

Diastereomere in Einkristallen

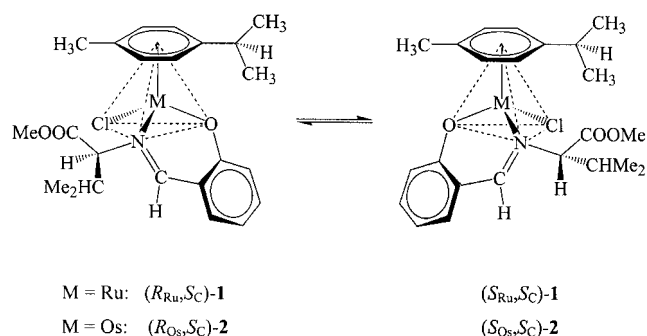
Invertierte „Klavierstühle“ – ein molekulares Erkennungsmotiv, das die 1:1-Cokristallisation von zwei Diastereomeren im selben Einkristall erzwingt

Henri Brunner,* Matthias Weber, Manfred Zabel und Thomas Zwack

Zur ihrer Trennung werden Enantiomere meist mit einem enantiomerenreinen Hilfsstoff in Diastereomere umgewandelt und anschließend die Diastereomere aufgrund von Löslichkeitsunterschieden getrennt (fraktionierende Kristallisation). Die Diastereomere stimmen hinsichtlich der Konfiguration des Hilfsstoffs überein und unterscheiden sich hinsichtlich der Konfiguration der zu trennenden Enantiomere. Die molekulare Gestalt der Diastereomere ist zwar unterschiedlich, allerdings gibt es Molekülteile, die sich ähneln (der Hilfsstoff) und Molekülteile mit Bild-Spiegelbild-Beziehung (das Racemat). Die separate Kristallisation der jeweiligen Diastereomere in Form von Einkristallen ist die Grundlage für die Trennung racemischer Gemische durch Umwandlung von Enantiomeren in Diastereomere. Es ist bekannt, dass diastereomere Salze feste Lösungen mit variabler Zusammensetzung (Isomorphie im Fall von großer Ähnlichkeit) und gelegentlich 1:1-Doppelsalze (keine Vorhersagen und Rationalisierungen möglich) bilden.^[1] Hier berichten wir über das molekulare Erkennungsmotiv der invertierten „dreibeinigen Klavierstühle“, das zwangsläufig zur 1:1-Cokristallisation von diastereomeren Halbsandwichkomplexen im selben Einkristall führt.

In [(Cy)Ru(O-N)Cl] (**1**; Cy = η^6 -*p*-Cymol; O-N = Anion der von Salicylaldehyd und dem Methylester von (*S*)-Valin abgeleiteten Schiff-Base) ist das Ru-Atom ein Chiralitätszentrum. Es bilden sich zwei Diastereomere, (*R*_{Ru},*S*_C)-**1** und (*S*_{Ru},*S*_C)-**1**, die sich in der Metallkonfiguration unterscheiden (Schema 1). Bei Raumtemperatur in CDCl₃-Lösung beträgt das Diastereomerenverhältnis 70:30; es kann anhand der unterschiedlichen ¹H-NMR-Spektren der Diastereomere leicht bestimmt werden. Kinetische Messungen ergaben, dass sich das Gleichgewicht zwischen den Diastereomeren (*R*_{Ru},*S*_C)-**1** und (*S*_{Ru},*S*_C)-**1** bei Raumtemperatur rasch einstellt.^[2–5] Das 70:30-Verhältnis entspricht demzufolge dem thermodynamischen Gleichgewicht der beiden Diastereomere.

Die Kristallisation bei 4 °C durch Diffusion von Petroläther in eine Toluollösung von **1** ergab dunkelrote Einkristalle, die die beiden Diastereomere (*R*_{Ru},*S*_C)-**1** und (*S*_{Ru},*S*_C)-**1** in einem Verhältnis von 1:1 enthielten (Abbildung 1).^[5] Die Ru-Konfiguration wurde entsprechend der



Schema 1. Molekülstrukturen von **1** und **2**. **1** kristallisiert als 1:1-Paar der Diastereomeren (*R*_{Ru},*S*_C)-**1**/*S*_{Ru},*S*_C)-**1**, **2** in Form des reinen Diastereomers (*R*_{Os},*S*_C)-**2**.

