

# Supramolekulare chloridverbrückte Metall(II)chlorid-Diazin-Komplexe: Kristallstrukturen von [Cd(pyrazin)Cl<sub>2</sub>], [Zn(pyrazin)Cl<sub>2</sub>] und [Zn(pyrimidin)Cl<sub>2</sub>]

Supramolecular Chloride Bridged Metal(II) Dichloride Diazine Complexes:  
Crystal Structures of [Cd(pyrazine)Cl<sub>2</sub>], [Zn(pyrazine)Cl<sub>2</sub>], and [Zn(pyrimidine)Cl<sub>2</sub>]

Joachim Pickardt\*, Benedikt Staub

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Z. Naturforsch. **51 b**, 947–951 (1996); eingegangen am 17. Januar 1996

Metal Chloride Diazine Adducts, Supramolecular Crystal Structure

Single crystals of [Cd(pyrazine)Cl<sub>2</sub>], [Zn(pyrazine)Cl<sub>2</sub>] and [Zn(pyrimidine)Cl<sub>2</sub>] were obtained by a diffusion technique from aqueous solutions of the metal dichlorides and solutions of the respective diazine.

The structures consist of "supramolecular" networks of -M-Cl-M- and -M-diazine-M- chains.

## Einleitung

Der Aufbau mehrdimensionaler Strukturen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und im Falle dreidimensionaler Gerüste im Hinblick auf mögliche Anwendungen als Molekularsiebe und Katalysatoren von aktuellem Interesse [1,2]. Bisher wurden dazu u.a. Cd(CN)<sub>2</sub> sowie Zn(CN)<sub>2</sub> als Gerüstbildner verwendet [3].

Auf der Suche nach geeigneten verbrückenden Liganden zum Aufbau mehrdimensionaler Strukturen haben wir uns schon seit längerer Zeit mit Metallkomplexen tertiärer, polycyclischer Amine wie z.B. Hexamethylenetetramin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan beschäftigt. So konnten von uns z.B. Kristalle der Verbindungen ZnX<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> mit X=Cl, Br [4] und X=I [5] sowie 3CdI<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> [6] dargestellt werden, die Ketten- oder Raumnetzstrukturen aufweisen.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde die Fähigkeit von Diazinen, als zweizählige, verbrückende Liganden zu fungieren, zum Aufbau neuer zweidimensionaler Strukturen benutzt. Komplexe der Verbindungen [Cd(pyrazin)Cl<sub>2</sub>], [Zn(pyrazin)Cl<sub>2</sub>] und [Zn(pyrimidin)Cl<sub>2</sub>] wurden erhalten und ihre Kristallstrukturen ermittelt.

## Experimentelles

Kristalle der Verbindungen [Cd(pyrazin)Cl<sub>2</sub>] (**1**), [Zn(pyrazin)Cl<sub>2</sub>] (**2**) und [Zn(pyrimidin)Cl<sub>2</sub>] (**3**) wurden

mit Hilfe der Diffusionsmethode erhalten. Eine Charakterisierung erfolgte über IR-Spektroskopie und CHN-Analyse. Bei **2** zusätzlich über die Bestimmung des Cl-Anteils nach der Schöniger-Methode [7].

Zur Herstellung von **1** wurde eine wäßrige Cadmium(II)chlorid-Lösung mit einer Pyrazin-Lösung in Toluol (beide *c* = 0,5 mol/l) überschichtet. Nach einigen Tagen hatten sich farblose Plättchen der Verbindung [Cd(pyrazin)Cl<sub>2</sub>] gebildet.

CdC<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (263,39 g/mol)

Ber. C 18,24% H 1,52% N 10,63%,

Gef. C 18,33% H 1,69% N 10,56%.

Kristalle von **2** wurden durch Überschichtung einer wäßrigen Zink(II)chlorid-Lösung mit wäßriger Pyrazin-Lösung (beide *c* = 1 mol/l) erhalten. Nach wenigen Stunden entstanden rechteckige, farblose Plättchen von [Zn(pyrazin)Cl<sub>2</sub>].

