

## SYNTHESEN VON MONO- UND DISUBSTITUIERTEN RUTHENOCENEN

OTHMAR HOFER UND KARL SCHLÖGL

*Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien (Österreich)*

(Eingegangen den 12. Februar 1968)

### SUMMARY

Syntheses of ruthenocene derivatives, such as methylruthenocene (V), ethynylruthenocene (IX), 1,2-( $\alpha$ -oxotetramethylene)ruthenocene (XIII) and methylruthenocencarboxylic acids (XIVa)–(XIVc) (and of derivatives thereof) are described. From these compounds, (XIII) and (XIVa) are of especial interest for stereochemical investigations. (XIII) was prepared by cyclization of ruthenocenylbutyric acid, (XIV) from (V) by substitution reactions (such as lithiation and carboxylation, acylation with diphenylcarbonyl chloride, cyanation and formylation) and subsequent transformations of the methylruthenocene derivatives formed. (V) is accessible from [(dimethylamino)methyl]ruthenocene, and (IX) from acetyl-ruthenocene by chloroformylation and fragmentation.

The analyses of mixtures of isomeric methylruthenocenes as well as the assignments of structures to the pure isomers are easily possible by NMR spectroscopy.

### ZUSAMMENFASSUNG

Es werden Synthesen von Ruthenocenderivaten, wie Methylruthenocen (V), Äthynylruthenocen (IX), 1,2-( $\alpha$ -Oxotetramethylen)ruthenocen (XIII) und Methylruthenocencarbonsäuren (XIVa)–(XIVc) (und ihren Derivaten) beschrieben, von denen für stereochemische Untersuchungen vor allem (XIII) und (XIVa) von Interesse sind. (XIII) wurde durch Ringschluß von Ruthenocenylbuttersäure, (XIV) aus (V) durch Substitutionsreaktionen (wie Lithionierung und Carboxylierung, Acylierung mit Diphenylcarbonylchlorid, Cyanierung und Formylierung) und anschließende Umwandlung der gebildeten Methylruthenocen-derivate erhalten. (V) ist aus [(Dimethylamino)methyl]ruthenocen, (IX) aus Acetyl-ruthenocen durch Chlorformylierung und Fragmentierung zugänglich.

Die Analyse von Gemischen isomerer Methylruthenocene und die Strukturzuordnung der Isomeren gelingen glatt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie.

