

## Die Molekül- und Kristallstruktur von $C_7H_7RuC_7H_9$ – (1–5- $\eta$ -Cycloheptadienyl)(1–5- $\eta$ -cycloheptatrienyl)- ruthenium(II)

Hermann Schmid und Manfred L. Ziegler\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270

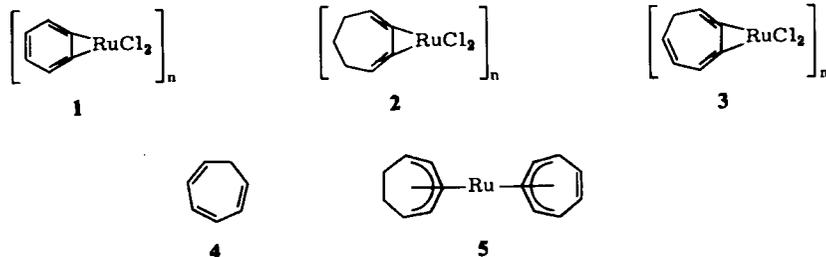
Eingegangen am 16. Mai 1975

Mittels Röntgenanalyse wurde die Struktur der Titelverbindung **5** bestimmt. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 644.2 \pm 0.1$  pm,  $b = 1775.8 \pm 0.2$  pm,  $c = 989.9 \pm 0.1$  pm,  $\beta = 97.72 \pm 0.02^\circ$ ,  $Z = 4$  ( $R = 0.035$ ). Das Ruthenium ist im Komplex jeweils von einem Cycloheptadienyl- und Cycloheptatrienylliganden koordiniert. Beide fungieren als 5-Elektronenliganden, wobei im Cycloheptatrienylligand eine Doppelbindung nicht in Wechselwirkung mit dem Zentralatom ist.

### The Crystal and Molecular Structure of $C_7H_7RuC_7H_9$ – (1–5- $\eta$ -Cycloheptadienyl)(1–5- $\eta$ -cycloheptatrienyl)ruthenium(II)

The structure of the title compound **5** has been determined by X-ray diffraction. The compound crystallizes in the space group  $P2_1/n$ ,  $a = 644.2 \pm 0.1$  pm,  $b = 1775.8 \pm 0.2$  pm,  $c = 989.9 \pm 0.1$  pm,  $\beta = 97.72 \pm 0.02^\circ$ ,  $Z = 4$  ( $R = 0.035$ ). The ruthenium atom is coordinated by a cycloheptadienyl and cycloheptatrienyl ligand, both functioning as five electron ligands. One double bond of the cycloheptatrienyl ligand does not interact with the central atom.

Nach der sogenannten Isopropyl-Grignard-Methode wurden in den letzten Jahren Rutheniumkomplexe mit ausschließlich  $\pi$ -gebundenen Liganden dargestellt<sup>1)</sup>. So konnte sowohl durch Reaktion von polymeren (Benzol)dichlororuthenium(II) (**1**) bzw. Dichloro-(1,3-cycloheptadien)ruthenium(II) (**2**) als auch Dichloro(cycloheptatrien)ruthenium(II) (**3**) mit 1,3,5-Cycloheptatrien (**4**) in Gegenwart von  $i-C_3H_7MgBr$  neben anderen Komplexen die Verbindung (1–5- $\eta$ -Cycloheptadienyl)(1–5- $\eta$ -cycloheptatrienyl)ruthenium(II) (**5**) dargestellt werden<sup>1)</sup>.



<sup>1)</sup> J. Müller, C. G. Kreiter, B. Mertschenk und St. Schmitt, Chem. Ber. 108, 273 (1975), und die dort zitierte Literatur.

Durch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen wurde gezeigt<sup>1)</sup>, daß beide Liganden in **5** als Fünfelektronenliganden fungieren, d. h. daß eine Doppelbindung des Cycloheptatrienylringes nicht an das Rutheniumatom gebunden ist. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Molekül- und Kristallstruktur von **5**.

Die Röntgenstrukturanalyse sollte die Ergebnisse der  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen bestätigen; vor allem war festzustellen, ob die freie Doppelbindung des Cycloheptatrienyl-liganden in der durch den  $\pi$ -gebundenen Teil des Liganden gebildeten Ebene liegt oder nicht.

