

KRISTALLSTRUKTUR

DES

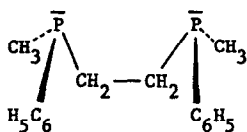
MESO-SYN-ÄTHYLEN-1,2-BIS(METHYL-PHENYL-PHOSPHIN)-RU(II)-BIS-CHELATES

I. Kawada

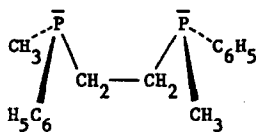
Mineralogisches Institut der Universität Marburg

(Received in Germany 21 January 1969; received in UK for publication 27 January 1969)

Die Substanz, $[\text{Ru}(\text{P}_2\text{C}_{16}\text{H}_{20})_2]\text{Cl}_2$, wurde von J.P. Bercz und L. Horner, Mainz synthetisiert. Von dem zur Chelatbildung verwendeten Äthylen-1,2-bis- (methyl-phenyl-phosphin) (1) sind zwei Stereoisomere möglich¹⁾.



meso-(1)



racem.-(1)

Je nach dem Einbau von (1) in das Ru-Chelat sind daher auch von diesem mehrere Stereoisomere möglich und auch synthetisiert worden.^{1,2)} Diese Strukturuntersuchung sollte vor allem entscheiden, ob, wie vermutet, bei dem untersuchten Kristall die meso-syn-Form dieses Komplexes vorliegt und wie diese aufgebaut ist.

Die Ausgangswerte der Gitterkonstanten ($a=17.85 \text{ \AA}$, $b=8.76 \text{ \AA}$, $c=21.81 \text{ \AA}$, $\beta=103^\circ$) und die Raumgruppe $P2_1/n$ wurden von H.-J. Berthold, Mainz, bestimmt.

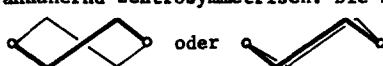
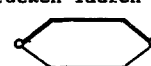
Ein Kristall dieser Substanz (Querschnitt $0.12 \times 0.24 \text{ mm}^2$, Länge 0.5 mm) wurde parallel zur b-Achse aufgesetzt. Die Gitterkonstanten wurden vor den Intensitätsmessungen verfeinert. Die kristallographischen Daten dieses Chelates betragen:

$a = 17.78 \pm 0.02 \text{ \AA}$	Raumgruppe $P2_1/n$
$b = 8.78 \pm 0.01 \text{ \AA}$	$D_m(\text{pykn.}) = 1.45 \pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$
$c = 21.78 \pm 0.03 \text{ \AA}$	$D_x = 1.44 \text{ g cm}^{-3}$
$\beta = 102.9 \pm 0.1^\circ$	$Z = 4$

Die Intensitäten wurden von (h0l) bis (h8l) auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer mit Ni-gelilterter CuK α -Strahlung gemessen. Auf eine Absorptionskorrektur wurde wegen des kleinen Absorptionskoeffizienten ($\mu = 74.0 \text{ cm}^{-1}$, $\mu_R \approx 1.3$) verzichtet. Die Strukturbestimmung erfolgte nach der Schweratommethode.

Mit den F^2 -Werten der gemessenen 4784 unabhängigen Reflexe (davon 389 unbeobachtete) wurde eine Patterson-Synthese gerechnet, aus der die Ruthenium-Atomlage erschlossen werden konnte. Aus der ersten Fourier-Synthese (Vorzeichen nur aus der Ru-Lage berechnet) konnten außer der Lage des Ru-Atoms die Lagen der sechs mittelschweren Atome - P und Cl - entnommen werden. Diese sieben Atomlagen wurden zur Vorzeichenberechnung der zweiten Fourier-Synthese benutzt, die alle 32 Kohlenstoff-Lagen der asymmetrischen Einheit ergab.

Die so gefundenen Atomkoordinaten außer Wasserstoff wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Nach sechs Zyklen mit isotropen Temperaturfaktoren erreichte der R-Wert zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren 12.6 %. Eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren bei gleichzeitigem Einfügen der H-Atome wird zur Zeit durchgeführt und an anderer Stelle veröffentlicht.

Wie die Bezeichnung "meso-syn" angibt, liegen alle vier Phenyl-Ringe auf derselben Seite der Ebene, die durch die 4 P-Atome und das Ru-Atom bestimmt wird ("meso-" bezieht sich auf der Mesoform von (1)). Die Methyl-Gruppen liegen zwangsläufig auf der anderen Seite dieser Ebene. Das Molekül selbst hat ungefähr die Symmetrie $mm2 - C_{2v}$. Bei Gleichsetzung von Methyl- und Phenylgruppen wird das Molekül annähernd zentrosymmetrisch. Die Äthylen-Brücken laufen nicht, wie von Bercz und Horner angenommen,  sondern , d.h. die beiden C-Atome einer Äthylenbrücke liegen jeweils auf einer Seite der Chelat-Ebene.

