **12** zeigen die

^1H -NMR-Spektren das Vorhandensein von 1:1- und 2:1-Komplexen im Mengenverhältnis von ca. 3:1 in Lösung an. Da diese Verbindungen nur als 1:1-Komplexe kristallisieren, muß in Lösung eine Äquilibrierung gemäß Gl. (1) angenommen werden, bei der das Solvens mit dem dreizähligen Liganden ($\text{L}^3 = \text{2}$, $\text{Solv} = \text{CD}_3\text{OD}$) um die Koordination an das Zink-Ion konkurriert und die eine Bevorzugung des 2:1-Komplexes erkennen läßt.

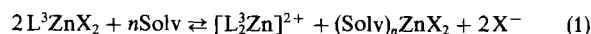


Abb. 1 verdeutlicht die Situation am Beispiel der Verbindung **12**. Mit Ausnahme der übereinanderliegenden H_C -Signale sind alle Signale des 2:1- und des 1:1-Komplexes separat zu erkennen. Wurde der Lösung von **12** ein weiteres Äquivalent des dreizähligen Liganden **2** zugesetzt, so vereinfachte sich das Spektrum zu dem des reinen 2:1-Komplexes.

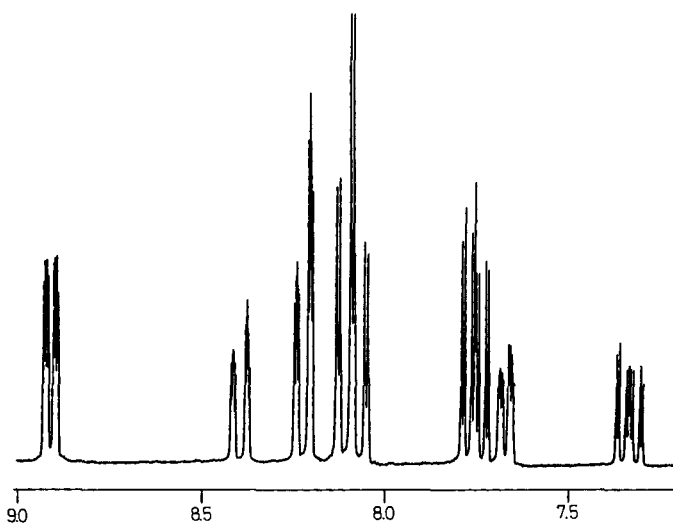


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von **12**

Für charakteristische Komplexe von **2** bestätigen die ^{13}C -NMR-Daten die ^1H -NMR-Ergebnisse (vgl. Tab. 2). Es treten geringfügige, aber charakteristische Signalverschiebungen bei der Koordination von **2** an das Zink-Ion auf, und die Referenzsubstanzen **10** (1:1) und **14** (2:1) erlauben die Identifizierung der zwei NMR-aktiven Spezies in Lösungen von **12**.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten (CD_3OD) ausgewählter Komplexe von **2**

	$\delta\text{C}_{\text{As}}$	δC_A	δC_B	δC_C	δC_D
<u>2</u>	166.2	151.3	130.6	124.8	138.1
<u>10</u>	160.0	151.0	132.5	125.5	138.5
<u>12</u>	160.7	151.9	134.9	127.6	141.2
	162.9	152.2	135.4	127.8	141.3
<u>14</u>	162.0	152.0	135.2	127.3	141.0

Röntgenstrukturanalysen

Für Röntgenbeugungsmessungen geeignete Kristalle wurden von **11** und **13** erhalten. Damit standen je ein 1:1- und ein 2:1-Komplex zur Röntgenstrukturanalyse zur Verfügung. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 und 3 zusammengefaßt.

