

METAL-ORGANIC COMPOUNDS

Acta Cryst. (1995). **C51**, 2225–2227

Bis(η^5 -Cyclopentadienyl)zirkonium(2-*n*-butyl)acetylid Dimer

FELORA HESHMATPOUR, SIGRID WOCADLO, WERNER MASSA
UND KÜRT DEHNICKE

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität,
Hans-Meerwein-Straße, D-35043 Marburg,
Deutschland*

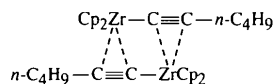
(Eingegangen am 21. März 1995; angenommen am 16. Mai 1995)

Abstract

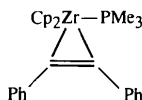
The crystal structure of tetrakis[1,1,2,2(η^5 -cyclopentadienyl)][μ -1 κ C:2(η^2)-1-hexynyl][μ -2 κ C:1(η^2)-1-hexynyl]dizirconium, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr-C}\equiv\text{C-}^n\text{Bu}]_2$, was determined by X-ray diffraction. The compound forms centrosymmetric dimers, in which the Zr atoms are linked through side-on coordination of the C \equiv C function, corresponding to a two-electron donor bond. At 171.0°, the Zr—C \equiv C axis in the monomer is almost linear; the Zr—C distance of the σ bond is 2.206 Å, and the side-on Zr—C distances are 2.437 and 2.413 Å, respectively.

Kommentar

Nach der Kristallstrukturanalyse bildet $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr-C}\equiv\text{C-}^n\text{Bu}]_2$ zentrosymmetrische Dimere (Fig. 1), in denen die Zirkoniumatome über die Acetylenfunktion in seitlicher Koordination gemäss der Schreibweise



verknüpft sind. Der Abstand Zr—C1' ist mit 2,206 (6) Å deutlich kürzer als die Bindungslängen zwischen den Zirkoniumatomen und den seitlich koordinierten C-Atomen der Acetylenfunktion [2,437 (5) und 2,413 (6) Å] entsprechend einer relativ schwachen Bindungsbeziehung. Diese äussert sich auch in dem kurzen Abstand C1—C2, der mit 1,210 (7) Å praktisch dem Erwartungswert einer C \equiv C-Dreifachbindung entspricht (Wells, 1984). Demgegenüber werden in dem Komplex Zirconocen-1-Hexin-trimethylphosphin mit Zirconacyclopropenstruktur (Takahashi, Swanson & Negishi,



1987) Zr—C-Abstände von 2,211 und 2,244 Å und ein C \equiv C-Abstand von 1,286 Å beobachtet. Für nur schwache Bindungsbeziehungen zwischen den Zirkoniumatomen und der Acetylenfunktion in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr-C}\equiv\text{C-}^n\text{Bu}]_2$ sprechen auch die grossen Bindungswinkel Zr'—C1—C2 von 171,0 (4) und C1—C2—C3 von 153,5 (6)°. Ähnlich ist die strukturelle Situation in den Komplexen $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Zr-C}\equiv\text{C-Ph}]_2$ (Erker, Frömberg, Mynott, Gabor & Krüger, 1986), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr-C}\equiv\text{C-SiMe}_3]_2$ (Metzler & Nöth, 1993) sowie in der Titanverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti-C}\equiv\text{C-SiMe}_3]_2$ (Wood, Knobler & Hawthorne, 1989; Rosenthal & Görls, 1992).

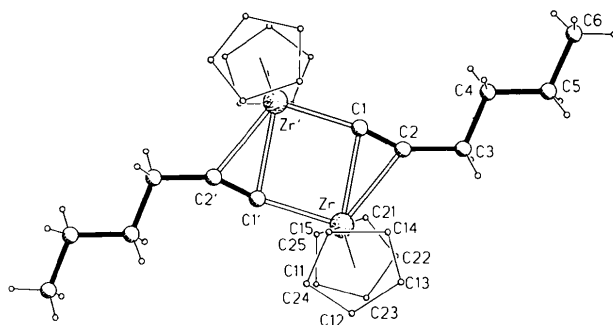


Fig. 1. Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr-C}\equiv\text{C-}^n\text{Bu}]_2$ im Kristall, projiziert auf die Ebene Zr, C1, C1'.