### Intensitätsmessung

Ein nadelförmiger Kristall der Größe  $0.2 \times 0.2 \times 0.5$  mm wurde unter Stickstoff in ein Debye-Scherrer-Röhrchen eingeschmolzen und mit seiner Längsachse in Richtung der Drehachse auf eine Weissenberg-Kamera montiert. Die Äquinclination-Weissenberg-Aufnahmen mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung dienten zur Bestimmung der Raumgruppe (Auslöschungen:  $h0l$  für  $h + l = 2n + 1$ ,  $0k0$  für  $k = 2n + 1$ ) und zur groben Ermittlung der Gitterkonstanten. Eine genaue Bestimmung letzterer erfolgte nach einem Ausgleichsverfahren<sup>2)</sup> mit den auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Firma Siemens exakt gemessenen Theta-Werten von 75 Reflexen ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Es wurden insgesamt 2040 unabhängige Reflexe erhalten, wobei Reflexe, für die  $l < 2.586 \cdot \sigma(I)$  war, als nicht beobachtet angesehen wurden ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\Theta$ -2 $\Theta$ -Abtastung, 5-Wert-Messung, vermessener 2 $\Theta$ -Bereich:  $2.293 \leq 2\Theta \leq 54.972$ ). Die Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert, auf eine Absorptions- und Extinktionskorrektur wurde verzichtet.

Tab. 1. Atomkoordinaten in Bruchteilen der Elementarzelle sowie thermische Parameter der Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_7\text{RuC}_7\text{H}_9$  (**5**). Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte(n) Ziffer(n)

	x/a	y/b	z/c	B <sub>11</sub> (B)	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Ru	0.32553(6)	0.36973(2)	0.28118(4)	1442(8)	195(1)	667(4)	4(3)	34(4)	-29(2)
C(1)	0.1998(8)	0.2672(3)	0.3646(6)	2160(135)	181(15)	1017(61)	82(36)	259(72)	-75(23)
C(2)	0.4009(9)	0.2525(3)	0.3266(6)	2680(155)	182(15)	1062(64)	83(39)	474(79)	67(25)
C(3)	0.5806(8)	0.2956(3)	0.3769(6)	1708(128)	322(20)	1084(65)	-203(40)	234(72)	-232(29)
C(4)	0.5726(8)	0.3630(4)	0.4526(5)	1803(124)	389(22)	778(54)	99(45)	-368(65)	-185(29)
C(5)	0.3827(9)	0.3892(3)	0.5006(5)	2853(158)	269(18)	643(50)	-67(43)	1(70)	-34(24)
C(6)	0.2603(9)	0.3378(3)	0.5750(6)	2638(163)	349(21)	803(58)	-139(47)	369(77)	-96(28)
C(7)	0.1733(9)	0.2779(3)	0.5110(6)	2070(142)	308(20)	1140(69)	-92(42)	512(79)	-203(30)
C(8)	0.0257(8)	0.4275(3)	0.2278(6)	1383(114)	302(19)	1044(63)	-66(36)	29(67)	-135(27)
C(9)	0.0530(9)	0.5119(3)	0.2443(6)	2344(154)	303(21)	1298(76)	-300(46)	263(86)	-98(31)
C(10)	0.2470(10)	0.5386(3)	0.1885(6)	2901(170)	202(17)	1260(75)	-113(42)	78(88)	-115(28)
C(11)	0.4229(8)	0.4804(3)	0.2068(5)	1898(126)	240(17)	837(55)	109(37)	13(66)	-112(24)
C(12)	0.4377(8)	0.4244(3)	0.1069(5)	2007(130)	299(18)	672(50)	-43(38)	181(64)	-95(24)
C(13)	0.2600(9)	0.3814(3)	0.0555(5)	2810(155)	296(19)	642(50)	-19(45)	59(70)	-46(25)
C(14)	0.0696(8)	0.3829(3)	0.1147(5)	1905(128)	336(20)	858(56)	91(43)	-460(68)	-78(28)

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c	
H(1)	0.090(18)	0.242(6)	0.318(11)	} B = 5,5	H(9)	0.054(18)	0.527(6)	0.348(12)
H(2)	0.418(18)	0.219(6)	0.244(11)		H(10)	-0.068(18)	0.523(6)	0.201(12)
H(3)	0.712(18)	0.284(7)	0.336(11)		H(11)	0.234(17)	0.543(7)	0.090(12)
H(4)	0.712(18)	0.398(7)	0.457(11)		H(12)	0.303(18)	0.583(6)	0.228(12)
H(5)	0.381(17)	0.436(6)	0.535(11)		H(13)	0.569(17)	0.503(7)	0.239(11)
H(6)	0.267(17)	0.353(6)	0.673(11)		H(14)	0.562(18)	0.408(6)	0.076(11)
H(7)	0.100(18)	0.246(7)	0.548(12)		H(15)	0.309(17)	0.357(7)	-0.022(11)
H(8)	-0.106(17)	0.400(6)	0.279(11)		H(16)	-0.047(17)	0.334(6)	0.087(11)

Der Temperaturfaktor mit den Größen  $B_{ij}$  lautet:  $T = \exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl)]$ .