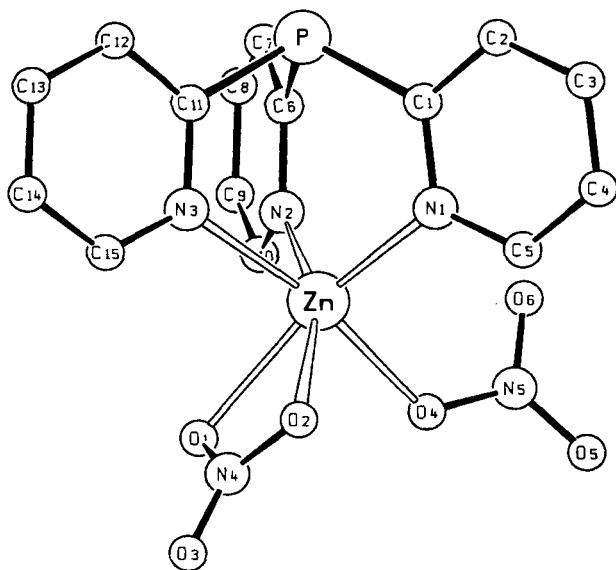


Abb. 2. Molekülstruktur von **11**; ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn–N1 205.0(3), Zn–N2 204.7(3), Zn–N3 225.3(3), Zn–O1 226.9(4), Zn–O2 220.1(3), Zn–O4 208.5(4), O1–N4 125.9(5), O2–N4 126.9(5), O3–N4 121.2(7), O4–N5 127.4(4), O5–N5 120.1(7), O6–N5 122.5(7)

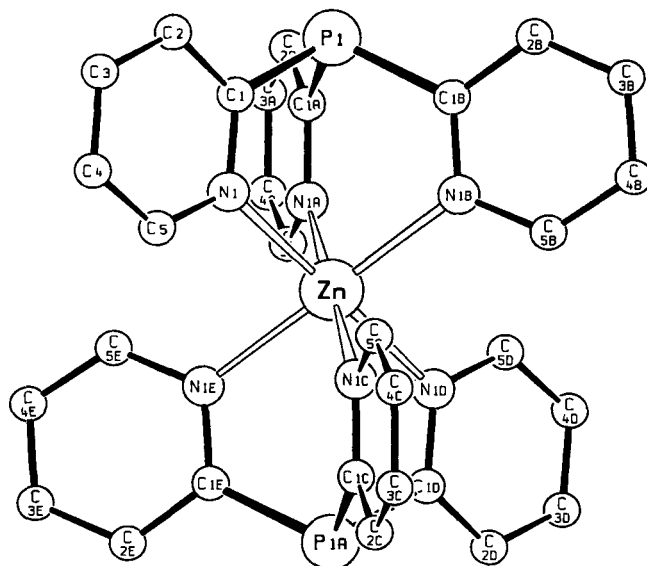


Abb. 3. Eines der zwei unabhängigen Komplex-Kationen in der Struktur von **13**; ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1–N1 217.8(4), Zn2–N2 215.2(4); Intraligand-Winkel [°]: N–Zn1–N 88.3(1), N–Zn2–N 88.7(1); Interligand-Winkel [°]: N–Zn1–N 91.7(1), N–Zn2–N 91.3(1)

Die für **11** gefundene Molekülstruktur war überraschend. Aufgrund der spektroskopischen Daten war ein vierfach koordinierter Komplex mit einem einzähligen Nitrat-Liganden und einem freien Nitrat-Ion oder ein fünffach coordi-

nierter Komplex mit zwei einzähligen Nitrat-Liganden erwartet worden. Das Vorkommen von sowohl einzähligen als auch zweizähligen Nitrat-Ion im selben Komplex ist ungewöhnlich^[18] aber nicht ohne Vorbild^[23]. Die zwei verschieden koordinierten Nitrat-Gruppen verzerren im Sinne eines *trans*-Effekts die Koordination des dreizähligen Liganden an das Zink-Ion. Der ungewöhnlich kurzen Zn–O4-Bindung steht eine ungewöhnlich lange Zn–N3-Bindung gegenüber. Für oktaedrische Zink-Komplexe sind dagegen die Bindungen Zn–O1 und Zn–O2 relativ lang und die Bindungen Zn–N1 und Zn–N2 relativ kurz^[24]. Weiterhin haben die Raumerfüllung des dreizähligen Liganden und die geringe Größe der Nitrat-Liganden starke Abweichungen von der Oktaedersymmetrie zur Folge, was sich am deutlichsten in den *trans*-Winkeln zeigt, die bis zu 23° (N1–Zn–O1) von 180° abweichen. Das Koordinationsverhalten der Nitrat-Liganden ist nicht ungewöhnlich^[18]. Sie bewahren recht genau ebene Form und ihre dreizählige Symmetrie. Die O–N-Bindung des einzähligen Nitrat-Ions ist am deutlichsten aufgeweitet, und die O–N-Bindungen der nichtkoordinierten Sauerstoff-Atome zeigen eine geringfügige Verkürzung. Alle Bindungsabstände im dreizähligen Liganden **1** sind normal. Die relativ großen Bindungswinkel am Phosphor-Atom (98–106°) zeigen aber an, daß das PC₃N₃Zn-Bicyclooctan-Gerüst infolge der Größe des Zink-Ions nicht ohne Spannung ist.

