

**Metallkomplexe mit
Hexamethylenetetramin als Ligand, VII [1]
Kristallstrukturen des
Zinkchlorid-Adduktes $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ und
des Zinkbromid-Adduktes $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$**

Metal Complexes with
Hexamethylenetetramine as a Ligand, VII [1]
Crystal Structures of the Zinc Chloride Adduct
 $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, and the
Zinc Bromide Adduct $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

Joachim Pickardt* und Pamela Droas

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **40b**, 1756–1758 (1985);
eingegangen am 18. Juli 1985

Hexamethylenetetramine, Zinc Chloride Adduct,
Zinc Bromide Adduct, Crystal Structures

By reaction of zinc chloride and zinc bromide with hexamethylenetetramine in water/methanol crystals of the adducts $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ and $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, resp. were obtained. The compounds are isotypic, they crystallize in the orthorhombic space group $P2_1am$ (non-standard setting of space group $Pmc2_1$, No. 26), $Z = 2$. The lattice parameters of the zinc chloride adduct are $a = 1168.0(4)$, $b = 685.7(4)$, and $c = 601.1(4)$ pm, of the zinc bromide adduct $a = 1188.9(6)$, $b = 721.5(5)$, and $c = 602.3(4)$ pm. The adducts are polymeric, they form parallel chains in the crystal. The zinc atoms are bonded to two halogen atoms and, via nitrogen atoms, to two hexamethylenetetramine molecules, which act as bidentate ligands. The coordination of the zinc atoms is approximately tetrahedral.

Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen über Metallkomplexe des Hexamethylenetetramins, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ („HMTA“), haben wir uns auch mit den Reaktionen dieses Amins mit einer Anzahl von Halogeniden und Pseudohalogeniden der Metalle der zweiten Nebengruppe beschäftigt; in diesem Zusammenhang haben wir die Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_4][\text{HgCl}_3]$ [2] und $3 \text{CdI}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [3] in kristalliner Form hergestellt und ihre Strukturen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt.

Addukte von Zinkhalogeniden mit HMTA sind schon seit langem bekannt, es werden, besonders in der älteren Literatur, verschiedene Reaktionsprodukte beschrieben, die durch Reaktion von ZnCl_2 in

wässriger oder HCl-saurer Lösung mit HMTA erhalten wurden: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{ZnCl}$ [4] sowie $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2 \cdot 3 \text{ZnCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [5], die jedoch nicht weiter untersucht wurden, sowie $\text{ZnX}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), die schwingungsspektroskopisch [6] sowie röntgenographisch (Gitterkonstantenbestimmung) [7] untersucht wurden. Kristallstrukturanalysen wurden in keinem Fall durchgeführt.

Wir haben nun die beiden Komplexe $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ und $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ in kristalliner Form hergestellt und Röntgenstrukturbestimmungen an den Verbindungen vorgenommen.

Experimentelles

Die Darstellung der Verbindungen in kristalliner Form erfolgte durch Ineinanderdiffundierenlassen von Lösungen der Zinkhalogenide und von HMTA in Methanol/Wasser als Lösungsmittel. Nach einigen Tagen hatten sich farblose Nadeln der Komplexe gebildet. Daß es sich dabei um HMTA-Komplexe handelte, konnte IR-spektroskopisch bestätigt werden. Die Zusammensetzung der Verbindungen ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse. Darüber hinaus wurde der Zn- und der Halogenid-Gehalt der Proben komplexometrisch bzw. argentometrisch, für den Bromid-Komplex (nicht jedoch den Chlorid-Komplex) auch der C-, H- und N-Gehalt bestimmt:



Ber. Zn 17,89 Br 43,74 C 19,72 H 3,32 N 15,33,
Gef. Zn 17,60 Br 43,43 C 20,42 H 3,74 N 14,90.



Ber. Zn 23,65 Cl 25,65,
Gef. Zn 23,48 Cl 26,40.