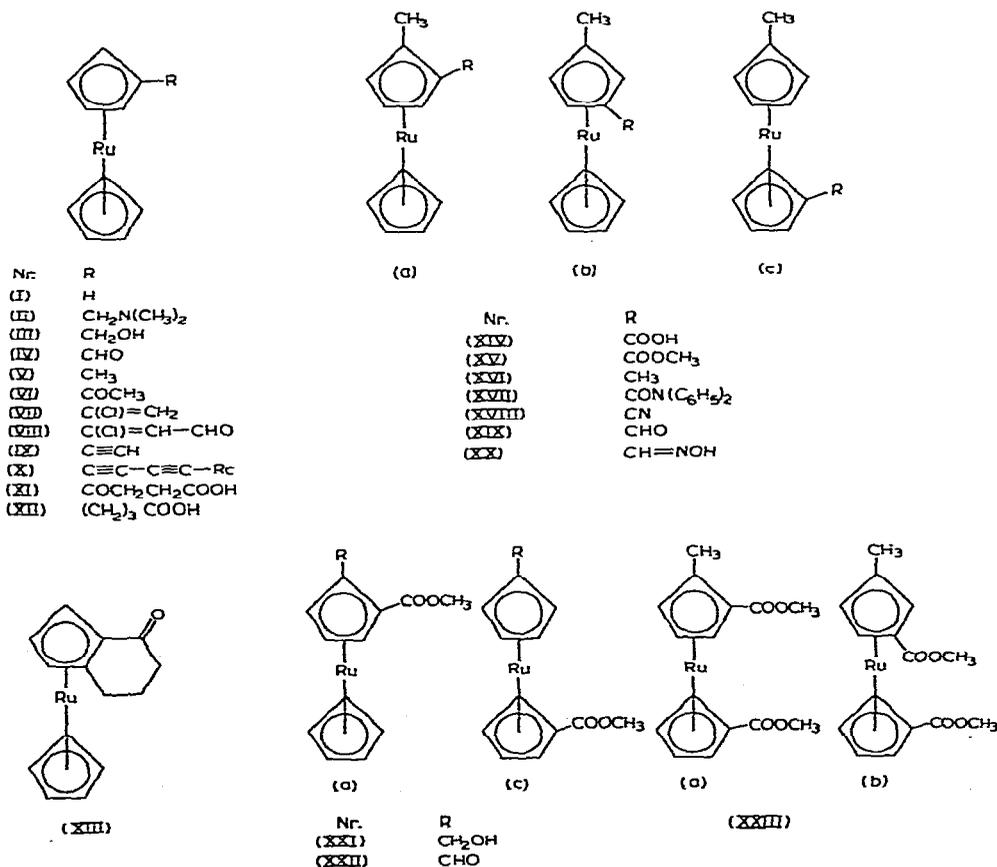
### EINLEITUNG

Im Verlauf von Untersuchungen auf dem Gebiet der Stereochemie von Metallocenen wurden bisher Ferrocen-, Cymantren\*- und Benchrotren\*-derivate ziem-

\* Cymantren =  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl; Benchrotren =  $\pi$ -Benzol-Cr-tricarbonyl (vgl. Ref. 1).

lich ausführlich studiert<sup>1</sup>. Es sollten in diese Studien nun auch Ruthenocenderivate mit einbezogen und ihre optischen Eigenschaften mit denen analoger Ferrocenderivate verglichen werden<sup>2</sup>. Hierfür war als erster Schritt die Synthese homoannular disubstituierter (also chiraler) Ruthenocene erforderlich, wovon in Analogie zum Ferrocen (und anderen Metallocenen)<sup>1</sup> besonders das homoannular überbrückte Keton 1,2-( $\alpha$ -Oxotetramethylen)ruthenocen (XIII) und die Methylruthenocen- $\alpha$ -carbonsäure (XIVa) von Interesse waren.

Bei der Darstellung dieser und anderer Verbindungen konnten wir uns auf entsprechende synthetische Erfahrungen in der Ferrocenreihe<sup>1,3</sup> und auf erprobte analytische Methoden, wie Dünnschichtchromatographie (DC)<sup>4</sup>, IR-Spektroskopie<sup>1</sup> und vor allem kernmagnetische Resonanz (NMR)<sup>5</sup> stützen. Substitution eines Ruthenocenderivates wie etwa Methylruthenocen kann ja zu drei Isomeren ( $\alpha$ - $\beta$ - und 1,1'-)\* führen, für deren Trennung und Strukturzuordnung sich die genannten Methoden auch hier ausgezeichnet bewährt haben (s. S. 448, 449).



\* Zur  $\alpha$ , $\beta$ -Nomenklatur von disubstituierten Metallocenen vgl. Ref. 1 (S. 481 bzw. 41).

## DARSTELLUNG

*Methylruthenocen (V) und Äthinylruthenocen (IX)*

Als Ausgangsprodukt für die unten beschriebenen disubstituierten Ruthenocene (XIV)–(XX) diente das bisher nicht beschriebene Methylruthenocen (V), für das daher eine rationelle Synthese erforderlich war. Zur Einführung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in Ruthenocen (I), (dessen Synthese wir hinsichtlich der Aufarbeitung verbessern konnten, vgl. Beschreibung der Versuche), wählten wir die Mannich-Reaktion; die dabei in guten Ausbeuten erhaltene Mannichbase (II) lieferte bei der Umsetzung ihres Methojodides mit  $\text{OH}^-$  (Hydroxymethyl)ruthenocen (III), das mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  zum gewünschten "Kohlenwasserstoff" (V) reduziert werden konnte. Die Gesamtausbeute an (V), bezogen auf umgesetztes (I), betrug dabei 68 % d. Th.

(III) ließ sich mit aktiviertem  $\text{MnO}_2$  in über 90 % Ausbeute in den Ruthenocenaldehyd (IV) überführen, der bei der Vilsmeier-Formylierung von (I) in nur 9 % Ausbeute erhalten wird<sup>6</sup>.

Hier wie im folgenden waren die Schmelzpunkte der (gut kristallisierenden) Ruthenocenderivate jeweils um 15–40° höher als die der entsprechenden Ferrocenverbindungen.