Im Unterschied zur Situation in **11** erreicht die Koordination des Zink-Ions im Komplex **13** die maximal mögliche Symmetrie: die Zink-Ionen beider unabhängigen Komplex-Kationen in der rhomboedrischen Elementarzelle sitzen auf dreizähligen Lagen und in Symmetriezentren. Die Zn–N-Abstände von durchschnittlich 216 pm liegen an der unteren Grenze des Bereichs für ZnL₃-Komplexe mit zwei dreizähligen Stickstoff-Liganden^[5,6,25]. Typischerweise sind die Intraligand-N–Zn–N-Winkel etwas kleiner und die Interligand-N–Zn–N-Winkel etwas größer als 90°. Das Ausmaß der Verzerrung der PC₃N₃Zn-Bicyclooctan-Gerüste deutet sich wieder in den C–P–C-Winkeln (100.3/101.4°) an. Abb. 3 läßt auch die Verzahnung der gegenüberliegenden Pyridin-Ringe erkennen, die der Interpretation der NMR-Daten der 2:1-Komplexe (s.o.) zugrundeliegt. Die Gegenüberstellung der Strukturen von **11** und **13** macht deutlich, welch große Symmetrieunterschiede das Zink-Ion in seiner Koordinationssphäre auch bei oktaedrischen Komplexen toleriert.

Diskussion

Obwohl bekannt ist, daß Zink-Komplexe sich durch geringe Stabilität und durch das Fehlen bevorzugter Koordinationsgeometrien auszeichnen, ist die Uneinheitlichkeit der Zink-Komplexchemie von **1** und **2** auffallend. Weder innerhalb der Verbindungsserien von **1** und **2** noch zwischen analogen Verbindungen gibt es viele Gemeinsamkeiten, und nur die 2:1-Komplexe **13**–**16** waren vorhersagbar. Die beobachteten Äquilibrierungsreaktionen erinnern zudem daran, daß Strukturen im Kristall hier nur bedingt Aussagekraft für die Verhältnisse in Lösung besitzen. Das Bemühen

um verlässliche Aussagen verlangt deshalb danach, zu den üblichen Methoden der Strukturermittlung auch die Methoden zur Stabilitäts- und Gleichgewichtsbestimmung hinzuzunehmen, womit wir begonnen haben^[26].

Sichere Aussagen zu den hier untersuchten Komplexen ergeben sich aus den beiden Röntgenstrukturanalysen und aus den NMR-Daten. Erstere belegen zweimal eine oktaedrische Hexakoordination des Zink-Ions. Letztere erlauben die Identifizierung von 1:1- und 2:1-Komplexen nebeneinander in Lösung, schließen also einen sehr raschen Austausch zwischen diesen beiden Spezies aus. Gleichzeitig bewiesen sie aber die Äquilibrierungen in Lösung, also die Neigung der 1:1-Komplexe, gemäß Gl. (1) in oktaedrische 2:1-Komplexe überzugehen.

Macht man die darin aufscheinende Begünstigung der Oktaedergeometrie zur Grundlage einer Strukturdiskussion, so lassen sich noch mehrere der erhaltenen Verbindungen als oktaedrische Komplexe ansehen. Dies läßt sich z. B. daraus ableiten, daß **6** und **7** als Solvate kristallisieren oder daß das Thiocyanat-Ion von **10** an zwei Zink-Ionen koordiniert sein kann. Selbst den Verbindungen **4** und **5** mit ihrer 2:3-Stöchiometrie läßt sich für alle drei Zink-Ionen eine Oktaedergeometrie zuordnen, wenn man annimmt, daß in ihnen die ZnHal_2^+ -Ionen als doppelt zweizählige Liganden zwei L^3ZnHal^+ -Ionen verbrücken. Sollte dies zutreffen, dann wäre tatsächlich für keine der hier erhaltenen Verbindungen die angestrebte L^3ZnX -Zusammensetzung erreicht.