ZnC<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (216,36 g/mol)

Ber. C 22,21% H 1,86% N 12,95% Cl 32,76%,

Gef. C 22,00% H 1,73% N 12,68% Cl 32,24%.

Zur Darstellung der Kristalle von **3** wurde eine wäßrige Zink(II)chlorid-Lösung (*c* = 0,3 mol/l) mit einer ethanolschen Pyrimidin-Lösung (*c* = 0,27 mol/l) überschichtet. Die nach einer Woche erhaltenen gelblich schimmernden, durchsichtigen Kristalle konnten als [Zn(pyrimidin)Cl<sub>2</sub>] charakterisiert werden.

ZnC<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (216,36 g/mol)

Ber. C 22,21% H 1,86% N 12,95%,

Gef. C 22,34% H 2,07% N 12,70%.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Aufnahme der Datensätze von **1** - **3** erfolgte mit einem Vier-

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. J. Pickardt.

|   | 1  | 2  | 3  |
|---|--|--|--|
| Formel  | CdCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | ZnCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | ZnCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> |
| M <sub>r</sub> [g/mol]                                      | 263,39   | 216,36   | 216,36   |
| Kristallsystem  | monoklin   | orthorhombisch   | orthorhombisch   |
| Raumgruppe  | P2 <sub>1</sub> /m (Nr.11)                                     | Cmmm (Nr.65)   | Pmcm (Nr.51)   |
| a [pm]  | 1196,2(5)  | 712,7(1)   | 357,6(1)   |
| b [pm]  | 757,1(2)   | 1205,7(3)  | 706,6(4)   |
| c [pm]  | 357,5(1)   | 356,4(1)   | 1216,9(1)  |
| β [°]   | 92,77(3)   | 90   | 90   |
| V [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]                        | 339,7(2)   | 306,3(1)   | 307,5(3)   |
| Z   | 2  | 2  | 2  |
| D <sub>ber</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]                      | 2,575  | 2,346  | 2,337  |
| D <sub>gem</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]                      |  | 2,137  |  |
| Kristallgröße [mm]  | 0,2×0,2×0,05   | 0,3×0,2×0,2  | 0,6×0,15×0,1   |
| F(000) [e]  | 248  | 212  | 212  |
| Meßbereich  |  | 0 ≤ 2θ ≤ 50°   |  |
| Abtastmodus   |  | ω-Scan   |  |
| Reflexe (gem./unabh.)                                       | 439/400  | 224  | 403  |
| R <sub>int</sub>  | 0,0115   |  |  |
| Reflexe (beob.)<br>mit F <sub>o</sub> ≥ 4σ(F <sub>o</sub> ) | 349  | 219  | 396  |
| Lin. Absorptions-Koeff. [cm <sup>-1</sup> ]                 | 39,00  | 47,7   | 47,5   |
| Verfeinerung  | Alle Nichtwasserstoffatome anisotrop                           |  |  |
| Parameterzahl   | 46   | 19   | 31   |
| Gütefaktoren  |  |  |  |
| R   | 0,022  | 0,023  | 0,034  |
| wR2   | 0,067  | 0,050  | 0,078  |
| Restelektronendichte<br>(max./min) [e·Å <sup>-3</sup> ]     | 0,62/-0,44   | 0,50/-0,38   | 0,43/-0,50   |

Tab. I. Kristallstrukturdaten.

kreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> unter Verwendung von Mo-K<sub>α</sub>-Stahlung (Graphit-Monochromator) bei Raumtemperatur. Die Intensitäten wurden bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert, bei **1** und **2** wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS [8]) durchgeführt. Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (SHELXL-93 [9]), die Positionen der Wasserstoffatome des entsprechenden Diazins bei allen drei Strukturen unter Annahme einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung am Kohlenstoff berechnet und mit festen Temperaturfaktoren (u<sub>iso</sub> = 0,08·10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>) dem Strukturmodell hinzugefügt. Die wichtigsten Kristallstrukturdaten für die drei Verbindungen sind in Tab. I zusammengestellt\*.