Im Hinblick auf die Synthese des für die stereochemischen Untersuchungen (s. die folgende Mittlg.)<sup>7</sup> interessanten (optisch aktiven) 1-Äthynyl-2-methylruthenocens (aus dem entsprechenden 1-Acetyl-2-methylruthenocen) war die Darstellung von Äthinylruthenocen (IX) von Bedeutung. Dabei interessierte uns auch der Reaktionsschritt  $\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CHO}$ . Bei der Chlorformylierung von Acetylferrocen mit Dimethylformamid/ $\text{POCl}_3$  wird im Gegensatz zu anderen Aromaten wegen der elektronenliefernden Wirkung des Fc-Restes die Zwischenstufe des Chlorvinylferrocens,  $\text{Fc}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ , durchlaufen<sup>8</sup>. Es konnten hierbei nach 10 Min bei 20° 60 % dieses Produktes isoliert werden, während aus Acetylcymantren Chlorvinylcymantren—wenn überhaupt—nur in Spuren gebildet wird<sup>8</sup>. Auch beim Acetyl-ruthenocen (VI) war nach 6 Min bei 20° das Chlorvinyl-derivat (VII) in 43 % Ausb. entstanden. Zu diesem Zeitpunkt lagen allerdings neben (VII) bereits 17 % des Chloracroleins (VIII) vor. Läßt man den Vilsmeier-Komplex längere Zeit (1 Std.) auf (VI) einwirken, dann entsteht fast ausschließlich (VIII). Sowohl (VII) als auch (VIII) lieferten bei der Behandlung mit  $\text{NaNH}_2$  in flüss.  $\text{NH}_3$  das gewünschte Acetylen (IX) in glatter Reaktion.

Äthinylruthenocen wurde außer durch sein IR- bzw. NMR-Spektrum auch durch Hydratisierung zu (VI) und die oxydative Dimerisierung zum Butadiänylen-1,4-bis(ruthenocen) (X) charakterisiert bzw. identifiziert.

*1,2-( $\alpha$ -Oxotetramethylen)ruthenocen (XIII)*

In Analogie zum Ferrocen oder Cymantren<sup>1</sup> bot die Cyclisierung der Ruthenocenylobuttersäure (XII) eine bequeme Möglichkeit, um zu einem reinen  $\alpha$ -disubstituierten (und damit chiralen) Produkt zu gelangen. Die für (XII) benötigte Ketsäure (XI) wurde durch Friedel-Crafts-Acylierung von Ruthenocen mit Bernstein-säureanhydrid/ $\text{AlCl}_3$  erhalten. Wegen der im Vergleich zum Ferrocen größeren Reaktionsträgheit von (I) gegenüber elektrophiler Substitution<sup>9,10</sup> mußten energiereichere Bedingungen als beim Ferrocen angewendet werden. Die dann in 67 % Ausb. erhaltene Ketsäure (XI) wurde nach Clemmensen zur Buttersäure (XII) reduziert,

und letztere mit Polyphosphorsäure zum Keton (XIII) cyclisiert.

Die aus (XIII) durch Reduktion erhältlichen, isomeren Carbinole sind in der Literatur bereits erwähnt<sup>11</sup>.

#### Methylruthenocen- $\alpha$ -carbonsäure (XIVa)

Zur Darstellung der isomeren Methylruthenocencarbonsäuren (XIVa)–(XIVc), von denen wie erwähnt besonders das  $\alpha$ -Isomere (XIVa) von Interesse war (vgl. Ref. 7), haben wir in Analogie zu den Synthesen entsprechender Ferrocenderivate<sup>3</sup> die folgenden Methoden geprüft:

1. *Lithionierung und Carboxylierung von Methylruthenocen (V)*. Die Lithionierung von Ruthenocen verläuft glatter als beim Ferrocen<sup>9</sup>. Daher erhielt man bei der Lithionierung und nachfolgenden Carboxylierung von (V) (im Vergleich zum Dimethylferrocen)<sup>3</sup> bessere Ausbeuten eines Säuregemisches, in dem jedoch auch nach kurzen Reaktionszeiten immer schon Dicarbonsäuren vorlagen. Das durch NMR-Analyse der Methylester (XVa)–(XVc) festgestellte Isomerenverhältnis (s. Tabelle 3) betrug bei einem Molverhältnis Butyllithium/(V)  $\approx 6$  und 20 Stdn. Reaktionsdauer (XVa) : (XVb) : (XVc)  $\approx 10 : 20 : 70$ , bei den Dicarbonsäureestern (XXIIIa) : (XXIIIb)  $\approx 27 : 73$ .