Bis zur Gewinnung weiterer Strukturinformationen sind aber die Koordinationszahlen vier (für **4** und **5**) sowie fünf (für **6**–**8** und **10**) nicht ausgeschlossen. Kaum anders als tetraedrisch kann die Umgebung des Zink-Ions in den Verbindungen **3** und **9** sein, die zwei Äquivalente ZnX_2 pro Ligand **1** bzw. **2** enthalten. Während **9** sich auch durch seine Löslichkeit als monomolekular oder solvatisierbar ausweist, deutet die Unlöslichkeit von **3** auf das Vorliegen eines Koordinationspolymeren hin.

Die beiden Röntgenstrukturanalysen zeigen an, daß das von dem dreizähligen Liganden mit dem Zink-Ion aufge-spannte Bicyclooctan-Gerüst nicht sehr stark gespannt ist. Die Zugänglichkeit der angestrebten tetraedrischen L^3ZnX -Komplexe ist damit nicht ausgeschlossen. Zur Begünstigung der niedrigeren Koordinationszahl bietet es sich deshalb an, von **1** und **2** abgeleitete Liganden einzusetzen, die am Pyridin-Ring in 6-Stellung sperrige Substituenten besitzen, wie es für die Pyrazolyborat-Liganden schon erfolgreich praktiziert wurde^[7,8].

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

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben^[27]. Zu 200-MHz-NMR-Messungen diente ein Bruker-AC-200-FL-Gerät. Die nach Literaturvorschriften gewonnenen Liganden **1**^[12] und **2**^[13] wurden unter Luftausschluß gehandhabt. Die analytische Charakterisierung aller neuen Komplexe erfolgt in Tab. 3.

3: Zu einer Lösung von 190 mg (0.70 mmol) **1** in 15 ml Ether wurde unter Rühren eine Lösung von 190 mg (1.40 mmol) ZnCl_2 in 15 ml Ether getropft. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert und mit 20 ml Ether gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. verblieben 360 mg (95%) farbloses **3** vom Zers.-P. 320°C; **3** ist unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren und organischen Lösungsmitteln.

4: Zu einer Lösung von 265 mg (1.00 mmol) **1** in 20 ml Methanol wurde unter Rühren bei 50°C eine Lösung von 136 mg (1.00 mmol) ZnCl_2 in 10 ml Methanol getropft. Es wurde noch 1 h bei 50°C belassen. Bei Raumtemp. kristallisierten innerhalb von 7 d 357 mg (56%) farbloses **4**, das mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde; **4** zersetzt sich oberhalb von 300°C.

5: Wie **4** aus 265 mg (1.00 mmol) **1** und 225 mg (1.00 mmol) ZnBr_2 ; Ausb. 351 mg (43%) farbloses **5** vom Zers.-P. > 300°C.

6: Zu 20 ml einer methanolischen Lösung von 210 mg (0.68 mmol) **2** wurde eine Lösung von 92 mg (0.67 mmol) ZnCl_2 in 20 ml Methanol getropft. Die klare Lösung wurde 1/2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend i. Vak. auf 20 ml eingengt. Bei +4°C fiel nach 24 h ein cremefarbenes Pulver aus. Umkristallisation aus Methanol/Diethylether (5:1) lieferte 205 mg (64%) farbloses **6** vom Schmp. 255°C (Zers.).