Die Verbindungen sind isotyp, sie kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_1am$ (Nichtstandardaufstellung von $Pmc2_1$, Nr. 26) mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten für $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{HMTA}$ betragen: $a = 1168,0(4)$, $b = 685,7(4)$ und $c = 601,1(4)$ pm, die berechnete Dichte $D_{\text{ber}} = 1,91 \text{ g cm}^{-3}$, die gemessene Dichte $D_{\text{exp}} = 1,80 \text{ g cm}^{-3}$. Die Gitterkonstanten für $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{HMTA}$ sind $a = 1188,9(6)$, $b = 721,5(5)$ und $c = 602,3(4)$ pm, $D_{\text{ber}} = 2,35 \text{ g cm}^{-3}$, $D_{\text{exp}} = 2,40 \text{ g cm}^{-3}$. Einzelheiten zur Röntgenmessung: Vierkreisdiffraktometer Syntex $P2_1$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator), Intensitätsmessung nach der ω -Scan-Methode. Für $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{HMTA}$ wurden 803, für $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{HMTA}$ 859 unabhängige Reflexe mit $2\theta \leq 60^\circ$ gemessen. Die Datenreduktion erfolgte mit den Programmen des Syntex-XTL-Strukturbestimmungssystems, die weiteren Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76 ausgeführt. Die Intensitätsdaten wurden einer Lorentz-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Pickardt.

und Polarisationskorrektur unterzogen, eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden gelöst. Die anisotrope Verfeinerung konvergierte für $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{HMTA}$ bei einem R -Wert von 0,051, bei $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{HMTA}$ bei $R = 0,026$.

Die Atomparameter der Nichtwasserstoffatome sind in Tab. I und II zusammengestellt, die Lagen der Wasserstoffatome der HMTA-Moleküle wurden aus den Kohlenstoffparametern unter Annahme von sp^3 -Hybridisierung und C-H-Bindungslängen von 100 pm berechnet*.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle von $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{HMTA}$ auf die ac -Ebene (im isotypen $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{HMTA}$ sind die Atome in gleicher Weise angeordnet). Die Zinkatome und die Halogenatome besetzen spezielle Lagen (2a) auf Spiegelebenen. Ebenfalls auf Spiegelebenen liegen die Atome C1, C3, N1 und N2 der HMTA-Moleküle. Die Symme-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51507, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Atomparameter für $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Zn	0,8387(1)	0,3780(1)	0	1,43
Br1	0,8540(1)	0,7021(1)	0	2,53
Br2	0	0,1915(1)	0	2,62
C1	0,8142(7)	0,3582(12)	1/2	1,73
C2	0,6395(5)	0,4125(10)	0,3020(9)	2,41
C3	0,5553(9)	0,1640(19)	1/2	3,49
C4	0,7249(6)	0,1037(8)	0,3025(9)	2,38
N1	0,5739(6)	0,3629(14)	1/2	2,73
N2	0,6599(7)	0,0574(11)	1/2	2,69
N3	0,7483(4)	0,3105(6)	0,2942(7)	1,62

Tab. I. Atomparameter für $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Atom	x	y	z	B_{eq}^*
Zn	0,8446(4)	0,3746(2)	0	1,16
Cl1	0,8632(5)	0,6956(5)	0	2,48
Cl2	0	0,1900(6)	0	2,34
C1	0,8195(12)	0,3533(21)	1/2	1,32
C2	0,6409(10)	0,4155(19)	0,3001(19)	2,19
C3	0,5515(19)	0,1563(42)	1/2	3,77
C4	0,7246(12)	0,0900(16)	0,3028(18)	2,20
N1	0,5752(13)	0,3659(28)	1/2	2,52
N2	0,6604(16)	0,0403(21)	1/2	2,57
N3	0,7538(8)	0,3072(12)	0,2938(14)	1,24

* $B_{\text{eq}} = 1/3 (B_{11} + B_{22} + B_{33})$.