Außer den genannten Stereoisomeren (Fälle I, II, III und IV²⁾) muß noch eine Möglichkeit V bestehen, bei der drei gleiche Liganden nach einer Seite zeigen - d.h. von den beiden Molekülen (1) liegt eins in der meso- und das andere in der racem-Form vor. Natürlich kommt V wie IV in zwei enantiomorphen Formen vor.

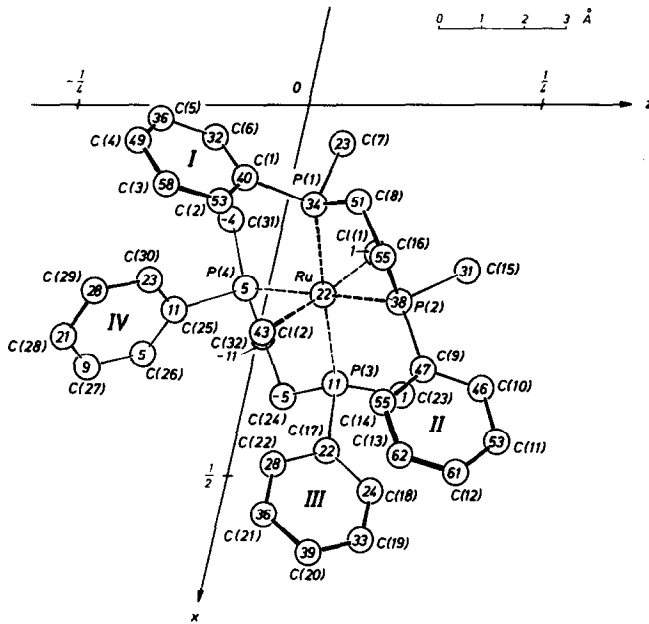
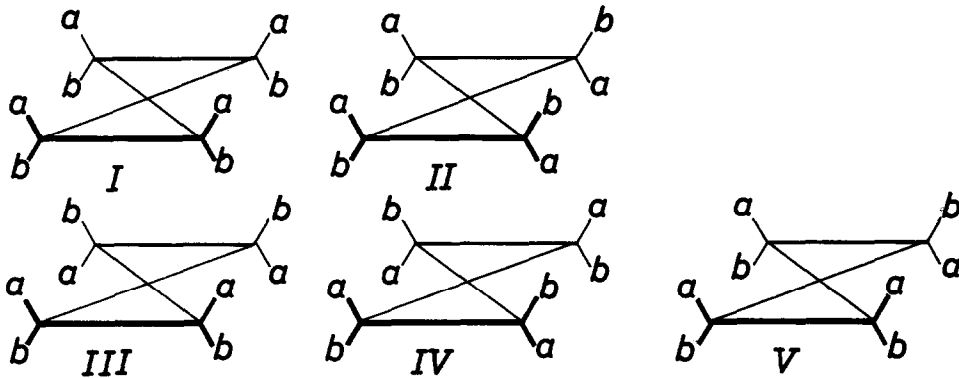


Abb. 1. x,z-Projektion eines $[\text{Ru}(\text{P}_2\text{C}_{16}\text{H}_{20})_2]\text{Cl}_2$ Moleküls in der meso-syn-Form. In den Kreisen sind die y-Koordinaten in b/100 angegeben.



Die Standardabweichungen der Abstände und Winkel betragen bei Ausschluß der C-Atome 0,005 Å bzw. 0,2°, und bei Einschluß der C-Atome 0,02 Å bzw. 1,3°. Chemisch gleichwertige Abstände und Winkel unterscheiden sich nicht im Rahmen dieser Fehlergenauigkeit.

In der Tabelle 1 sind Mittelwerte der Abstände und Winkel angegeben.

Tabelle 1. Mittelwerte chemisch gleichwertiger Abstände und Winkel in $(\text{Ru}(\text{P}_2\text{C}_{16}\text{H}_{20})_2)_2 \text{Cl}_2$

Ru - P	4 x	2.338 Å	P-Ru-P (verknüpft durch C_2H_4)	2 x	82.7°
Ru - Cl	2 x	2.438 Å	P-Ru-P (unverknüpft)	2 x	97.3°
P - C(sp^3)	8 x	1.843 Å	P-Ru-P (diametral)	2 x	182.9°
P - C(sp^2)	4 x	1.831 Å	P-Ru-Cl	8 x	90.0°
C - C	2 x	1.529 Å	Cl-Ru-Cl (diametral)	1 x	183.4°
C = C	24 x	1.396 Å	Ru-P-C	12 x	115.6°
			C-P-C	12 x	102.6°

Literatur:

- 1) L. Horner u. J.P. Bercz, Tetrahedron Letters [London], No. 46, 5783, (1966).
- 2) J.P. Bercz u. L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 703, 17, (1967).