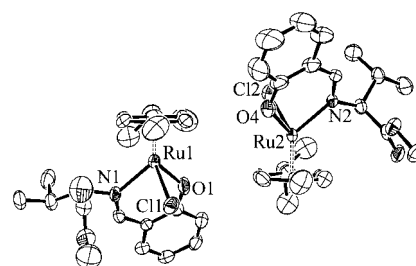


Abbildung 1. Molekülstruktur des Inversionspaares (*R*_{Ru},*S*_C)-**1** mit dem Ru-Ru-Abstand 5.64 Å (50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome der Übersicht halber weggelassen); rechts: (*R*_{Ru},*S*_C)-Diastereomer (Ru2), links: (*S*_{Ru},*S*_C) (Ru1).

Prioritätsreihe Cy > Cl > O > N zugeordnet.^[6,7] Wie erwartet, sind die Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden Diastereomere (*R*_{Ru},*S*_C)-**1** und (*S*_{Ru},*S*_C)-**1** sehr ähnlich (Tabelle 1). Die intermolekularen Ru-Ru-Abstände dagegen sind überraschenderweise sehr unterschiedlich. Mit 5.64 Å ist der Ru-Ru-Abstand im „Inversionspaar“ von Abbildung 1 sehr klein. Alle anderen Ru-Ru-Abstände sind größer als 8.6 Å. Im Innern besteht in den Diastereomerenpaaren (*R*_{Ru},*S*_C)-**1** und (*S*_{Ru},*S*_C)-**1** eine Bild/Spiegelbild-Beziehung, nach außen hin geht die Zentrosymmetrie verloren. Das Gitter wird durch Translation dieser Inversionspaare gebildet.

In unserer Analyse befindet sich das „Inversionszentrum“ genau in der Mitte zwischen Ru1 und Ru2 (Abbildung 2). Die Abweichungen der vier unterschiedlichen Substituenten an den Ru-Atomen (Cy_{Zentroid}, Cl, O, N) von der perfekten Inversionssymmetrie sind gering. Sie bewegen sich zwischen 0.13 und 0.23 Å. Auch die Atome des Ligandengerüsts und

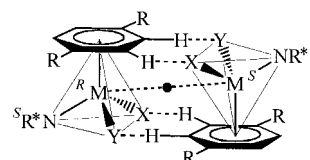


Abbildung 2. Inversionspaar: molekulares Erkennungsmotiv der invertierten „Klavierstühle“. Die beiden Diastereomere haben entgegengesetzte Metallkonfigurationen (*R*_M) und (*S*_M) und die gleiche Ligandenkonfiguration (*S*_C).

[*] Prof. Dr. H. Brunner, Dr. M. Weber, Dr. M. Zabel, Dr. T. Zwack
Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4439
E-mail: henri.brunner@chemie.uni-regensburg.de

Tabelle 1: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] im 1:1-Gitter von (R_{Ru}, S_C) -1/ (S_{Ru}, S_C) -1 sowie in den monoklinen und orthorhombischen Modifikationen von (R_{Os}, S_C) -2.

| Komplex | (R_{Ru}, S_C) -1 monoklin | (S_{Ru}, S_C) -1 monoklin | (R_{Os}, S_C) -2 monoklin | (R_{Os}, S_C) -2 orthorhombisch |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| Bindungslängen | | | | |
| M-Cy _{Zentroid} | 1.670 | 1.689 | 1.655 | 1.662 |
| M-Cl | 2.446(2) | 2.423(2) | 2.433(17) | 2.4326(11) |
| M-O | 2.062(6) | 2.053(6) | 2.077(5) | 2.060(3) |
| M-N | 2.092(6) | 2.120(6) | 2.101(5) | 2.111(3) |
| Bindungswinkel | | | | |
| O-M-Cl | 85.15(19) | 84.43(18) | 84.02(14) | 83.47(10) |
| N-M-Cl | 82.94(18) | 85.17(17) | 83.98(15) | 84.13(10) |
| O-M-N | 88.6(2) | 88.8(2) | 87.3(3) | 87.03(13) |

der Cymolringe folgen dieser Inversionssymmetrie mit Abweichungen unter 0.2 Å. Natürlich fehlt es an Übereinstimmung bezüglich der chiralen Stickstoffsubstituenten, die in beiden Diastereomeren die gleiche *S*-Konfiguration aufweisen und Zentrosymmetrie ausschließen.