Die  $B_{ij}$  sind mit dem Faktor  $10^5$  multipliziert.

C76776.100.1

<sup>2)</sup> W. Berdesinski und B. Nuber, Neues Jahrb. Mineral., Abh. 104, 113 (1966).



## Strukturbestimmung

Die Struktur von **5** konnte aufgrund von 3d-Patterson- und 3d-Fourier-Synthesen bestimmt werden. Die Lageparameter des Rutheniumatoms wurden nach der Schweratommethode aus einer Patterson-Synthese entnommen ( $R = 27\%$ ), die Parameter der anderen Atome ergaben sich mit Ausnahme der Wasserstoffatome aus mehreren 3d-Fourier-Synthesen. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die Lageparameter der Atome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate zunächst isotrop verfeinert. Dabei wurden die Wasserstoffatome nicht berücksichtigt ( $R = 8.4\%$ ). Eine anisotrope Verfeinerung in acht Zyklen (ohne die Wasserstoffatome) ließ den  $R$ -Wert auf  $4.5\%$  absinken. In drei letzten Zyklen wurden die Lageparameter der Wasserstoffatome ( $B = 5.5$ ) gemeinsam (mixed) mit den anderen Atomen (anisotrop) verfeinert. Der  $R$ -Wert erreichte dabei  $3.5\%$ . Die mittlere Änderung/Fehler betrug nach dem letzten Zyklus  $0.0090$ , die größte Änderung/Fehler  $0.0248$ .

Die Streufaktoren wurden der Literatur entnommen<sup>3)</sup>. Die Rechnungen wurden ausgeführt auf einer Siemens 2002 im Astronomischen Recheninstitut der Universität Heidelberg sowie auf einer