Im Einklang mit dem Strukturbefund sind auch die spektroskopischen Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr-C}\equiv\text{C-}^n\text{Bu}]_2$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird in CDCl_3 -Lösung für das Kohlenstoffatom C1 ein Resonanzsignal bei 206 p.p.m., für C2 bei 154 p.p.m. gemessen. Diese Werte entsprechen gegenüber den ^{13}C -Signalen nichtkoordinierter Acetylene (*ca* 100 p.p.m.; Kalinowski, Berger & Braun, 1984) zwar einer deutlichen Entschirmung, sie sind aber weitaus geringer entschirmt als in Alkinkomplexen mit Metallacyclopropenstruktur (*ca* 240–300 p.p.m.; Neumann, Dehnicke, Fenske & Baum, 1991). Dieser Befund korreliert auch mit dem IR-Spektrum, in dem die C \equiv C-Valenzschwingung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr-C}\equiv\text{C-}^n\text{Bu}]_2$ mit 1820 cm^{-1} zwar langwelliger ist als in 1-Hexin (2150 cm^{-1} ; Mannion & Wang, 1961), aber deutlich kürzerwellig als in Alkinkomplexen des Metallacyclopropen-Typs ($1600\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$; Neumann *et al.*, 1991). Alle Daten sprechen somit für eine Zweielektronen-Donorbindung der seitlich koordinierten Alkinfunktion.

Experimentelles

Orangerote, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr-C}\equiv\text{C-}^n\text{Bu}]_2$ erhielten wir mit 70% Ausbeute nach Tetrahydrofuran/Pentan-Extraktion eines

Reaktionsgemisches aus [(η⁵-C₅H₅)₂ZrCl₂], Magnesiumpulver und ⁿC₄H₉-Te-C≡C-ⁿC₄H₉ (Lang, Keller, Imhof & Martin, 1990) in Tetrahydrofuran bei 293 K. Die Reaktion entspricht einer Redox-Reaktion, wie sie auch der Bildung von [(η⁵-C₅H₅)₂Zr-C≡C-SiMe₃]₂ aus (η⁵-C₅H₅)₂ZrCl₂, ⁿButyllithium und H-C≡C-SiMe₃ zugrundeliegt (Metzler & Nöth, 1993). Mit höheren Ausbeuten ist der Phenylacetylenkomplex [(η⁵-C₅H₅)₂Zr-C≡C-Ph]₂ aus dem Butadienderivat [(η⁵-CH₃C₅H₄)₂Zr(C₄H₆)] und dem Diacetylidkomplex [(η⁵-CH₃C₅H₄)₂Zr(-C≡C-Ph)₂] durch Komproportionierung zugänglich (Erker, Frömberg, Mynott, Gabor & Krüger, 1986; Erker *et al.*, 1989).

Kristalldaten

[Zr₂(C₅H₅)₄(C₆H₉)₂] Mo Kα Strahlung
 M_r = 605,06 λ = 0,71073 Å
 Monoklin Gitterparameter aus 37
 P2₁/c Reflexen
 a = 9,503 (3) Å θ = 2,75–19,5°
 b = 8,050 (1) Å μ = 0,782 mm⁻¹
 c = 18,033 (2) Å T = 228 (2) K
 β = 98,68 (2)° Plättchen
 V = 1363,7 (5) Å³ 0,225 × 0,15 × 0,025 mm
 Z = 2 Orange
 D_x = 1,474 Mg m⁻³