Der zu **1** analoge Osmiumkomplex [(Cy)Os(O-N)Cl] (**2**; Schema 1) ist in Lösung ebenfalls konfigurationslabil.^[5] Das Diastereomerenverhältnis in CDCl₃ bei Raumtemperatur beträgt ähnlich wie bei **1** 64:36. Durch Diffusion von Petrolether in eine Toluollösung der beiden Diastereomere ((R_{Os}, S_C) -2 und (S_{Os}, S_C) -2) wurden zwei unterschiedliche Arten von roten Kristallen erhalten. Beide enthalten ausschließlich das R_{Os}, S_C -Diastereomer im monoklinen bzw. orthorhombischen System. Die Osmiumverbindung kristallisiert demzufolge in Form des reinen Diastereomers, und nicht als 1:1-Gemisch zweier Diastereomere.^[5] Die Bindungslängen und -winkel beider Modifikationen ähneln denen der beiden Rutheniumdiastereomere (Tabelle 1). Dies ist eine Folge der Lanthanoidenkontraktion, die nahezu identische Radien von Ru und Os verursacht. Tatsächlich liegen einige der Bindungslängen und -winkel von (R_{Os}, S_C) -2 zwischen denen von (R_{Ru}, S_C) -1 und (S_{Ru}, S_C) -1. Betrachtet man die außergewöhnlichen Ähnlichkeiten der Diastereomere (R_{Ru}, S_C) -1/ (S_{Ru}, S_C) -1 und (R_{Os}, S_C) -2/ (S_{Os}, S_C) -2, wird es umso überraschender, dass der Rutheniumkomplex in Form von zwei Diastereomeren im 1:1-Verhältnis kristallisiert, während der Osmiumkomplex diastereomerenrein als (R_{Os}, S_C) -2 kristallisiert. Im Kristall von (R_{Os}, S_C) -2 beträgt der kleinste Os-Os-Abstand 8.18 Å

(monokline Modifikation). Ähnlich kleine Abstände von etwa 5.6 Å wie im 1:1-Ruthenium-Inversionspaar liegen nicht vor. Alle Os-Os-Abstände liegen im Bereich der Ru-Ru-Abstände außerhalb der Inversionspaare.

Im Inversionspaar (R_{Ru}, S_C) -1/ (S_{Ru}, S_C) -1 definieren die beiden Ru-Atome und die beiden Cy-Zentroide eine „zentrale Ebene“ (Abbildung 2) mit einem Cy1-Ru1-Ru2-Cy2-Diederwinkel von 175.7°. Dem Cy1-Ru1-Ru2- (77.93°) und Cy2-Ru2-Ru1-Winkel (78.13°) zufolge sind die Ru-Cy_{Zentroid}-Achsen leicht in Richtung der Ru1-Ru2-Achse geneigt und bilden auf diese Weise ein „liegendes Z“. Die beiden Cymol-Ebenen sind nahezu parallel (Winkel 1.7°). Die O_{Sal}- und Cl-Substituenten zeigen ins Innere des Inversionspaares, und die N-Liganden, deren chirale Substituenten die Zentrosymmetrie stören, sind nach außen weggedreht.

Die molekulare Erkennung erfolgt zwischen den beiden (Cy)Ru(O_{Sal})Cl-Teilstrukturen mit entgegengesetzter Metallkonfiguration, die sich mit Inversionssymmetrie paaren (Abbildung 2). Mit nahezu parallelen Ru-Cy_{Zentroid}-Achsen in der zentralen Ebene richten die Teilstrukturen ihre O_{Sal}-Cl-Kanten aufeinander aus, was zu O1-Cl2- und O2-Cl1-Abständen von 5.17 bzw. 5.35 Å führt. Zwischen den C-H-Gruppen des Cymolrings und den Cl- und O_{Sal}-Substituenten entgegengesetzter Moleküle bilden sich [2 × 2] Wasserstoffbrücken (Tabelle 2),^[8] die die Isopropyl- und Methylgruppen des Cymolrings so anordnen, dass zusammen mit den Cl- und O_{Sal}-Substituenten eine Schale um den inneren Kern des Inversionspaares entsteht. Wir nennen dieses Motiv „invertierte Klavierstühle“ (Abbildung 2).