**1** kristallisiert monoklin. Als mögliche Raumgruppen kamen P2<sub>1</sub> oder P2<sub>1</sub>/m in Frage. Die Struktur wurde in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/m mit direkten Methoden (SHELXS-86 [10]) gelöst. Die Atom-

koordinaten sind in Tab. II, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tab. III zusammengestellt.

Verbindung **2** kristallisiert orthorhombisch; die möglichen Raumgruppen sind C222, Cmm2 und Cmmm. Die Lösung der Struktur erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Cmmm mit Hilfe des Programmes SIR92 [11]. Die Atomkoordinaten sind in Tab. IV, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tab. V aufgeführt.

**3** kristallisiert orthorhombisch. Von den möglichen Raumgruppen Pmc2<sub>1</sub>, P2cm und Pmcm wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe Pmcm (Nichtstandardaufstellung der Raumgruppe Pmma (Nr. 51 der Internationalen Tabellen)) zur Strukturbeschreibung gewählt und durch die erfolgreiche Strukturlösung bestätigt. Die Struktur wurde mit Hilfe des Programms SIR92 [11] gelöst. Die Atomkoordinaten sind in Tab. VI, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tab. VII dargestellt.

## Ergebnisse

In den Elementarzellen der drei Strukturen besetzen die Zentralatome sowie die Chloratome spezielle Lagen. In **1** sind dies das Cadmiumatom und

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405096 für **1**, CSD-405095 für **2** bzw. CSD-405094 für **3** angefordert werden.

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $\cdot 10^2 \text{ pm}^2$ ) für  $[\text{Cd}(\text{pyrazin})\text{Cl}_2]$  (**1**).

| Atom | <i>x</i>  | <i>y</i>  | <i>z</i>   | $U(\text{eq})$ |
|------|-----------|-----------|------------|----------------|
| Cd   | 0,7496(1) | 0,75      | 0,5014(3)  | 1,7(1)         |
| Cl1  | 0,5974(2) | 0,75      | -0,0230(9) | 2,2(1)         |
| Cl2  | 0,9026(2) | 0,75      | 0,0211(8)  | 1,9(1)         |
| N1   | 0,7493(5) | 0,4340(5) | 0,5020(20) | 1,8(1)         |
| C1   | 0,8398(6) | 0,3397(9) | 0,4170(21) | 2,1(2)         |
| C2   | 0,6585(6) | 0,3430(9) | 0,5776(25) | 2,9(2)         |

Tab. III. Wichtige Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in  $[\text{Cd}(\text{pyrazin})\text{Cl}_2]$  (**1**).

|                                       |           |   |          |
|---------------------------------------|-----------|---|----------|
| Cd-N1                                 | 239,3(4)  | Cl2 <sup>ii</sup> -Cd-Cl1 <sup>ii</sup> | 88,6(1)  |
| Cd-N1 <sup>i</sup>                    | 239,3(4)  | N1-Cd-Cl1                               | 90       |
| Cd-Cl2 <sup>ii</sup>                  | 261,0(3)  | N1 <sup>i</sup> -Cd-Cl1                 | 90       |
| Cd-Cl1 <sup>ii</sup>                  | 261,2(3)  | Cl2 <sup>ii</sup> -Cd-Cl1               | 179,6(1) |
| Cd-Cl1                                | 261,7(3)  | Cl1 <sup>iii</sup> -Cd-Cl1              | 91,8(1)  |
| Cd-Cl2                                | 263,1(3)  | N1-Cd-Cl2                               | 90,1(2)  |
| Cl1-Cd <sup>iii</sup>                 | 261,2(3)  | N1 <sup>i</sup> -Cd-Cl2                 | 90,1(2)  |
| Cl2-Cd <sup>iii</sup>                 | 261,0(3)  | Cl2 <sup>ii</sup> -Cd-Cl2               | 91,5(1)  |
| N1-C2                                 | 132,9(9)  | Cl1 <sup>iii</sup> -Cd-Cl2              | 179,9(1) |
| N1-C1                                 | 134,7(9)  | Cl1-Cd-Cl2                              | 88,1(1)  |
| C1-C1 <sup>iv</sup>                   | 135,9(14) | Cd <sup>iii</sup> -Cl1-Cd               | 91,9(1)  |
| C2-C2 <sup>iv</sup>                   | 140,8(13) | Cd <sup>iii</sup> -Cl2-Cd               | 91,5(1)  |
| N1-Cd-N1 <sup>i</sup>                 | 179,8(3)  | C2-N1-C1                                | 116,8(4) |
| N1-Cd-Cl2 <sup>ii</sup>               | 90        | C2-N1-Cd                                | 121,3(5) |
| N1 <sup>i</sup> -Cd-Cl2 <sup>ii</sup> | 90        | C1-N1-Cd                                | 121,9(5) |
| N1-Cd-Cl1 <sup>ii</sup>               | 89,9(2)   | N1-C1-C1 <sup>iv</sup>                  | 122,0(4) |
| N1 <sup>i</sup> -Cd-Cl1 <sup>ii</sup> | 89,9(2)   | N1-C2-C2 <sup>iv</sup>                  | 121,2(4) |