7: Eine Lösung von 145 mg (0.64 mmol) ZnBr_2 in 10 ml Methanol wurde zu einer Lösung von 200 mg (0.64 mmol) **2** in 15 ml Methanol getropft. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, der mit einer

Tab. 3. Charakterisierung der neuen Komplexe

Nr.	Summenformel (Molmasse)		Analyse			
			C	H	N	Zn
3	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{P}_2\text{Zn}_2$ (537.8)	Ber.	33.50	2.25	7.81	24.32
		Gef.	32.94	2.29	7.53	24.00
4	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{N}_6\text{P}_2\text{Zn}_3$ (939.4)	Ber.	38.36	2.58	8.95	20.88
		Gef.	37.55	2.63	8.65	20.00
5	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Br}_6\text{N}_6\text{P}_2\text{Zn}_3$ (1206.1)	Ber.	29.88	2.01	6.97	16.26
		Gef.	29.33	2.16	6.59	16.50
6	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{AsCl}_2\text{N}_3\text{Zn} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (477.5)	Ber.	40.24	3.38	8.80	13.69
		Gef.	39.84	2.99	8.87	13.54
7	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{AsBr}_2\text{N}_3\text{Zn} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{OH}$ (550.4)	Ber.	33.82	2.56	7.64	11.88
		Gef.	33.93	2.54	7.60	11.79
8	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{AsI}_2\text{N}_3\text{Zn}$ (628.4)	Ber.	28.67	1.92	6.69	10.41
		Gef.	28.47	2.22	6.42	10.48
9	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{AsN}_3\text{O}_8\text{Zn}_2$ (676.2)	Ber.	40.86	3.58	6.22	19.34
		Gef.	40.21	3.52	6.29	19.34
10	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{AsN}_5\text{S}_2\text{Zn}$ (490.8)	Ber.	41.60	2.46	14.27	13.32
		Gef.	41.36	2.51	14.12	13.25
11	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6\text{PZn}$ (454.7)	Ber.	39.63	2.66	15.41	14.38
		Gef.	39.12	2.57	14.98	14.52
12	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{AsN}_5\text{O}_6\text{Zn}$ (498.6)	Ber.	36.13	2.43	14.05	---
		Gef.	35.87	2.40	13.96	---
13	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{Zn}$ (794.8)	Ber.	45.34	3.04	10.58	8.23
		Gef.	44.98	3.08	10.25	8.40
14	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{Zn}$ (882.7)	Ber.	40.82	2.74	9.52	7.41
		Gef.	40.53	2.69	9.41	7.35
15	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{P}_2\text{Zn}$ (769.5)	Ber.	46.82	3.14	10.92	8.50
		Gef.	46.24	2.99	10.22	8.46
16	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{As}_2\text{Br}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (893.5)	Ber.	40.33	3.16	9.41	7.32
		Gef.	40.40	2.77	9.33	7.28

G3-Fritte abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. Es wurden 260 mg (74%) analysenreines **7** vom Schmp. 234°C (Zers.) erhalten.

8: Eine Lösung von 210 mg (0.66 mmol) ZnI_2 in 30 ml Methanol wurde unter Rühren in eine Lösung von 207 mg (0.67 mmol) Ligand **2** in 20 ml Methanol getropft. Nach kurzem, gelinden Erwärmen wurde der weiße Niederschlag mittels einer G3-Fritte abfiltriert. Der Niederschlag wurde dann mit 20 ml Methanol und 30 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurden so 255 mg (61%) analysenreines weißes Pulver von **8** mit einem Schmp. von 245°C (Zers.) erhalten.

9: Unter Rühren wurden zu einer Lösung von 200 mg (0.65 mmol) **2** in 20 ml Methanol 142 mg (0.65 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ebenfalls in 20 ml Methanol gelöst, getropft. Die klare Lösung wurde 1/2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend i. Vak. auf 10 ml eingengt. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether kristallisierte das Produkt nach einigen Tagen bei -35°C aus. Es fielen 155 mg (18%) **9** in Form von farblosen Kristallen vom Schmp. 215°C an.

Umsetzung von 1 mit $\text{Zn}(\text{SCN})_2$: Lösungen von ca. 1 mmol des Liganden **1** und ca. 1 mmol bzw. 0.5 mmol $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ in jeweils 20 ml Methanol wurden vereinigt. NMR-spektroskopisch war die Bildung des Kations $(\text{I})_2\text{Zn}^{2+}$ zu erkennen. Es kristallisierte kein Produkt aus. Einengen zur Trockne oder Kühlen lieferten kein reines Produkt. Durch Zugabe von ca. 1 mmol NaClO_4 in 10 ml Methanol konnte **13** mit 20–40% Ausbeute zur Kristallisation gebracht werden.