Das gleiche molekulare Erkennungsmotiv wird in anderen Halbsandwichkomplexen gefunden, für die 1:1-Cokristallisation von zwei Diastereomeren im selben Einkristall beschrieben wurde (Tabelle 3). Das Phänomen der 1:1-Cokristallisation von Diastereomeren wurde in den dortigen Literaturstellen zwar erwähnt, jedoch nicht analysiert und verstanden. Die Inversionspaare von **3**,^[9] **4**^[10] und **5**^[11] ähneln weitgehend dem von (R_{Ru}, S_C) -1/ (S_{Ru}, S_C) -1 (Tabelle 2).^[5] Der Komplex **5** weist einen Ru-Ru-Abstand von 5.51 Å innerhalb

Tabelle 2: Abstände [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°] in **1** und **3–11**; X=Cl oder I, Y=O_{Sal} oder N_{Pyrr}

| Verbindung | M1-M2 | ∠Ar1-M1-M2 | ∠Ar2-M2-M1 | ∠Ar1-M1-M2-Ar2 | C-H...X2 | C-H...Y2 | C-H...X1 | C-H...Y1 |
|----------------------------------|-------|------------|------------|----------------|----------|----------|----------|---------------------|
| 1 ^[5] | 5.642 | 77.93 | 78.12 | 175.7 | 3.66 | 3.47 | 3.74 | 3.31 |
| 3 ^[9] | 5.755 | 82.79 | 81.16 | 178.1 | 3.52 | 3.43 | 3.52 | 3.34 ^[a] |
| 4 ^[10] 1. Paar | 5.669 | 81.03 | 81.60 | 176.8 | 3.52 | 3.61 | 3.68 | 3.41 |
| 4 ^[10] 2. Paar | 5.614 | 80.89 | 80.77 | 175.3 | 3.69 | 3.22 | 3.74 | 3.30 |
| 5 ^[11] | 5.514 | 78.81 | 82.47 | 179.2 | 3.43 | 3.18 | 3.52 | 3.46 |
| 6 ^[5] | 4.819 | 81.26 | 75.43 | 178.1 | 4.41 | 3.47 | 3.91 | 3.40 |
| 7 ^[5] | 5.583 | 83.40 | 82.52 | 179.6 | 3.58 | 3.48 | 3.50 | 3.36 |
| 8 ^[10] | 5.824 | 95.99 | 98.51 | 179.2 | 3.51 | 3.96 | 3.86 | 4.44 |
| 9 ^[12] | 5.487 | 75.33 | 78.53 | 174.9 | 3.65 | 3.27 | 3.90 | 3.51 |
| 10 ^[13] | 6.015 | 77.81 | 78.56 | 177.6 | 3.31 | 4.94 | 3.32 | 5.02 |
| 11 ^[14] | 6.890 | 83.49 | 85.49 | 179.4 | 4.74 | 6.05 | 4.88 | 6.15 |

[a] Wasserstoffatome durch Rechnung hinzugefügt (nicht im ursprünglichen Datensatz enthalten).

Tabelle 3: Halbsandwichkomplexe, die als 1:1-Paare von Diastereomeren im selben Einkristall kristallisieren.