Auch bei einem geringeren Überschuß von Butyllithium (BuLi/(V)  $\sim 2.5$ ) und kürzerer Zeit (5 Stdn.) trat bei nur geringem Gesamtumsatz ( $\sim 5\%$ ) wieder Disubstitution auf.

2. *Acylierung von (V) mit Diphenylcarbamylochlord/AlCl<sub>3</sub> und nachfolgende Hydrolyse der Diphenylamide (XVIIa)–(XVIIc)*. Auch hier sind zur Erzielung guter Ausbeuten (bis 60%) an (XVII) wieder energischere Bedingungen als beim Ferrocen notwendig. (Unter analogen Bedingungen wie beim Methylferrocen<sup>3</sup> beträgt der Umsatz nur 4% gegenüber 45% bei Fc-CH<sub>3</sub>).

Hydrolyse der Diphenylamide (XVIIa)–(XVIIc), anschließende Veresterung des Säuregemisches (XIVa)–(XIVc) mit Diazomethan und NMR-Analyse des Estergemisches (XVa)–(XVc) ergab ein Isomerenverhältnis von (XVa) : (XVb) : (XVc)  $\approx 7 : 43 : 50$  (Tabelle 3). Gegenüber der entsprechenden Substitution am Methylferrocen (vgl. Tabelle 3) ist also das Verhältnis stark zugunsten von  $\beta$  verschoben. (Vgl. jedoch Fußnote b der Tabelle 3).

3. *Cyanierung von (V) mit HCN und Hydrolyse der Nitrile (XVIIIa)–(XVIIIc)*. Diese Reaktion, die beim Methylferrocen (Umsetzung des Ferriceniumsalses mit flüss. HCN) ziemlich glatt verläuft<sup>12</sup>, erwies sich bei (V) als wenig günstig, da bei relativ geringem Umsatz (ca. 20%) kein Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden konnte. Das Isomerenverhältnis beträgt bei den Nitrilen (XVIIIa) : [(XVIIIb) + (XVIIIc)]  $\approx 44 : 56$  (die Methylsignale von (XVIIIb) und (XVIIIc) sind nicht aufgetrennt); durch Hydrolyse der Nitrile zu den Säuren (XIVa)–(XIVc) und anschließende Veresterung konnte jedoch das Verhältnis bei den Methylestern (XVa)–(XVc) als (XVa) : (XVb) : (XVc)  $\approx 42 : 16 : 42$  ermittelt werden, womit bewiesen war, daß bei der Hydrolyse keine nennenswerte Verschiebung des Verhältnisses eingetreten war. Gegenüber Methylferrocen (Tabelle 3) ist die deutliche Zunahme der 1'-Substitution (auf Kosten der  $\beta$ -Position) bemerkenswert.

4. *Vilsmeier-Formylierung von (V) und Umwandlung der Aldehyde (XIXa)–(XIXc)*. Die Vilsmeier-Formylierung von (V) verlief ziemlich unbefriedigend. Immerhin reicht die Aktivierung durch die CH<sub>3</sub>-Gruppe aus, um die Ausbeute gegen-

über der Formylierung von (I) von 9%<sup>6</sup> auf 34% zu steigern; der Umsatz liegt aber noch immer weit unter dem des Methylferrocens (85–90%)<sup>3</sup>. Auch bei dieser Substitutionsreaktion ist die  $\alpha$ -Stellung gegenüber Methylferrocen benachteiligt (vgl. Tabelle 3).

Die Umwandlung der Aldehyde (XIXa)–(XIXc) in die Säuren (XIVa)–(XIVc) durch Dehydratisierung der Oxime (XXa)–(XXc) mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid zu den Nitrilen (XVIIIa)–(XVIIIc) (die mit den nach Methode 3 erhaltenen identisch waren) und Hydrolyse zu (XIVa)–(XIVc) bot keine Schwierigkeiten.