Datensammlung

Siemens P4 Diffraktometer θ_{max} = 22°
 ω-Abtastung h = -1 → 9
 Absorptionskorrektur: k = -1 → 8
 keine l = -18 → 18
 2374 gemessene Reflexe 3 Kontrollreflexe
 1661 unabhängige Reflexe Häufigkeit: 60 min
 1262 beobachtete Reflexe Intensitätsschwankung:
 [I > 2σ(I)] < 2%
 R_{int} = 0,0497

Verfeinerung

Verfeinerung auf F² Δρ_{max} = 0,836 e Å⁻³
 R[F² > 2σ(F²)] = 0,0352 Δρ_{min} = -0,417 e Å⁻³
 wR(F²) = 0,0820 Extinktionskorrektur:
 S = 1,018 SHELXL93 (Sheldrick,
 1661 Reflexe 1993)
 231 Parameter Extinktionskoeffizient:
 Alle H-Atom Parameter 0,0015 (6)
 verfeinert Atomformfaktoren aus
 w = 1/[σ²(F_o²) + (0,0498P)²] International Tables for
 mit P = (F_o² + 2F_c²)/3 Crystallography (1992,
 (Δ/σ)_{max} = 0,001 Bd. C, Tabelle 4.2.6.8 und
 6.1.1.4)

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungparameter (Å²)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	U _{äq}
Zr	0,41175 (5)	0,02980 (6)	0,07641 (3)	0,0206 (2)
C1	0,4071 (6)	0,1221 (7)	-0,0526 (3)	0,0247 (13)
C2	0,3124 (6)	0,1976 (6)	-0,0296 (3)	0,0264 (14)
C3	0,1876 (7)	0,3141 (8)	-0,0381 (3)	0,0314 (14)
C4	0,1444 (6)	0,3738 (8)	-0,1181 (3)	0,0318 (15)
C5	0,0213 (7)	0,4950 (9)	-0,1267 (4)	0,038 (2)
C6	-0,0233 (9)	0,5544 (13)	-0,2064 (5)	0,063 (2)

C11	0,3326 (7)	-0,2564 (8)	0,1111 (4)	0,034 (2)
C12	0,2657 (6)	-0,1440 (8)	0,1534 (4)	0,035 (2)
C14	0,1722 (7)	-0,1072 (8)	0,0322 (4)	0,037 (2)
C13	0,1683 (6)	-0,0512 (9)	0,1043 (3)	0,037 (2)
C15	0,2742 (7)	-0,2315 (7)	0,0359 (3)	0,0327 (15)
C21	0,5215 (7)	0,3171 (7)	0,1126 (3)	0,033 (2)
C22	0,4038 (8)	0,2976 (8)	0,1488 (4)	0,040 (2)
C23	0,4301 (8)	0,1754 (9)	0,2017 (4)	0,046 (2)
C24	0,5653 (9)	0,1117 (10)	0,1973 (3)	0,045 (2)
C25	0,6214 (7)	0,1995 (8)	0,1418 (3)	0,035 (2)

Tabelle 2. Geometrische Parameter (Å, °)