| Nr. | Verbindung |
|-----|--|
| 1 | $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}((S)\text{-methylvalinatsalicylaldiminat})\text{Cl}]^{[5]}$ |
| 3 | $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}((S)\text{-1-phenylethylsalicylaldiminat})\text{Cl}]^{[9]}$ |
| 4 | $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}((R)\text{-1-hydroxybut-2-yl-salicylaldiminat})\text{Cl}]^{[10]}$ |
| 5 | $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(2\text{-}(S)\text{-2'-methoxy-1,1'-binaphthylsalicylaldiminat})\text{Cl}]^{[11]}$ |
| 6 | $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}((S)\text{-methylvalinatsalicylaldiminat})\text{I}]^{[5]}$ |
| 7 | $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Os}((S)\text{-1-phenylethylsalicylaldiminat})\text{Cl}]^{[5]}$ |
| 8 | $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}((R)\text{-1-hydroxybut-2-yl-pyrrolylaldiminat})\text{Cl}]^{[10]}$ |
| 9 | $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}((S)\text{-1-phenylethylsalicylaldiminat})\text{Cl}]^{[12]}$ |
| 10 | $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}((S)\text{-alaninat})\text{-9-ethylguaninat}]^{[13]}$ |
| 11 | $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}((S)\text{-1-phenylethyl-4,6-di-tert-butylsalicylaldiminat})\text{Cl}]^{[14]}$ |
| 12 | $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}((S)\text{-1-phenylethylsalicylaldiminat})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4^{[15]}$ |
| 13 | $[(\eta^6\text{-}p\text{-Mesitylen})\text{Ru}((S)\text{-alaninat})\text{Cl}]^{[16]}$ |
| 14 | $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{chiraphosO})\text{Cl}]^{[17]}$ |
| 15 | $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}((S)\text{-prolinat})\text{Cl}]^{[18,19]}$ |
| 16 | $\{(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})[\text{Ru}((S)\text{-2-(1-dimethylamino)ethylphenyl-2-en})\text{Cl}]\text{PF}_6\}^{[20]}$ |
| 17 | $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\kappa^2\text{-L-AlaGlyGlyOMe})\text{Cl}]^{[21]}$ |
| 18 | $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}((S)\text{-alaninat})\text{Cl}]^{[13]}$ |

des Paares auf, während die Ru-Ru-Abstände außerhalb der Paare wegen der voluminösen Binaphthylsubstituenten 10.52 Å und größer sind.^[11] Das Iod-Analogon von **1**, **6**, bildet Einkristalle mit zwei Diastereomeren im 1:1-Verhältnis, wobei sich das Erkennungsmuster nur soweit ändert, wie für die Substitution von Cl durch I erwartet wird.^[5] Interessanterweise kokristallisieren die Diastereomere der Os-Verbindung **7** wie beim Ru-Analogon **3**, das exakt das in Abbildung 2 dargestellte molekulare Erkennungsmuster einnimmt, während die Ru- und Os-Verbindungen **1** und **2** sich in dieser Beziehung unterscheiden.^[5]

Das Paarbildungsmotiv von Halbsandwichkomplexen mit einer (Cy)M-Einheit und zwei elektronegativen Substituenten X und Y erklärt auch die 1:1-Cokristallisation von Diastereomeren dreibeiniger Klavierstuhlkomplexe mit anderen Liganden als Salicylaldiminaten. In Komplex **8**^[10] (Tabelle 3) übernimmt das Pyrrolat-N-Atom die Rolle des Salicylat-O-Atoms in **1–7**. Die C-H...N(Pyrrolat)-Abstände sind jedoch etwas größer als die C-H...O(Salicylat)-Abstände, und die „Z-Anordnung“ ist verzerrt (Tabelle 2). Überraschenderweise gesellt sich der $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}$ -Komplex **9** zu den Halbsandwichkomplexen, die 1:1-Cokristallisation von Diastereomeren zeigen.^[12] Ein kleiner Rh...Rh-Abstand von 5.49 Å innerhalb des Paares und starke Wasserstoffbrücken, C-H...O und C-H...Cl (Tabelle 2), mit dem Cyclopentadienylring erzeugen ein molekulares Erkennungsmotiv, das dem in Abbildung 2 dargestellten stark ähnelt.

In der ersten Arbeit über 1:1-Cokristallisation von Diastereomeren dreibeiniger Klavierstuhlkomplexe beschrieben Sheldrick und Heeb 1990 den Benzol-Ruthenium-Komplex **10**.^[13] Die Diastereomere von **10** sind zwar zur Bildung von Inversionspaaren nicht prädestiniert (das N-Atom der NH₂-Gruppe kommt als Acceptor für Wasserstoffbrücken genauso wenig infrage wie das N-Atom des 9-Ethylguaninat-Liganden), trotzdem tritt 1:1-Cokristallisation der Diastereomere in Form der invertierten Klavierstühle ein. Dabei bilden

die Alaninat-O-Atome starke Wasserstoffbrücken zu den Benzolliganden der Nachbarmoleküle (Tabelle 2). Der Ru-Ru-Abstand ist zwar etwas größer als in den Verbindungen **1** und **3–9**, aber alle Charakteristika der Inversionspaare wie das „liegende Z“ der Zentroid-Ru-Ru-Zentroid-Anordnung sind vorhanden. In den invertierten Klavierstühlen der Komplexe **1** und **3–9** paaren sich die Diastereomere mit ihren „racemischen“ Seiten. Bei Verbindung **10** ist das anders: Hier liegen die Alaninatliganden, die die Zentrosymmetrie stören, in der Mitte zwischen den Paaren. Allerdings sind die Unterschiede zwischen den Wasserstoff- und Methylsubstituenten am Chiralitätszentrum des Alanins klein.