Symmetrieoperationen: <sup>i</sup> =  $x, -y+3/2, z$ ; <sup>ii</sup> =  $x, y, z+1$ ;  
<sup>iii</sup> =  $x, y, z-1$ ; <sup>iv</sup> =  $x, -y+1/2, z$ .

zwei kristallographisch unterschiedliche Arten von Chloratomen auf Spiegelebenen senkrecht zur *b*-Achse mit Koordinaten ( $x, 3/4, z$ ). Alle weiteren Atome besetzen allgemeine Lagen.

In **2** besetzt das Zinkatom die Inversionszentren an den Ecken der Elementarzelle (0,0,0) bzw in der Mitte der *a-b*-Ebene (1/2,1/2,0), das Chloratom die Lage (0,y,1/2) im Schnittpunkt zweier Spiegelebenen mit einer 2-zähligen Drehachse in *b*-Richtung, das Stickstoffatom die Lage ( $x, 0, 0$ ) (Schnittpunkt einer zweizähligen Drehachse in *a*-Richtung mit zwei Spiegelebenen) und das Kohlenstoffatom eine spezielle Lage ( $x, y, 0$ ) auf einer Spiegelebene. Spezielle Lagen in **3** besetzen das Zinkatom (0,0,1/2) (Schnittpunkt einer zweizähligen Drehachse in *a*-Richtung mit einer  $m_x$ -Spiegelebene), das Chlor-, Stickstoff- und ein Kohlenstoffatom (0,x,y) bzw. (1/2,y,z) ( $m_x$ -Spiegelebene) sowie zwei weitere, kristallographisch unterschiedliche Arten von Kohlenstoffatomen mit Lagen (0,y,3/4).

Tab. IV. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $\cdot 10^2 \text{ pm}^2$ ) für  $[\text{Zn}(\text{pyrazin})\text{Cl}_2]$  (**2**).

| Atom | <i>x</i>  | <i>y</i>   | <i>z</i> | $U(\text{eq})$ |
|------|-----------|------------|----------|----------------|
| Zn   | 0         | 0          | 0        | 2,0(1)         |
| Cl1  | 0         | -0,1426(1) | 0,5      | 2,1(1)         |
| N1   | 0,3060(5) | 0          | 0        | 2,0(1)         |
| C1   | 0,4034(5) | 0,0939(3)  | 0        | 2,8(1)         |

Tab. V. Wichtige Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in  $[\text{Zn}(\text{pyrazin})\text{Cl}_2]$  (**2**).