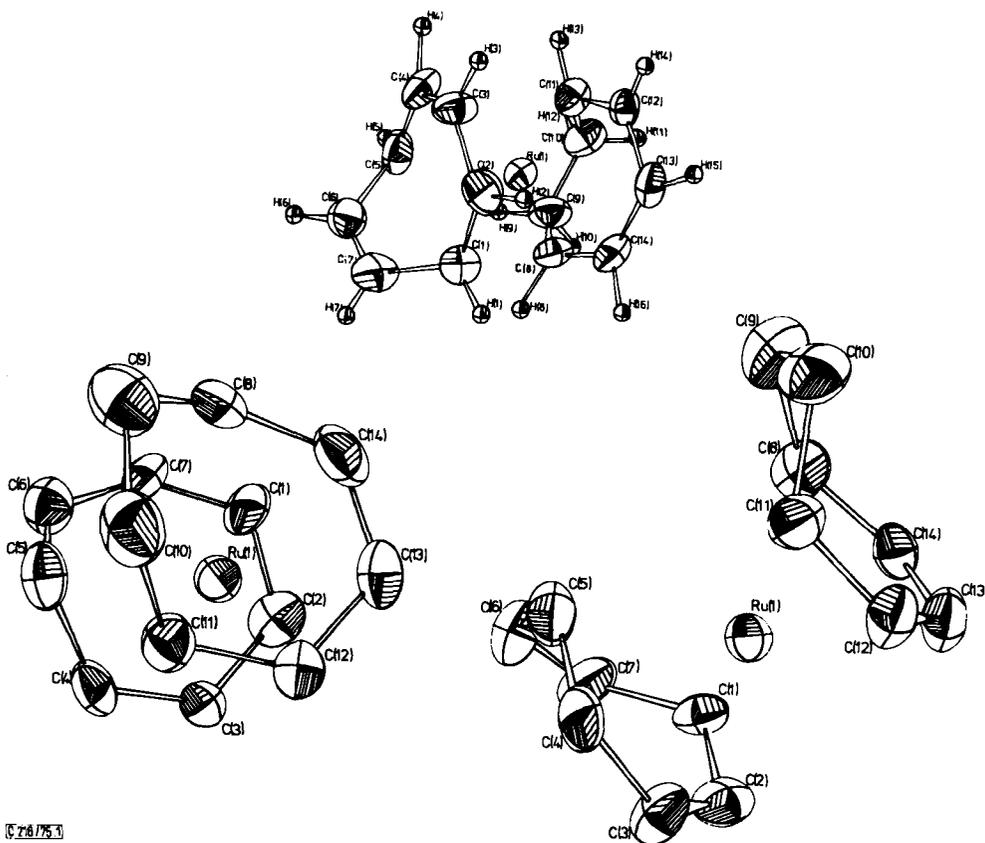


Abb. 1. ORTEP-Plots des Moleküls **5** aus verschiedenen Perspektiven. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von  $50\%$ . Außer den Wasserstoffatomen sind alle Atome maßstabsgetreu gezeichnet

<sup>3)</sup> H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, *Acta Crystallogr.* 17, 1040 (1965).

IBM 360/168 des Rechenzentrums der Universität Heidelberg. Benutzt wurde das X-Ray-System 1970<sup>4)</sup>.

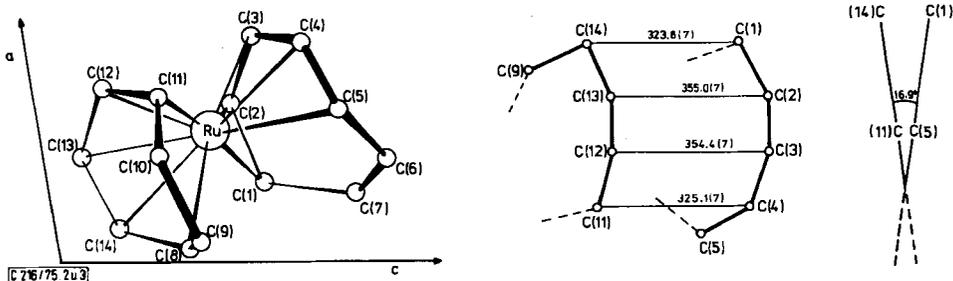


Abb. 2 (links). Projektion eines Moleküls **5** auf die  $ac$ -Ebene

Abb. 3 (rechts). Schematische Darstellung der quasi-ecliptischen Konformation der Enylfragmente in **5**

In Tab. 1 sind die Atomkoordinaten sowie die thermischen Parameter enthalten. In Tab. 2 sind Bindungsabstände und Bindungswinkel sowie Daten zu einigen besten Ebenen angegeben. Abb. 1 zeigt ORTEP-Plots des Moleküls aus verschiedenen Perspektiven, Abb. 2 das Molekül in einer Projektion auf die  $ac$ -Ebene. Die Bezeichnung der Atome entspricht durchweg der in den Abb. 1 und 2. Abb. 3 versucht schematisch die Lage der Ringliganden zueinander darzustellen.

**Kristalldaten:**  $C_7H_7RuC_7H_9$  (**5**), Mol.-Masse 285.35, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 644.2 \pm 0.1$  pm,  $b = 1775.8 \pm 0.2$  pm,  $c = 989.9 \pm 0.1$  pm,  $\beta = 97.72 \pm 0.02^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1122.16 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{reht}} = 1.689$  gcm<sup>-3</sup>.

## Diskussion der Ergebnisse

In **5** ist das zentrale Rutheniumatom von einem Cycloheptadienyl- (= CHD) und einem Cycloheptatrienyl- (= CHT) Liganden koordiniert. Wie aus den Abb. 1 und 2 sowie aus Tab. 2 zu sehen ist, sind jeweils fünf Kohlenstoffatome der beiden Ringliganden an das Rutheniumzentralatom gebunden. Die beiden Liganden sind also formal<sup>5)</sup> Fünfelektronenliganden. Im Cycloheptatrienylliganden sind es die Kohlenstoffatome C(1)–C(5), im Cycloheptadienylliganden C(8) und C(11)–C(14). Diese Atome liegen jeweils in einer Ebene, wie die geringen Abweichungen dieser Atome von der jeweils besten Ebene zeigen (Tab. 2). Im CHD-Liganden betragen die Bindungsabstände in diesem koordinativ gebundenen Teil im Mittel 142.2 pm (maximale Abweichung 0.9 pm), im CHT-Liganden beträgt der Mittelwert 142.6 pm (maximale Abweichung 2.1 pm). Diese Werte liegen durchaus im Bereich koordinativ gebundener Cycloheptatrienylringe<sup>6)</sup>. Die Abstände dieser Kohlenstoffatome zum Ruthenium betragen im Mittel beim CHD-Liganden 220.1 pm (maximale Abweichung 2.6 pm), beim CHT-Liganden 218.7 pm (maximale Abweichung 2.9 pm). Diese Mittelwerte stimmen innerhalb  $2\sigma$  überein, sie sind nicht signifikant verschieden.