Der Komplex **11** zeigt ebenfalls 1:1-Cokristallisation der Diastereomere.^[14] Jedoch ist das molekulare Erkennungsmotiv des invertierten Klavierstuhls etwas verzerrt, was zum Teil auf eine Rotation des Cymolrings bezüglich der O_{Sal}- und Cl-Substituenten des anderen Moleküls innerhalb des Paares zurückzuführen ist. Die erwarteten Wasserstoffbrücken gehen zwar verloren (Tabelle 2), allerdings existieren in **11** C-H...Cl-Wasserstoffbrücken von 3.64 und 3.79 Å Länge zwischen der C-H-Bindung, die sich am nächsten zum Methylsubstituenten befindet, und dem Chlorliganden des gegenüberliegenden Moleküls.

Anders als **1–11** ist **12** ein Salz. Trotz der positiven Ladungen ordnen sich die Kationen ($R_{\text{Ru},\text{SC}}$)- und ($S_{\text{Ru},\text{SC}}$)-[(Cy)Ru(O-N)(OH₂)]⁺ im Verhältnis 1:1 an.^[15] Die Verbindung [(Mesitylen)Ru(O-N)Cl] (**13**)^[16] bildet im Kristall auch 1:1-Paare von ($R_{\text{Ru},\text{SC}}$)-**13**/($S_{\text{Ru},\text{SC}}$)-**13**. In **12** und **13** liegen kleine intermolekulare Ru-Ru-Abstände vor, jedoch keine C-H...X/Y-Wasserstoffbrücken (Tabelle 2). Die Winkel Cy1-Ru1-Ru2 (120.5°) und Cy2-Ru2-Ru1 (118.0°) in **12** sowie Mesitylen1-Ru1-Ru2 (125.4°) und Mesitylen2-Ru2-Ru1 (122.1°) in **13** sind weitaus größer als 90° – die entsprechenden Winkel in **1–11** sind dagegen kleiner als 90° (Anordnung als „liegendes Z“). In der Verbindung [(Cy)Ru(chiraphosO)-Cl]SbF₆^[17] (**14**; chiraphos = 2,3-Bis(diphenylphosphanyl)butan) wäre ein Aufbau des invertierten Klavierstuhlmotivs unter Beteiligung der (Cy)Ru-Teilstruktur und der beiden elektronegativen Substituenten O_{pp} und Cl zwar vorstellbar, stattdessen aber bildet sich eine Struktur, in der die diastereomeren Kationen durch die voluminösen SbF₆⁻-Ionen getrennt sind. Der Komplex [(C₅Me₅)Ir(O-N)Cl]^[18,19] (**15**) und das Salz [(C₆H₆)Ru(C-N)(dbp)]PF₆^[20] (**16**; C-N = C₆H₅-CH(Me)-NMe₂ (Metallierung in *ortho*-Position), dbp = 1-Phenylbenzodiphosphol) zeigen zwar 1:1-Cokristallisation von Diastereomeren, in beiden Fällen sind die strukturellen Gegebenheiten allerdings so unterschiedlich, dass das in Abbildung 2 dargestellte molekulare Erkennungsmotiv nicht verwirklicht werden kann. Gleiches gilt für den (C₆Me₆)Ru-Komplex **17**,^[21] bei dem der kleinste Ru...Ru-Abstand im Kristall 7.17 Å beträgt. Der Benzol-Ruthenium-Komplex **18**^[13] erfüllt mit dem Alaninat-O-Atom und dem Chloridliganden zwar alle Voraussetzungen, um Wasserstoffbrücken mit dem Benzolring eines Nachbarmoleküls und damit das in Abbildung 2 dargestellte molekulare Erkennungsmotiv auszubilden – dies wird aber nicht beobachtet. Bedingt durch die geringe Größe des Alaninatliganden findet man zwar zwei kleine intermolekulare Ru-Ru-Abstände von 5.85 und 5.98 Å, aber nicht die Form der invertierten Klavierstühle.