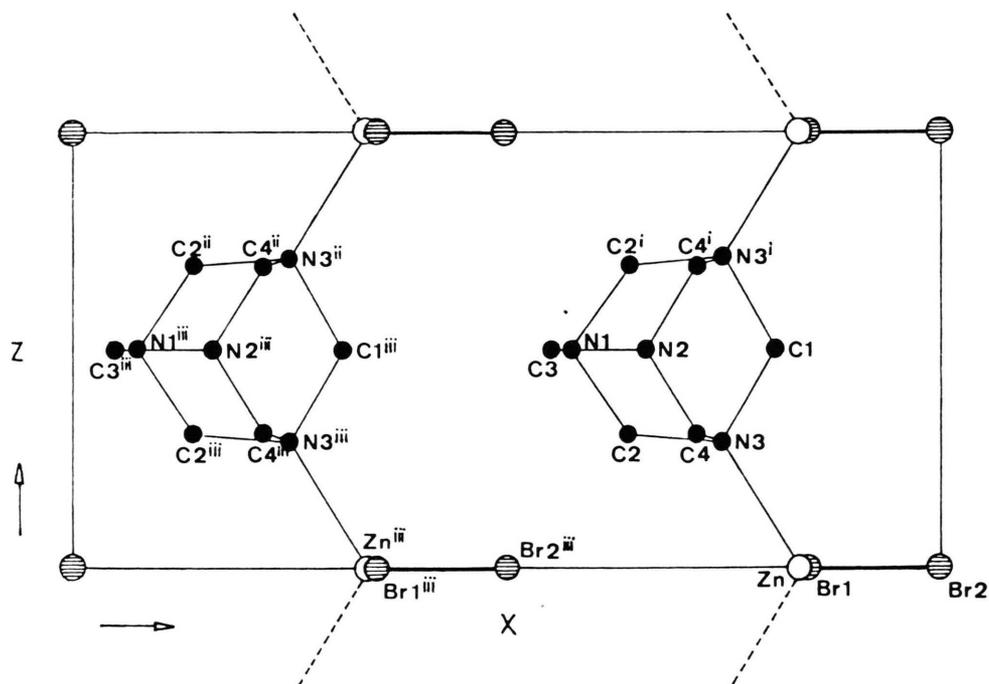


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ auf die ac -Ebene. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber fortgelassen. Symmetriecode: i = $x, y, 1-z$; ii = $x-1/2, -y, 1-z$; iii = $x-1/2, -y, z$.

trie der HMTA-Moleküle ist im Komplex somit auf C_s erniedrigt. HMTA fungiert als zweizähliger verbrückender Ligand, jedes Molekül ist über zwei symmetrieäquivalente Stickstoffatome, z.B. N3 und N3', an zwei Zinkatome gebunden, die ihrerseits Bindungen zu HMTA-Molekülen in den benachbarten Elementarzellen ausbilden; es resultiert eine Kettenstruktur. Jedes Zinkatom ist ferner an zwei Halogenatome gebunden, die Koordination ist annähernd tetraedrisch.

Wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. III und IV zusammengestellt. Die Zink-Halogen-Abstände betragen für die Zn-Cl-Bindungen 221,2 pm, für die Zn-Br-Bindungen 234,5 pm (Mittelwert). Die Bindungswinkel Halogen-Zink-Halogen betragen für $ZnCl_2 \cdot HMTA$ $119,3^\circ$, für $ZnBr_2 \cdot HMTA$ $120,6^\circ$. Der Abstand zwischen dem Zinkatom und dem bindenden Stickstoffatom des

Tab. III. Bindungsabstände und -winkel in $ZnCl_2 \cdot C_6H_{12}N_4$.