|                                       |          |  |          |
|---------------------------------------|----------|--|----------|
| Zn-N1 <sup>i</sup>                    | 218,1(4) | Cl1-Zn-Cl1 <sup>ii</sup>                 | 92,0(1)  |
| Zn-N1                                 | 218,1(4) | N1 <sup>i</sup> -Zn-Cl1 <sup>i</sup>     | 90       |
| Zn-Cl1                                | 247,7(1) | N1-Zn-Cl1 <sup>i</sup>                   | 90       |
| Zn-Cl1 <sup>ii</sup>                  | 247,7(1) | Cl1 <sup>ii</sup> -Zn-Cl1 <sup>i</sup>   | 180      |
| Zn-Cl1 <sup>i</sup>                   | 247,7(1) | Cl1 <sup>ii</sup> -Zn-Cl1 <sup>i</sup>   | 88,0(1)  |
| Zn-Cl1 <sup>iii</sup>                 | 247,7(1) | N1 <sup>i</sup> -Zn-Cl1 <sup>iii</sup>   | 90       |
| Cl1-Zn <sup>iv</sup>                  | 247,7(1) | N1-Zn-Cl1 <sup>iii</sup>                 | 90       |
| N1-C1 <sup>v</sup>                    | 132,8(4) | Cl1-Zn-Cl1 <sup>iii</sup>                | 88,0(1)  |
| N1-C1                                 | 132,8(4) | Cl1 <sup>ii</sup> -Zn-Cl1 <sup>iii</sup> | 180      |
| C1-C1 <sup>vi</sup>                   | 137,7(7) | Cl1 <sup>i</sup> -Zn-Cl1 <sup>iii</sup>  | 92,0(1)  |
| N1 <sup>i</sup> -Zn-N1                | 180      | Zn-Cl1-Zn <sup>iv</sup>                  | 92,0(1)  |
| N1 <sup>i</sup> -Zn-Cl1               | 90       | C1 <sup>v</sup> -N1-C1                   | 116,9(4) |
| N1-Zn-Cl1                             | 90       | C1 <sup>v</sup> -N1-Zn                   | 121,5(2) |
| N1 <sup>i</sup> -Zn-Cl1 <sup>ii</sup> | 90       | C1-N1-Zn                                 | 121,5(2) |
| N1-Zn-Cl1 <sup>ii</sup>               | 90       | N1-C1-C1 <sup>vi</sup>                   | 121,5(2) |

Symmetrieoperationen: <sup>i</sup> =  $-x, -y, -z+2$ ; <sup>ii</sup> =  $x, y, z+1$ ;  
<sup>iii</sup> =  $-x, -y, -z+1$ ; <sup>iv</sup> =  $x, y, z-1$ ; <sup>v</sup> =  $x, -y, -z+2$ ; <sup>vi</sup> =  $-x+1, y, z$ .

Die Struktur von **1** ist in Abb. 1 dargestellt. Im Kristall von **1** verlaufen -Cd-pyrazin-Cd-Ketten parallel zur *b*-Achse und Ketten -Cd-Cl<sub>2</sub>-Cd- parallel zur *c*-Achse. Beide Ketten sind über gemeinsame Cd-Atome vernetzt und bilden Schichten in der *b-c*-Ebene aus. Die Schichtenfolge in *a*-Richtung ist ABAB, wobei sich parallele Schichten so anordnen, daß ein Cadmiumatom der A-Schicht einen Pyrazinring der B-Schicht als direkten Nachbarn hat, Chlor-Atome der A-Schicht jedoch keinen direkten Nachbarn in der B-Schicht aufweisen, die B-Schicht ist also in *b*-Richtung um 1/2 verschoben. Auffällig ist, daß die Ebene des Pyrazin-Ringes nicht senkrecht zur -Cd-Cl<sub>2</sub>-Cd- Kette steht wie in der Struktur der Zinkverbindung **2**, sondern um ca. 20° geneigt ist, was möglicherweise auf sterische Effekte, bedingt durch die Größe des benachbarten Cadmiumatoms, zurückzuführen ist.