Die Verbindungen **1** und **3–9** folgen dem molekularen Erkennungsmotiv der invertierten Klavierstühle (Abbildung 2) einschließlich des „liegenden Z“ für die Anordnung $\text{Ar}_{\text{Zentroid}}\text{-M-M-Ar}_{\text{Zentroid}}$. Alle $\text{M1}\cdots\text{M2}$ -Abstände liegen im engen Bereich zwischen 5.49 und 5.82 Å (Tabelle 2). Bemerkenswerterweise umfasst dieser Satz von Komplexen nicht nur Ru-, sondern auch Os- und Rh-Verbindungen, nicht nur Cymol-, sondern auch Cyclopentadienyl- und Benzolderivate, nicht nur Chlor-, sondern auch Iodliganden und nicht nur Salicylaldiminate, sondern auch Pyrrolylaldiminate. Außerdem unterscheiden sich die meisten Verbindungen beträchtlich durch den chiralen Stickstoffsubstituenten. In allen Paaren mit *p*-Cymolliganden befinden sich die Isopropyl- und die Methylsubstituenten des Cymolrings der Inversions-symmetrie folgend auf entgegengesetzten Seiten – außer im Komplex **1**, in dem die beiden Isopropyl- und Methylgruppen auf denselben Seiten liegen. Des Weiteren befindet sich der Isopropylrest gewöhnlich auf der Seite des Sauerstoffsubstituenten im selben Molekül (und des Halogensubstituenten im gegenüberliegenden Molekül), außer beim Iodderivat **6** und bei Molekül **2** in **1**. In **8** befinden sich die Isopropylsubstituenten auf der Seite des Pyrrolylsystems.

Das Phänomen der 1:1-Cokristallisation von Diastereomeren wird von (Cy)Ru-Halbsandwichkomplexen dominiert. Beispiele dafür sind **1**, **3–8** und **11**. Es existiert jedoch eine feine Balance zwischen 1:1-Cokristallisation und Kristallisation als reines Diastereomer. Ein Beispiel ist Komplex **2**, der in Form des reinen ($R_{\text{Os}}, S_{\text{C}}$)-Diastereomers kristallisiert,^[2,5] obwohl er sämtliche Voraussetzungen für die Bildung von Inversionspaaren erfüllt. Bei beiden Kristallisationstypen (Diastereomerenverhältnis 50:50 oder 100:0) sind asymmetrische Transformationen bezüglich der Metallkonfiguration beteiligt,^[4] die aber vermutlich nicht der Grund für die Entstehung des einen oder anderen Typs sind.

Das molekulare Erkennungsmotiv der invertierten Klavierstühle (Abbildung 2) erklärt das gehäufte Auftreten der 1:1-Cokristallisation von Diastereomeren, weil Diastereomere $[(\text{Ar})\text{MXY}(\text{NR}^*)]$ mit der gleichen Chiralität des NR^* -Substituenten und unterschiedlichen Metallkonfigurationen sich mit ihren „racemischen“ R_{M} - und S_{M} - $[(\text{Ar})\text{MXY}]$ -Seiten paaren, wobei die NR^* -Substituenten nicht am molekularen Erkennungsprozess beteiligt sind. Folglich sollten andere Komplexe, die das Strukturelement $(\text{Ar})\text{MXY}$ mit X und Y als elektronegativen Substituenten enthalten, dieses molekulare Erkennungsmotiv aufweisen, auch wenn Chiralität, Cokristallisation von Diastereomeren usw. keine Rolle spielen. Da das Motiv vor allem bei $[(\text{Cy})\text{Ru}(\text{O-N})\text{Hal}]$ -Verbindungen gefunden wurde, suchten wir im Cambridge Crystallographic Data Centre nach $[(p\text{-Cymol})\text{RuHal}_2]$ -Komplexen. Zehn der 19 Einträge für $[(\text{Cy})\text{RuLCl}_2]$ -Komplexe (L = Pyridin, Amin- und Phosphan)^[22–30] passten gut in das molekulare Erkennungsmuster von Abbildung 2.^[22–30] Neun Komplexe (L = Carben^[31] und Phosphan^[27,29,32–36]) folgen nicht diesem Muster. Die Situation ist daher analog wie bei den in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen: Das molekulare Erkennungsmotiv der invertierten Klavierstühle ist eine attraktive Möglichkeit, aber es wird nicht erzwungen. Es gibt Komplexe, die ihm zwar folgen könnten, es aber nicht tun. Interessanterweise führt jedoch das gehäufte Auftreten

von Paarbildung zur bevorzugten 1:1-Cokristallisation von Diastereomeren, wie für die dreibeinigen Klavierstuhlkomplexe beobachtet wurde.