10: Zu einer Lösung von 210 mg (0.68 mmol) **2**, gelöst in 20 ml Methanol, wurde unter Rühren eine methanolische Lösung von 125 mg (0.68 mmol) $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ getropft. Die klare Lösung wurde 1/2 h unter Rückfluß erhitzt und dann i. Vak. auf die Hälfte eingengt. Nach 48 h bei +4°C kristallisierte das Produkt aus. Nach

dem Trocknen i. Vak. verblieben 280 mg (84%) farbloses **10** vom Schmp. 292°C (Zers.).

11: Zu einer Lösung von 265 mg (1.00 mmol) **1** in 20 ml Methanol wurde bei 50°C eine Lösung von 261 mg (1.00 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Methanol getropft. Es wurde noch 1 h bei 50°C belassen. Innerhalb von 2 d kristallisierten 236 mg (52%) farbloses **11** vom Schmp. 223°C (Zers.), die mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden.

12: Zu einer Lösung von 200 mg (0.65 mmol) **2** in 20 ml Methanol wurden 195 mg (0.65 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 10 ml Methanol, unter Rühren hinzugefügt. Die klare Lösung wurde 1/2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend i. Vak. auf die Hälfte eingengt. Bei -35°C kristallisierte farbloses **12** aus. Umkristallisation aus Methanol/Diethylether (4:1) und Trocknen i. Vak. lieferten 215 mg (66%) **12** vom Schmp. 276°C (Zers.).

13: Zu einer Lösung von 210 mg (0.80 mmol) **1** in 10 ml Ethanol wurden 104 mg (0.40 mmol) $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Ethanol gegeben. Der geringfügige Niederschlag wurde durch Zugabe von 2 ml Wasser und Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Bei 5°C fielen innerhalb von 14 d 60 mg (18%) farbloses **13** vom Schmp. 295°C (Zers.) aus, die mit 1 ml Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden.

14: Zu einer Lösung von 210 mg (0.68 mmol) **2** in 20 ml Methanol wurden unter Rühren 253 mg (0.68 mmol) $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 25 ml Methanol, getropft. Die klare Lösung wurde nach 1/2stdg. Erhitzen unter Rückfluß i. Vak. auf ein Drittel eingengt. Innerhalb von 4 d bei +4°C kristallisierte das Produkt aus. Nach dem Trock-

Tab. 4. Kristallographische Details

	11	13
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6\text{P}_2\text{Zn}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{Zn}$
Molmasse	454.7	794.8
Krist. aus	Methanol	Ethanol/Wasser
Kristallgröße [mm]	0.40x0.30x0.25	0.50x0.30x0.30
Farbe	farblos	farblos
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{R}\bar{3}$
Z	2	6
a [pm]	894.4(2)	979.8(1)
b [pm]	907.3(2)	979.8(1)
c [pm]	1174.0(2)	5780.3(12)
α [Grad]	77.31(3)	90
β [Grad]	72.43(3)	90
γ [Grad]	66.48(3)	120
V [nm ³]	0.8848	4.8060
$d_{\text{ber.}}$ [gcm ⁻³]	1.71	1.65
μ [cm ⁻¹]	15.5	11.1
Meßmethode	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
2 θ -Bereich [°]	2–48	2–45
hkl-Bereich	$\pm h, \pm k, \pm l$	$\pm h, -k, \pm l$
Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$)	2769	1227
Variable	253	149
R-Wert (Einheitswichtg.)	0.039	0.046
Restel.-Dichten	+ 0.5	+ 1.0
[10 ⁻⁶ e/pm ³]	- 0.5	- 0.4