<sup>4)</sup> X-RAY System Version 1970, herausgegeben von J. M. Stuart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, Computer Science Center, University of Maryland, USA – Version Heidelberg 1973.

<sup>5)</sup> G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, 3. Aufl., Bd. 2, S. 138, Chapman and Hall, London 1968.

<sup>6)</sup> M. L. Ziegler, H. E. Sasse und B. Nuber, Z. Naturforsch. **30B**, 49 (1975), und die dort zitierte Literatur.

Die anderen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsabstände im CHD-Liganden bedürfen eines Kommentars. Die Werte von 152.6 und 151.6 pm für C(10)–C(11) und C(8)–C(9) entsprechen den üblichen Werten für eine C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>3</sup>)-Einfachbindung. Der Bindungsabstand C(9)–C(10) ist mit 150.8 pm für eine C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>3</sup>)-Einfachbindung zu kurz, hat jedoch Vergleichswerte in der Literatur<sup>7)</sup>. Dieser kurze Bindungsabstand sowie die Bindungswinkel C(11)–C(10)–C(9) und C(8)–C(9)–C(10) mit 115.5 bzw. 111.2° deuten eine gewisse Spannung im komplex gebundenen Cycloheptadienylring an. Eine beste Ebene, die den Atomen C(8)–C(11) angepaßt wurde, bildet mit der besten Ebene der Atome C(8) und C(11)–C(14) einen Winkel von 49.5° (Winkel der Ebenennormalen), d. h. die Kohlenstoffatome C(9) und C(10) sind aus der Ebene der anderen vom Ruthenium weg herausgedreht (Tab. 2).

Die Lage der Wasserstoffatome konnte ebenfalls bestimmt werden, im CHD-Liganden liegen H(8) und H(13)–H(16) in etwa in einer Ebene, wie die Abweichungen aus ihrer besten Ebene zeigen (Tab. 2). Es sind dies die Wasserstoffatome, deren Bindungspartner die koordinativ gebundenen Kohlenstoffatome sind [C(8) und C(11)–C(14)].

Die Strukturbestimmung macht deutlich, daß im Cycloheptatrienylliganden nur fünf Kohlenstoffatome in direkte Wechselwirkung mit dem Rutheniumatom treten [C(1)–C(5)]. Diese Atome liegen auch in einer Ebene (Tab. 2), das gleiche gilt auch für die an diese Atome gebundenen Wasserstoffatome H(1)–H(5) (Tab. 2). Die dritte Doppelbindung zwischen den Atomen C(6) und C(7) ist nicht an das Ruthenium gebunden. Diese beiden Atome liegen auch nicht in der Ebene der anderen fünf Kohlenstoffatome. Dies wird verdeutlicht durch den Winkel, den die besten Ebenen der Atome C(1)–C(5) bzw. der Atome C(1) und C(5)–C(7) mit 53.4° bilden, die Atome C(6) und C(7) sind vom Ruthenium weggerichtet (Tab. 2).

Die Bindungsabstände im CHT-Liganden wurden für den koordinativ gebundenen Teil bereits diskutiert, sie entsprechen den Erwartungen. Daß die Doppelbindung zwischen C(6) und C(7) nicht an das Ruthenium gebunden ist, ergibt sich eindeutig aus dem Bindungsabstand C(6)–C(7), der mit 132.5 pm im Bereich einer einfachen Doppelbindung liegt<sup>8)</sup>. Auch läßt der Abstand der beiden Kohlenstoffatome zum zentralen Rutheniumatom mit 304.7 (C(6)) bzw. 306.5 pm (C(7)) keine Bindung zu. Die Bindungsabstände C(1)–C(7) und C(5)–C(6) sind mit 149.3 bzw. 146.6 pm deutlich kürzer als es einer reinen Einfachbindung mit 154 pm entspricht. Diese Verkürzung ist jedoch für eine „Einfachbindung“, die zwischen Doppelbindungen liegt, zu erwarten, so z. B. auch im Butadien (147.6 pm)<sup>9)</sup>.