Eingegangen am 17. September 2002,
veränderte Fassung am 15. Januar 2003 [Z50181]

Stichwörter: Chiralität · Kristallwachstum · Molekulare Erkennung · Ruthenium · Sandwichkomplexe

- [1] J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates, and Resolutions*, Wiley, New York, **1981**, S. 295.
- [2] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 866.
- [3] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1499.
- [4] H. Brunner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 905.
- [5] H. Brunner, T. Zwack, M. Zabel, W. Beck, A. Böhm, *Organometallics*, eingereicht.
- [6] C. Lecomte, Y. Dusauroy, J. Protas, J. Tirouflet, A. Dormond, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 67.
- [7] H. Brunner, *Enantiomer* **1997**, *2*, 133.
- [8] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [9] S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1627.
- [10] H. Brunner, T. Neuhierl, B. Nuber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1877.
- [11] H. Brunner, M. Weber, M. Zabel, *Synthesis*, eingereicht.
- [12] H. Brunner, A. Köllnberger, M. Zabel, *Polyhedron*, eingereicht.
- [13] W. S. Sheldrick, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *168*, 93.
- [14] R. K. Rath, M. Nethaji, A. K. Chakravarty, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1929.
- [15] S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3851.
- [16] L. C. Carter, D. L. Davies, K. T. Duffy, J. Fawcett, D. R. Russel, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1559.
- [17] J. W. Faller, X. Liu, J. Parr, *Chirality* **2002**, *12*, 325.
- [18] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 767.
- [19] D. Carmona, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. P. Lamata, E. San José, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, C17.
- [20] S. Attar, V. J. Catalano, J. H. Nelson, *Organometallics* **1996**, *15*, 2932.
- [21] R. Krämer, M. Maurus, K. Polborn, K. Sünkel, C. Robl, W. Beck, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1518.
- [22] D. K. Gupta, A. N. Sahay, D. S. Pandey, N. K. Jha, P. Sharma, G. Espinosa, A. Cabrera, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 13.
- [23] G. Bruno, M. Panzalone, F. Nicolo, C. G. Arena, P. Cardiano, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, e429.
- [24] I. Moldes, E. de la Encarnacion, J. Ros, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 165.
- [25] S. Serron, S. P. Nolan, Yu. A. Abramov, L. Brammer, J. L. Petersen, *Organometallics* **1998**, *17*, 104.
- [26] B. Therrien, T. R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, F. Gilardoni, J. Weber, *Organometallics* **1998**, *17*, 330.
- [27] A. Hafner, A. Muhlebach, P. A. van der Schaaf, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2121.
- [28] A. K. Burrell, A. J. Steedman, *Organometallics* **1997**, *16*, 1203.
- [29] K. D. Redwine, H. D. Hansen, S. Bowley, J. Isbell, M. Sanchez, D. Vodak, J. H. Nelson, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2000**, *30*, 379.
- [30] P. Pertici, E. Pitzalis, G. U. Barretta, F. Marchetti, P. Salvadori, *Gazz. Chim. Ital.* **1995**, *125*, 27.

- [31] W. A. Herrmann, C. Kochler, L. J. Gossen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1627.
- [32] J. F. Van der M. Uria, S. Garcia-Granda, J. A. Cabeza, I. del Rio, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 1064.
- [33] S. E. Durrant, M. B. Smith, A. M. Z. Slawin, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 780.
- [34] C. G. Arena, S. Calamia, F. Faraone, C. Graiff, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3149.
- [35] C. S. Allardyce, P. J. Dyson, D. J. Ellis, S. L. Heath, *Chem. Commun.* **2001**, 1396.
- [36] J. W. Faller, B. P. Patel, M. A. Albrizzio, M. Curtis, *Organometallics* **1999**, 18, 3096.