Das Cadmiumatom ist oktaedrisch koordiniert von vier Chloratomen sowie zwei Stickstoffatomen der Pyrazin-Ringe. Die Bindungen Cd-Cl liegen mit Längen von 261,2 und 263,1 pm bei Werten,

Tab. VI. Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  ( $\cdot 10^2 \text{ pm}^2$ ) für  $[\text{Zn}(\text{pyrimidin})\text{Cl}_2]$  (**3**).

| Atom | x   | y          | z         | $U_{eq}$ |
|------|-----|------------|-----------|----------|
| Zn   | 0   | 0          | 0,5       | 2,4(1)   |
| Cl1  | 0,5 | -0,2099(2) | 0,5728(1) | 2,4(1)   |
| N1   | 0   | 0,1580(6)  | 0,6526(3) | 2,2(1)   |
| C1   | 0   | 0,0705(11) | 0,75      | 2,1(1)   |
| C2   | 0   | 0,3479(8)  | 0,6544(4) | 2,8(1)   |
| C3   | 0   | 0,4468(11) | 0,75      | 3,3(2)   |

Tab. VII. Wichtige Bindungsabstände [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] in  $[\text{Zn}(\text{pyrimidin})\text{Cl}_2]$  (**3**).

|                                      |          |  |          |
|--------------------------------------|----------|--|----------|
| Zn-N1                                | 216,7(4) | Cl1-Zn-Cl1 <sup>i</sup>                  | 180      |
| Zn-N1 <sup>i</sup>                   | 216,7(4) | N1-Zn-Cl1 <sup>ii</sup>                  | 90,1(1)  |
| Zn-Cl1                               | 248,7(1) | N1 <sup>i</sup> -Zn-Cl1 <sup>ii</sup>    | 89,9(1)  |
| Zn-Cl1 <sup>i</sup>                  | 248,7(1) | Cl1-Zn-Cl1 <sup>ii</sup>                 | 92,0(1)  |
| Zn-Cl1 <sup>ii</sup>                 | 248,7(1) | Cl1 <sup>i</sup> -Zn-Cl1 <sup>ii</sup>   | 88,0(1)  |
| Zn-Cl1 <sup>iii</sup>                | 248,7(1) | N1-Zn-Cl1 <sup>iii</sup>                 | 89,9(1)  |
| Cl1-Zn <sup>iv</sup>                 | 248,7(1) | N1 <sup>i</sup> -Zn-Cl1 <sup>iii</sup>   | 90,1(1)  |
| N1-C1                                | 133,7(5) | Cl1-Zn-Cl1 <sup>iii</sup>                | 88,0(1)  |
| N1-C2                                | 134,2(7) | Cl1 <sup>i</sup> -Zn-Cl1 <sup>iii</sup>  | 92,0(1)  |
| C1-N1 <sup>v</sup>                   | 133,7(5) | Cl1 <sup>ii</sup> -Zn-Cl1 <sup>iii</sup> | 180      |
| C2-C3                                | 135,7(7) | Zn-Cl1-Zn <sup>iv</sup>                  | 92,0(1)  |
| C3-C2 <sup>v</sup>                   | 135,7(7) | C1-N1-C2                                 | 116,6(5) |
| N1-Zn-N1 <sup>i</sup>                | 180      | C1-N1-Zn                                 | 121,4(4) |
| N1-Zn-Cl1                            | 90,1(1)  | C2-N1-Zn                                 | 121,9(4) |
| N1 <sup>i</sup> -Zn-Cl1              | 89,9(1)  | N1 <sup>v</sup> -C1-N1                   | 124,9(7) |
| N1-Zn-Cl1 <sup>i</sup>               | 89,9(1)  | N1-C2-C3                                 | 121,9(5) |
| N1 <sup>i</sup> -Zn-Cl1 <sup>i</sup> | 90,1(1)  | C2 <sup>v</sup> -C3-C2                   | 118,0(7) |