Tab. 5. Atomparameter von **11**

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U_{eq}
Zn(1)	0.3333	0.6667	0.1667	0.032(1)
P(1)	0.3333	0.6667	0.1069(1)	0.038(1)
N(1)	0.3816(4)	0.5172(4)	0.1443(1)	0.033(2)
C(1)	0.3763(5)	0.5240(5)	0.1212(1)	0.034(2)
C(2)	0.4015(6)	0.4252(5)	0.1071(1)	0.045(2)
C(3)	0.4335(6)	0.3154(6)	0.1170(1)	0.051(3)
C(4)	0.4388(5)	0.3078(5)	0.1405(1)	0.045(2)
C(5)	0.4134(5)	0.4104(5)	0.1535(1)	0.040(2)
Zn(2)	0.0000	0.0000	0.0000	0.035(1)
P(2)	0.0000	0.0000	0.0597(1)	0.064(1)
N(2)	0.0523(4)	0.1975(5)	0.0220(1)	0.044(2)
C(6)	0.0447(6)	0.1846(6)	0.0450(1)	0.050(3)
C(7)	0.0722(7)	0.3107(8)	0.0590(1)	0.071(3)
C(8)	0.1051(8)	0.4510(8)	0.0485(1)	0.081(4)
C(9)	0.1115(6)	0.4640(7)	0.0253(1)	0.064(3)
C(10)	0.0852(6)	0.3351(6)	0.0124(1)	0.049(2)
Cl(1)	0.0000	0.0000	0.1275(1)	0.049(1)
O(11)	0.0336(5)	0.1518(4)	0.1195(1)	0.077(2)
O(12)	0.0000	0.0000	0.1517(1)	0.097(3)
Cl(2)	0.6667	0.3333	0.0467(1)	0.073(1)
O(21)	0.6921(9)	0.2138(9)	0.0522(2)	0.244(7)
O(22)	0.6667	0.3333	0.0249(2)	0.268(11)

nen i. Vak. erhielt man 170 mg (14%) **14** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 254 °C (Zers.).

15: Zu einer Lösung von 265 mg (1.00 mmol) **1** in 20 ml Methanol wurde bei 50 °C eine Lösung von 347 mg (1.00 mmol) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Methanol getropft. Es wurde noch 1 h bei 50 °C belassen. Innerhalb von 2 d kristallisierten 569 mg (74%) farbloses **15** vom Schmp. 249 °C (Zers.), die mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden.

16: Unter Rühren wurden zu einer Lösung von 200 mg (0.65 mmol) **2** in 20 ml Methanol 225 mg (0.65 mmol) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, ebenfalls in 20 ml Methanol gelöst, getropft. Nach 1/2stg. Erhitzen unter Rückfluß engte man die Lösung i. Vak. auf die Hälfte ein. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether bildete sich ein weißer Niederschlag, der über eine G4-Fritte filtriert und mit wenig Methanol und Diethylether gewaschen wurde. Der Niederschlag wurde dann aus Methanol/Diethylether (2:1) umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Dabei fielen 60 mg (5%) **16** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 314 °C (Zers.) an.

Röntgenstrukturanalysen^[28]: Kristalle von **11** und **13** wurden aus den Reaktionsansätzen erhalten. Die Datensätze wurden mit Mo-

K_α -Strahlung auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer vermessen. Tab. 4 enthält kristallographische Details. Zu den Rechnungen diente das SHELX-Programmsystem^[29], die Abbildungen wurden mit SCHAKAL^[30] erstellt. Die Strukturen wurden ohne Absorptionskorrektur mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Alle H-Atome wurden mit fixem C–H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem, isotropem Temperaturfaktor mit einbezogen. Tab. 5 und 6 enthalten die Atomparameter.