Die Ebenen der koordinativ gebundenen fünf Kohlenstoffatome des CHD-Liganden C(8) und C(11)–C(14) sowie der entsprechenden fünf Kohlenstoffatome des CHT-Liganden C(1)–C(5) sind nicht koplanar, sie sind leicht gegeneinander geneigt und bilden einen Winkel von 16.9°. Es liegt eine quasi-ecliptische Konformation der koordinativ gebundenen Teilbereiche der Liganden vor, jedoch sind diese Teilbereiche „um ein Kohlenstoffatom gegeneinander verdreht“. Dies versucht Abb. 3 zu verdeutlichen.

<sup>7)</sup> G. Huttner und V. Bejenke, Chem. Ber. **107**, 156 (1974).

<sup>8)</sup> O. Kennard, D. G. Watson, F. H. Allen, N. W. Isaacs, W. D. S. Metherwell, R. C. Pettersen und W. G. Town, Molecular Structures and Dimensions, Bd. A1, S. 52, International Union of Crystallographic Data Center, Cambridge 1972.

<sup>9)</sup> D. J. Marais, N. Sheppard und B. P. Stoicheff, Tetrahedron **17**, 163 (1962).

Bei der Betrachtung der Abstände (Tab. 2e) einiger Atome von den besten Ebenen A, B bzw. D, E fällt auf, daß die Kohlenstoffatome der Kohlenstoff-Ebenen A bzw. D jeweils auf der dem Ruthenium abgewandten Seite der Wasserstoff-Ebenen B bzw. E zu liegen kommen. Sollte dieser Sachverhalt signifikant sein, so muß man annehmen, daß die Wasserstoffatome der Enylfragmente zum Ruthenium hinweisen. Ähnliche Ergebnisse wurden beim Dibenzolchrom<sup>10)</sup>, beim (Cyclopentadienyl)(triphenylphosphin)kupfer<sup>11)</sup> und bei einer Neutronenbeugungsanalyse an Benzoltricarbonylchrom bei 78 K gefunden<sup>12)</sup>.

Eine Aussage über die Konformation der beiden Methylengruppen im Cycloheptadienylliganden<sup>1)</sup> kann wegen der relativen Ungenauigkeit der Wasserstofflagen nur mit Vorbehalt gemacht werden. Anhand der Bindungswinkel  $C(8)-C(9)-H(10) = 95.5^\circ$ ,  $C(11)-C(10)-H(11) = 97.7^\circ$  und  $C(8)-C(9)-H(9) = 109.6^\circ$ ,  $C(11)-C(10)-H(12) = 106.4^\circ$  sowie der Kontaktabstände  $C(8) \cdots H(9) = 212(11)$  pm,  $C(11) \cdots H(12) = 200(12)$  pm und  $C(8) \cdots H(10) = 181(11)$  pm,  $C(11) \cdots H(11) = 192(11)$  pm ist anzunehmen, daß alle vier Methylenprotonen etwas in den koordinativ gebundenen Teil des Cycloheptadienylliganden „hineingedreht“ sind; dieser Effekt scheint bei H(9) und H(10) stärker zu sein, so daß eine leicht gestaffelte Konformation vorliegen könnte. Allerdings wird der Sachverhalt dadurch kompliziert, daß der Methylenkohlenstoff C(10) stärker zur Ebene der fünf koordinativ gebundenen Kohlenstoffatome geneigt ist [Winkel  $C(12)-C(11)-C(10) = 120.8^\circ$  (4)] als der Methylenkohlenstoff C(9) [Winkel  $C(14)-C(8)-C(9) = 126.8^\circ$  (5)]. Dies ist in Abb. 4 verdeutlicht.

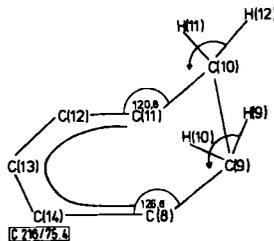


Abb. 4. Schematische Darstellung der Konformation der beiden Methylengruppen im Cycloheptadienylliganden

Herrn Wiss. Rat Dr. J. Müller von der Techn. Univ. München danken wir für die Überlassung von Kristallmaterial. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, die diese Arbeit durch Sach- und Personalmittel unterstützten. Die Universität Heidelberg hat uns für diese Arbeiten die Rechenanlage IBM 360/168 des Rechenzentrums der Universität Heidelberg zur Verfügung gestellt.

<sup>10)</sup> E. Keulen und F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **5**, 490 (1966).

<sup>11)</sup> F. A. Cotton und J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2553 (1970).

<sup>12)</sup> B. Rees und P. Coppens, *J. Organomet. Chem.* **42**, C 102 (1972).