Zr—C1	2,437 (5)	C1—Zr'	2,206 (6)
Zr—C1'	2,206 (6)	C2—C3	1,501 (8)
Zr—C2	2,413 (6)	C3—C4	1,517 (8)
Zr—C11	2,531 (6)	C4—C5	1,513 (8)
Zr—C12	2,529 (6)	C5—C6	1,513 (10)
Zr—C13	2,526 (6)	C11—C12	1,397 (9)
Zr—C14	2,547 (6)	C11—C15	1,400 (9)
Zr—C15	2,526 (6)	C12—C13	1,398 (9)
Zr—C21	2,580 (6)	C14—C13	1,381 (9)
Zr—C22	2,527 (6)	C14—C15	1,388 (9)
Zr—C23	2,527 (6)	C21—C22	1,386 (9)
Zr—C24	2,521 (7)	C21—C25	1,387 (9)
Zr—C25	2,553 (7)	C22—C23	1,366 (10)
Zr...Zr	3,469	C23—C24	1,396 (10)
C1—C2	1,210 (7)	C24—C25	1,394 (9)
C1'—Zr—C2	112,3 (2)	C6—C5—C4	113,8 (6)
C1'—Zr—C1	83,4 (2)	C12—C11—C15	106,9 (6)
C2—Zr—C1	28,9 (2)	C11—C12—C13	108,2 (6)
C2—C1—Zr'	171,0 (4)	C13—C14—C15	108,0 (6)
C2—C1—Zr	74,5 (4)	C14—C13—C12	108,2 (6)
Zr'—C1—Zr	96,6 (2)	C14—C15—C11	108,8 (6)
C1—C2—C3	153,5 (6)	C22—C21—C25	107,3 (6)
C1—C2—Zr	76,6 (4)	C23—C22—C21	109,5 (7)
C3—C2—Zr	129,7 (4)	C22—C23—C24	107,3 (7)
C2—C3—C4	113,1 (5)	C25—C24—C23	108,0 (7)
C5—C4—C3	113,4 (5)	C21—C25—C24	107,7 (7)
C1'—Zr—C1—C2	-179,0 (5)	C1—C2—C3—C4	3,7 (15)
Zr'—C1—C2—C3	178 (2)	Zr—C2—C3—C4	-170,3 (4)
Zr—C1—C2—C3	-175,3 (13)	C2—C3—C4—C5	-178,4 (5)
Zr'—C1—C2—Zr	-6 (3)	C3—C4—C5—C6	-179,6 (7)

Symmetriebezeichnungen: (i) 1 - x, -y, -z.

Datensammlung, Zellverfeinerung und Datenreduktion: XSCANS (Siemens, 1993). Program für Strukturlösung und Molekülgraphik: SHELXTL-Plus (Sheldrick, 1990). Programm zur Strukturverfeinerung: SHELXL93 (Sheldrick, 1993).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

Die Listen der Strukturparameter, anisotropen Verschiebungparameter, H-Atom Koordinaten, und vollständigen geometrischen Daten sind bei der IUCr (Aktenzeichen: JZ1052) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Literatur

- Erker, G., Frömberg, W., Benn, R., Mynott, R., Angermund, K. & Krüger, C. (1989). *Organometallics*, **8**, 911–920.
 Erker, G., Frömberg, W., Mynott, R., Gabor, B. & Krüger, C. (1986). *Angew. Chem.* **98**, 456–457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 463–464.
 Kalinowski, H.-O., Berger, S. & Braun, S. (1984). ¹³C-NMR-Spektroskopie. Stuttgart: G. Thieme-Verlag.
 Lang, H., Keller, H., Imhof, W. & Martin, S. (1990). *Chem. Ber.* **123**, 417–422.

- Mannion, J. J. & Wang, T. S. (1961). *Spectrochim. Acta*, **17**, 990–1000.
- Metzler, N. & Nöth, H. (1993). *J. Organomet. Chem.* **454**, C5–C7.
- Neumann, P., Dehnicke, K., Fenske, D. & Baum, G. (1991). *Z. Naturforsch. Teil B*, **46**, 999–1010.
- Rosenthal, U. & Görls, H. (1992). *J. Organomet. Chem.* **439**, C36–C41.
- Sheldrick, G. M. (1990). *SHELXTL-Plus. Release 4.2*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, VStA.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Univ. Göttingen, Deutschland.
- Siemens (1993). *XSCANS2.1*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, VStA.
- Takahashi, T., Swanson, D. R. & Negishi, E. (1987). *Chem. Lett.* pp. 623–626.
- Wells, A. F. (1984). *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford: Clarendon Press.
- Wood, G. L., Knobler, C. B. & Hawthorne, M. F. (1989). *Inorg. Chem.* **28**, 382–384.