Atome	Abstand [pm]	Atome	Winkel [°]
Zn-Cl1	221,2(4)	Cl1-Zn-Cl2	119,3(2)
Zn-Cl2	221,2(4)	Cl1-Zn-N3	105,5(2)
Zn-N3	211,1(8)	Cl2-Zn-N3	106,7(2)
N1-C2	147(1)	Zn-N3-C1	113,0(6)
N1-C3	146(3)	Zn-N3-C2	110,6(6)
N2-C3	150(3)	Zn-N3-C4	110,8(6)
N2-C4	144(1)	C1-N3-C2	108,8(9)
N3-C1	149(1)	C1-N3-C4	107,0(9)
N3-C2	151(1)	C2-N1-C3	109,1(11)
N3-C4	153(1)	C2-N3-C4	106,4(9)
		C2-N1-C2'	110,1(14)
		C3-N2-C4	108,3(11)
		C4-N2-C4'	110,4(14)
		N1-C2-N3	111,3(10)
		N2-C3-N1	111,1(15)
		N3-C4-N2	112,0(10)

Tab. IV. Bindungsabstände und -winkel in $ZnBr_2 \cdot C_6H_{12}N_4$.

Atome	Abstand [pm]	Atome	Winkel [°]
Zn-Br1	234,6(1)	Br1-Zn-Br2	120,6(1)
Zn-Br2	234,3(1)	Br1-Zn-N3	105,5(1)
Zn-N3	212,9(4)	Br2-Zn-N3	106,4(1)
N1-C2	146,9(7)	Zn-N3-C1	111,8(3)
N1-C3	145,2(16)	Zn-N3-C2	110,6(3)
N2-C3	146,2(15)	Zn-N3-C4	110,2(3)
N2-C4	145,7(7)	C1-N3-C2	108,2(5)
N3-C1	150,6(6)	C1-N3-C4	107,0(5)
N3-C2	148,9(7)	C2-N1-C3	108,8(6)
N3-C4	151,9(7)	C2-N3-C4	109,0(5)
		C2-N1-C2'	108,5(7)
		C3-N2-C4	109,3(5)
		C4-N2-C4'	109,4(7)
		N1-C2-N3	111,5(5)
		N2-C3-N1	113,0(8)
		N3-C4-N2	110,4(5)

HMTA liegt für den Chlorokomplex bei 211,1 pm, für den Bromokomplex bei 212,9 pm.

Die Zink-Halogen-Abstände stimmen größenordnungsmäßig überein mit Werten, die in anderen Zink-Halogen-Komplexen gefunden wurden. So beträgt die Zn-Cl-Bindungslänge in Terpyridylzinkchlorid 226 pm (Mittelwert) [8], der Zn-Br-Abstand in $Zn(NH_3)_2Br_2$ 238 pm [9]. Auch die Zink-Stickstoff-Abstände in den beiden HMTA-Komplexen stimmen gut mit Werten überein, die für die Zn-N-Bindungslänge in anderen Zinkkomplexen mit stickstoffhaltigen Liganden gefunden wurden: 210 pm in $Zn(NH_3)_2Br_2$ [9] und ebenfalls 210 pm in Zink-8-hydroxychinolin-dihydrat [10].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] VI. Mitteilung: J. Pickardt und N. Rautenberg, Z. Naturforsch. **37b**, 1569 (1982).
- [2] J. Pickardt und Th. Schendler, Z. Naturforsch. **37b**, 930 (1982).
- [3] J. Pickardt, Z. Naturforsch. **36b**, 1225 (1981).
- [4] Vgl. J. Altpeter, Das Hexamethylentetramin und seine Verwendung, Knapp, Halle 1931.
- [5] J. C. Duff und E. J. Bills, J. Chem. Soc. (London) **1929**, 411.

- [6] J. R. Allan, D. H. Brown und M. Lappin, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 2287 (1970).
- [7] G. Giuseppetti, Period. Mineral. **23**, 177 (1954).
- [8] F. W. B. Einstein und B. R. Penfold, Acta Crystallogr. **20**, 924 (1966).
- [9] C. H. McGillavry und J. M. Bijvoet, Z. Kristallogr. **A94**, 249 (1936).
- [10] G. J. Palenik, Acta Crystallogr. **17**, 696 (1964).