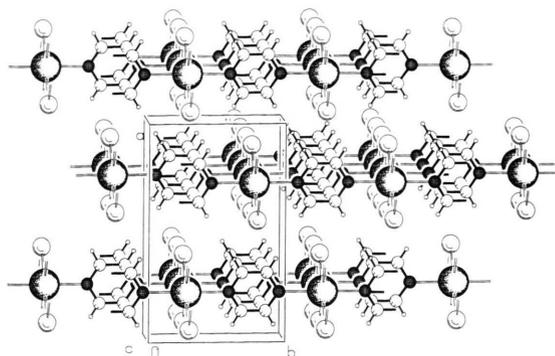
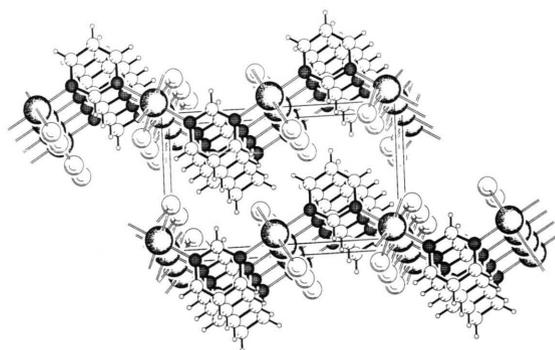
Symmetrieoperationen: <sup>i</sup> =  $-x+2, -y, -z+1$ ; <sup>ii</sup> =  $x+1, y, z$ ;  
<sup>iii</sup> =  $-x+1, -y, -z+1$ ; <sup>iv</sup> =  $x-1, y, z$ ; <sup>v</sup> =  $x, y, -z+3/2$ .

die etwas größer sind als der von Zannetti in der Verbindung  $[\text{Cd}(\text{pyridin})_2\text{Cl}_2]$  [12] für eine Cd-Cl-Bindung gefundene Abstand von 235 pm.

Die Bindung Cd-N1 hat mit 238,8(5) pm einen Wert, der mit dem von 234 pm für eine vergleichbare Bindung in  $[\{\text{Cd}(\text{pyridin})_2\}\text{Cd}(\text{CN})_4]$  von Iwamoto und Yuge [13] gefundenen übereinstimmt.

Die Bindungslängen und -winkel des Pyrazin-Liganden zeigen keine signifikanten Abweichungen von den Erwartungswerten (vgl. Tab. III).

In **2** verlaufen -Zn-pyrazin-Zn- Ketten parallel zur *a*-Achse, -Zn-Cl<sub>2</sub>-Zn- Ketten parallel zur *c*-Achse. Über gemeinsame Zinkatome sind beide Ketten zu Schichten, die parallel zur *a*-*c*-Ebene liegen, verbunden; die Schichtfolge lautet ABAB, wobei die B-Schicht in *a*-Richtung um 1/2 zur A-Schicht verschoben ist. Im Gegensatz zu **1** liegt die Ebene des Pyrazin-Sechsrings senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der -Zn-Cl<sub>2</sub>-Zn- Kette.

Abb. 1. PLUTON-Darstellung [14] eines Ausschnitts aus der Schichtstruktur von  $[\text{Cd}(\text{pyrazin})\text{Cl}_2]$  (**1**) (Schichtenfolge AB). Die großen Kugeln stellen die Metall-, die mittleren die Chlor- und die schraffierten Kugeln die Stickstoffatome dar.Abb. 2. Ausschnitt aus der Schichtstruktur von  $[\text{Zn}(\text{pyrimidin})\text{Cl}_2]$  (**3**), Schichtenfolge AA, gewellte Schichten.

Das Zinkatom ist, wie das Cadmiumatom in **1**, von vier Chloratomen und zwei Stickstoffatomen des Pyrazin-Ringes oktaedrisch umgeben.

Der Bindungsabstand zwischen dem Zink- und dem Pyrazinstickstoffatom liegt mit 218,1(4) pm im gleichen Bereich wie der zwischen dem Zink- und dem Pyridinstickstoffatom in der Verbindung  $[\{\text{Zn}(\text{pyridin})_2\}\text{Zn}(\text{CN})_4]$  [1], der mit 215,7 pm angegeben ist. Die Bindung Zn-Cl ist mit 247,7(1) pm kürzer als die in  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  [4], wo der vergleichbare Bindungsabstand mit 221,2(4) pm angegeben wird. (Dies könnte durch die stärkere Basizität des Pyrazins gegenüber Hexamethylentetramin bedingt sein). Die Bindungslängen und -winkel im Pyrazin entsprechen den Erwartungswerten (vgl. Tab. V).