5. *Lithionierung und Carboxylierung von [(Dimethylamino)methyl]ruthenocen (II)*. Den Befund, daß die Lithionierung von [(Dimethylamino)methyl]ferrocen ausschließlich in  $\alpha$ -Stellung erfolgt<sup>13</sup>, haben wir zu einer rationellen Synthese der Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure ausgenützt<sup>14</sup>. Eine analoge Synthese von (XIVa) aus (II) stieß jedoch auf Schwierigkeiten. Einerseits erfolgte die Lithionierung von (II) in  $\alpha$ - und 1'-Stellung ( $\beta$ -Substitution tritt nicht ein), und andererseits erfolgte bei der Umwandlung von  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  in  $\text{CH}_3$  (durch Reduktion des Methosulfates mit Na-Amalgam, vgl. Ref. 14) auch Umsetzung zu  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Dementsprechend lagen nach Veresterung des Säuregemisches mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  am DC mehrere Flecken vor, die den isomeren Monocarbonsäureestern (XVa) und (XVc), dem Dicarbonsäureester (XXIIIa), sowie den (Hydroxymethyl)ruthenocen-mono- [(XXIa), (XXIc)] bzw. -dicarbonsäureestern zugeordnet werden konnten. Diese Hydroxymethylderivate ließen sich jedoch durch Oxydation mit aktiviertem  $\text{MnO}_2$  und anschließende Clemmensen-Reduktion der dabei gebildeten Aldehyde [wie (XXII)] in die gewünschten Methylruthenocencarbonsäureester [(XVa), (XVc) bzw. (XXIIIa)] überführen.

Erwartungsgemäß steigt bei längeren Reaktionszeiten und einem größeren Überschuß von BuLi—diese Bedingungen sind zur Erzielung von guten Gesamtausbeuten nötig—der Anteil an Dicarbonsäure [nach Veresterung: (XXIIIa)], jedoch auf Kosten von (XIVc), während der Anteil von (XIVa) zunimmt (vgl. Tabelle 1). Das primär 1'-substituierte Produkt wird also bevorzugt weiter lithioniert, und zwar ausschließlich in  $\alpha$ -Stellung zu  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; der isomere Ester (XXIIIb), den man bei der Lithionierung und Carboxylierung von Methylruthenocen erhält (s. Methode 1) war ebenso wie (XIVb) bzw. (XVb) nicht nachzuweisen.

Zur Darstellung der gewünschten Säure (XIVa) wurde also folgender Weg beschritten: Lithionierung von (II) und anschließende Carboxylierung—Darstellung des Methosulfates und Umsetzung mit  $\text{OH}^-$  zu den (Hydroxymethyl)ruthenocencarbonsäuren—Veresterung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  und Oxydation des Estergemisches mit

TABELLE 1

LITHIONIERUNG UND CARBOXYLIERUNG VON [(*N,N*-DIMETHYLAMINO)METHYL]RUTHENOCEN (II)

Molverhältnis n-BuLi/(II)	Reaktions- zeit (Stdn.)	Ausbeuten an Carbonsäuremethylestern [% d. Th., bezogen auf (II)] <sup>a</sup>		
		(XVa)	(XVc)	(XXIIIa)
3	4	13	8	Spuren (DC!)
3	20	19	5	4
3.6	25	25	4	11

<sup>a</sup> Ermittelt durch Veresterung des Säuregemisches und Auftrennung durch präparative DC.

MnO<sub>2</sub>—Clemmensenreduktion der Formylruthenocencarbonsäureester und chromatographische Auftrennung der Ester (XVa), (XVc) und (XXIIIa). Trotz dieser eher umständlichen Synthese ist die Ausbeute an reinem (XVa) annehmbar, nämlich 25 % d. Th., bezogen auf (II). Zusätzlich konnten aus dem nichtmetallierten (II), das dann bei der Reaktion des Methosulfates mit OH<sup>-</sup> (III) liefert, noch 21 % d. Th. an Methylruthenocen (V) gewonnen werden. Die Verseifung der Ester (XVa–c) verläuft praktisch quantitativ.

Die Darstellung einiger Derivate von (XIVa), vor allem die Umwandlung von COOH in COCH<sub>3</sub> und CH=CH<sub>2</sub>, ist in der folgenden Arbeit beschrieben<sup>7</sup>.

#### KERNMAGNETISCHE RESONANZ

Die NMR-Daten der untersuchten Methylruthenocenderivate sind in der Tabelle 2 enthalten. Für die nicht aufgetrennten Methyl-derivate [wie (XIVa)–(XIVc), (XVb), (XVIIIa)–(XVIIIc) und (XIXa)–(XIXc)] wurden die Methylsignale aus den Spektren der Gemische entnommen. In allen Fällen sind zum Vergleich auch die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen der entsprechenden Ferrocenderivate angeführt.