Acta Cryst. (1995). **C51**, 2227–2229

Dipotassium L-Tartrate Semihydrate

ROLAND BOESE, DIETER BLÄSER, RÜDIGER LATZ AND
MANFRED PIENNISCH

*Institut für Anorganische Chemie der Universität-
GH Essen, Universitätsstrasse 3-5, D-45117 Essen,
Germany*

(Received 24 February 1995; accepted 24 April 1995)

Abstract

The single crystal and powder X-ray diffraction analyses of the title compound, $2K^+ \cdot C_4H_4O_6^{2-} \cdot 0.5H_2O$, are presented. The discussion contains comparisons with the structures of potassium hydrogen tartrate and calcium tartrate tetrahydrate. The title compound belongs to the class of tartrates that are generally ideal for X-ray structure investigations on single crystals within the framework of teaching seminars. The relevance of the powder X-ray diffraction method in the field of wine analysis, with a view to detecting unallowed blending of wines, is emphasized.

Comment

Structure determinations of various salts of tartaric acid occasionally appear in crystallographic journals (Buschmann & Luger, 1985; Boese & Heinemann, 1993). Prominent representatives of these compounds are potassium and calcium tartrates, which play an important role in the process of vinification (Gould, 1976; Amerine & Ough, 1980). In this context these salts are often described as winestone or tartar (Neumüller, 1983; Falbe & Regitz, 1992), which can

be obtained as beautifully formed crystals by searching through the sediments in wine barrels or in bottled wines. Hence, tartrates can be an attractive starting point for practical courses in single-crystal X-ray diffraction analysis for students and sometimes surprising results are achieved by detecting new crystal structures of natural products (Boese & Heinemann, 1993).

Much experience in X-ray seminars has shown that natural tartrates are an ideal class of compounds for didactical purposes (see also Luger, 1980): the crystals are usually perfect in shape having grown over a long time, translucent, mechanically stable for mounting, chemically inert and well suited for optical investigations under polarized light. Also, the formula units are small enough for a 12 h data collection, the crystals are characterized by a distinct space group (*e.g.* $P2_12_12_1$), both direct methods and Patterson analysis can be applied for structure solution, and it is also possible to determine the absolute structure because of the presence of heavy atoms. We were able to achieve good *R* values of *ca* 2–4% in our seminars.

In recent years the field of wine analysis (Gould, 1976; Amerine & Ough, 1980; Campbell, Orr & Noble, 1977; Campbell *et al.*, 1975) has gained importance because of the improvement of wine-making methods and especially because of unlawful vinification manipulations (Kalinowski, 1988). As mentioned above, several solid-state compounds play an important role in the production of wine. Consequently, introducing powder X-ray diffraction analysis for investigating solid-state wine components such as winestone is an additional possibility for detecting unallowed blending of wines. The powder X-ray data, *e.g.* of a compound of a wine sediment, can be compared with JCPDS (Jenkins & Smith, 1987) and Cambridge Structural Database (Allen, Kennard & Taylor, 1983) data, allowing distinct substance identification.

In the literature dealing with wine analysis, the crystal structures of tartrates and the number and position of possible associated water molecules are usually ignored, although this information could be helpful. For example, the single-crystal X-ray structure determination of a natural calcium tartrate obtained from a bottle of wine has shown that the tartrate molecule was associated with four water molecules (Boese & Heinemann, 1993). Also, the single-crystal X-ray analysis of different natural potassium tartrate samples in our seminars revealed that $C_4H_5O_6K$ crystallizes without associated water. In the sediments from a bottled wine, we also found calcium D-galactarate tetrahydrate ($C_6H_8O_8Ca \cdot 4H_2O$), which presumably can also be classified as a natural product.

We have therefore investigated the title compound, $C_4H_4O_6K_2 \cdot 0.5H_2O$, (I), which to the best of our knowledge does not belong to the class of natural products. Some crystallographic data were reported in 1948 (McCrone & Bond, 1948).