Die Struktur von **3** ist in Abb. 2 dargestellt. Sie weist -Zn-pyrimidin-Zn-Ketten parallel zur *c*-Achse

sowie  $\text{-Zn-Cl}_2\text{-Zn-}$  Ketten parallel zur *a*-Achse auf. Eine Verknüpfung beider Ketten über gemeinsame Zinkatome führt auch hier zur Ausbildung von Schichten parallel zur *a-c*-Ebene, jedoch sind diese aufgrund der 1,3-Position der Stickstoffatome im verbrückenden Pyrimidin-Liganden gewellt.

Im Unterschied zu den Strukturen von **1** und **2** ist die Schichtenfolge bei **3** AA; daher sind die Zinkatome bzw. die Pyrimidin-Ringe zweier nebeneinanderliegender Schichten direkt benachbart.

Wie in **2** ist das Zinkatom oktaedrisch von vier Chloratomen sowie zwei Stickstoffatomen des Pyrimidin-Ringes umgeben. Die Bindungslängen Zn-N mit 216,7(4) pm und Zn-Cl mit 248,7(1) pm liegen in der gleichen Größenordnung wie die entsprechenden Bindungen in **2**. Die Bindungslängen und -winkel des Pyrimidins entsprechen den Erwartungswerten.

In allen drei Strukturen fungieren sowohl die entsprechenden Diazin-Liganden, als auch die Chloratome als zweizählige Brückenliganden.

Die Strukturen der Verbindungen **1** und **2** unterscheiden sich, obwohl in verschiedenen Raumgruppen kristallisierend, auf den ersten Blick - trotz unterschiedlicher Zentralatome - kaum. Der markanteste Unterschied besteht in der Lage der Ebene des Pyrazin-Ringes zur  $\text{M-Cl}_2\text{-M-}$ Kette. Die leichte Neigung des Ringes ist vermutlich durch die unterschiedlichen Atomradien von Cadmium und Zink bedingt. Die Raumerfüllung ist demnach in **1** größer, was sich auch in der höheren Röntgengichte (**1**: 2,575 g/cm<sup>3</sup>; **2**: 2,346 g/cm<sup>3</sup>) äußert.

Die Struktur der Verbindung **3** unterscheidet sich von den beiden anderen dadurch, daß die Schichten gewellt sind, bedingt durch die Position der koordinierenden Stickstoffatome im verbrückenden Liganden Pyrimidin (1,3-Diazin).

#### Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] J. Pickardt, B. Staub, Z. Naturforsch. **50b**, 1517 (1995).
- [2] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, Chem. Mater. **4**, 31 (1992).
- [3] a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1990**, 60;  
b) K. Kitazawa, S. Nishikiori, A. Yamagishi, R. Kuroda, T. Iwamoto, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1992**, 413;  
c) J. Kim, D. Whang, J. I. Lee, K. Kim, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1993**, 1400;  
d) J. Kim, D. Whang, Y.-S. Koh, K. Kim, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1994**, 637;  
e) K. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda, T. Iwamoto, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1994**, 1029;  
f) J. Pickardt, G.-T. Gong, Z. Anorg. Allg. Chem. **620**, (1994), 183;  
g) H. Yuge, T. Iwamoto, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1993**, 2841.
- [4] J. Pickardt, P. Droas, Z. Naturforsch. **40b**, 1756 (1985).
- [5] J. Pickardt, P. Droas, Acta Crystallogr. **C45**, 360 (1989).
- [6] J. Pickardt, Z. Naturforsch. **36b**, 1226 (1981).
- [7] W. Schöniger, Mikrochim. Acta **1955**, 123 und Mikrochim. Acta **1956**, 869.
- [8] N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr. **A39**, 158 (1983).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Univ. Göttingen (1993).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Univ. of Cambridge, England (1986).
- [11] L. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, SIR92, J. Appl. Crystallogr. **27**, 435 (1994).
- [12] R. Zannetti, Gazz. Chim. Ital. **1960**, 1428.
- [13] H. Yuge, T. Iwamoto, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1993**, 2841.
- [14] A. L. Spek, Acta Crystallogr. **A46**, C34 (1990).