Tab. 6. Atomparameter von **13**

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U _{eq}
Zn	0.3124(1)	0.2180(1)	0.2483(1)	0.040(1)
P	0.5121(1)	0.3690(1)	0.3578(1)	0.037(1)
N(1)	0.2325(3)	0.2808(3)	0.4186(3)	0.037(1)
C(1)	0.3197(4)	0.3419(4)	0.4558(3)	0.036(1)
C(2)	0.2627(5)	0.3925(4)	0.5673(3)	0.045(2)
C(3)	0.1154(5)	0.3823(4)	0.6430(3)	0.051(2)
C(4)	0.0291(5)	0.3191(4)	0.6049(3)	0.049(2)
C(5)	0.0903(4)	0.2690(4)	0.4936(3)	0.044(2)
N(2)	0.5664(3)	0.1310(3)	0.2322(3)	0.037(1)
C(6)	0.6348(4)	0.1941(4)	0.2855(3)	0.036(1)
C(7)	0.8053(4)	0.1352(4)	0.2796(3)	0.047(2)
C(8)	0.9081(5)	0.0146(5)	0.2178(4)	0.055(2)
C(9)	0.8389(5)	-0.0487(4)	0.1625(4)	0.053(2)
C(10)	0.6675(5)	0.0110(4)	0.1737(3)	0.044(2)
N(3)	0.3381(3)	0.4450(3)	0.1789(3)	0.037(1)
C(11)	0.4235(4)	0.4904(4)	0.2314(3)	0.035(1)
C(12)	0.4450(5)	0.6280(4)	0.1949(3)	0.043(2)
C(13)	0.3753(5)	0.7250(4)	0.1039(3)	0.049(2)
C(14)	0.2873(5)	0.6792(4)	0.0508(3)	0.046(2)
C(15)	0.2730(4)	0.5391(4)	0.0899(3)	0.040(2)
N(4)	0.1330(5)	0.2706(4)	0.0926(3)	0.059(2)
O(1)	0.2892(4)	0.1997(4)	0.0654(3)	0.069(2)
O(2)	0.0712(4)	0.3168(3)	0.1958(3)	0.061(2)
O(3)	0.0448(5)	0.2971(4)	0.0239(3)	0.096(2)
N(5)	0.2940(4)	-0.0779(4)	0.3791(3)	0.053(2)
O(4)	0.2567(4)	0.0208(3)	0.2906(3)	0.065(2)
O(5)	0.2266(6)	-0.1695(5)	0.4168(3)	0.101(3)
O(6)	0.4007(5)	-0.0772(5)	0.4241(4)	0.097(2)

- [1] *Metal Ions in Biological Systems* (Hrsg.: H. Sigel), Bd. 15 (*Zinc and its Role in Biology and Nutrition*), Marcel Dekker, New York, 1983.
- [2] *Zinc Enzymes* (Hrsg.: T. Spiro), Wiley, New York, 1983.
- [3] M. F. Dunn, *Struct. Bonding (Berlin)* **1975**, 23, S. 61–122.
- [4] R. S. Brown, J. Huguet, N. J. Curtis, in Lit.^[1], S. 55–99.
- [5] W. Brandt, J. Wirbser, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, 46, 440–448.
- [6] U. Brand, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [7] R. Alsasser, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 939–941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 898–899.
- [8] A. Looney, G. Parkin, R. Alsasser, M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 57–58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 92–93.
- [9] J. Wirbser, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, im Druck.
- [10] R. S. Brown, N. J. Curtis, J. Huguet, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6953–6959.
- [11] H. Slebocka-Tilk, J. L. Coco, Z. Frakman, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2421–2431.
- [12] K. Kurtev, D. Ribola, R. A. Jones, G. Wilkinson, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 55–59.
- [13] E. Plazek, R. Tyka, *Zesz. Nauk. Polytech. Wroclaw. Chem.* **1957**, 4, 79–88 (*Chem. Abstr.* **1958**, 52, 20156c).
- [14] J. T. R. Dansmuir, A. P. Lane, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 404–408.
- [15] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed., Wiley, New York, **1978**, S. 232.
- [16] P. C. Jain, E. C. Lingafelter, P. Paoletti, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 519–520.
- [17] G. D. Andretti, P. C. Jain, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4112–4115.
- [18] B. J. Hathaway in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1988**, Bd. 2, S. 413–434.
- [19] R. Gregorzik, U. Hartmann, H. Vahrenkamp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] M. M. da Mota, J. Rodgers, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2036–2044.
- [21] G. Anderegg, E. Hubmann, F. Wenk, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 123–140.
- [22] R. S. Brown, J. Huguet, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 889–901.
- [23] F. W. B. Einstein, D. W. Johnson, D. Sutton, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 3332–3339. W. G. Haanstra, W. L. Driessen, M. van Roon, A. L. E. Stoffels, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 481–486.
- [24] R. H. Prince in Lit.^[18], Bd. 5, S. 925–1045.
- [25] P. Chaudhuri, C. Stockheim, K. Wiegardt, R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1451 bis 1457.
- [26] P. Gockel, A. D. Zuberbühler, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [27] W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1515–1521.
- [28] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320409 (für **11**) und CSD-320410 (für **13**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [29] G. M. Sheldrick, *SHELX*, Universität Göttingen, **1988**.
- [30] E. Keller, *SCHAKAL*, Universität Freiburg, **1988**.