Wie schon bei anderen Metallocenen<sup>1,5</sup>, leistete auch bei den Ruthenocenderivaten die NMR-Spektroskopie sehr gute Dienste zur Analyse von Isomeren-gemischen bzw. zur Strukturermittlung. Hierfür sind bei den Methylruthenocenderivaten die Lagen der Methylsignale besonders geeignet. In Analogie zu den übrigen

TABELLE 2

NMR-SPEKTREN VON SUBSTITUIERTEN METHYLRUTHENOCENEN<sup>a</sup>

Verbdg. Nr.	R	Stellung von R	Ringprotonen <sup>b</sup>	Methylprotonen (3H)	
				Ruthenocen- derivate	Ferrocen- derivate
(V)	H		4.40(7) 4.33(2)	1.95	1.95
(XVIa)	CH <sub>3</sub>	α	4.29(8)	1.94	1.91
(XVIc)		1'	4.34(4) 4.29(4)	1.89	1.93
(XIVa)	COOH	α		2.26	2.30
(XIVb)		β		2.03	2.03
(XIVc)		1'		1.89	1.93
(XVa)	COOCH <sub>3</sub>	α	4.91(1) 4.58(1) 4.44(5) 4.41(1)	2.22	2.24
(XVb)		β		1.99	2.01
(XVc)		1'	4.99(2) 4.57(2) 4.49(2) 4.39(2)	1.83	1.89
(XVIIIa)	CN	α		2.16	2.18
(XVIIIb)		β		1.97	2.01
(XVIIIc)		1'		1.97	2.01
(XIXa)	CHO	α		2.21 <sup>c</sup>	2.23
(XIXb)		β		2.01	2.03
(XIXc)		1'		1.87	1.90
	COCH <sub>3</sub> <sup>d</sup>	α	4.81(1) 4.64(1) 4.50(1) 4.46(5)	2.22	2.30

<sup>a</sup> Alle Spektren in CCl<sub>4</sub>. Die chemischen Verschiebungen sind δ-Werte in ppm unter Verwendung von Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als innerem Standard. Die relativen Bandenintensitäten (Protonenzahlen) sind in ( ) angegeben.

<sup>b</sup> Die Ringprotonensignale sind nur für die in reiner Form erhaltenen Isomeren angeführt. <sup>c</sup> Das Signal des Protons der CHO-Gruppe liegt bei 9.37. <sup>d</sup> Zur Darstellung von α-Acetyl-methylruthenocen vgl. die folgende Arbeit<sup>7</sup>.

Methylmetallocenen<sup>5</sup> sind auch hier die Methylsignale der  $\alpha$ -Isomeren (a) nach tieferem Feld verschoben: bei allen Isomeren (a, b und c) sind die chem. Verschiebungen jenen der entsprechenden Ferrocenderivate weitgehend ähnlich (vgl. Tabelle 2).

Die Kernprotonensignale können ebenfalls zur Identifizierung von isomeren Ruthenocenen herangezogen werden. Die Differenzen zwischen den Signalen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ringprotonen im  $A_2B_2$ -System sind deutlich größer als bei den analogen Ferrocenderivaten, sodaß die Spektren diesbezüglich noch besser interpretierbar sind.

Die Ergebnisse der NMR-Analysen jener Gemische, die aus Methylruthenocenen erhalten wurden, sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

TABELLE 3

ISOMERENVERHÄLTNISSE UND RELATIVE REAKTIVITÄTEN DER RINGPOSITIONEN (SITE REACTIVITIES) BEI DER SUBSTITUTION VON METHYLRUTHENOCEN (v)

Substitutionsreaktion	Eingeführter Rest	% Isomere					
		Aus Methylruthenocenen			Aus Methylferrocenen		
		$\alpha$	$\beta$	1'	$\alpha$	$\beta$	1'
Lithionierung, Carboxylierung und Veresterung	COOCH <sub>3</sub>	10(0.35) <sup>a</sup>	20(0.7)	70(1.0)			
Diphenylcarbamylochlo- rid/ AlCl <sub>3</sub> , Verseifung und Veresterung	COOCH <sub>3</sub>	7(0.35)	43(2.1)	50(1.0)	16(0.7) <sup>b</sup>	27(1.2)	57(1.0)
Cyanierung, Hydrolyse und Veresterung	COOCH <sub>3</sub>	42(2.5)	16(0.95)	42(1.0)	38(4.0) <sup>c</sup>	38(4.0)	24(1.0)
Vilsmeier-Formylierung	CHO	9(0.5)	48(2.8)	43(1.0)	15(0.9)	44(2.7)	41(1.0)

<sup>a</sup> Relative Reaktivitäten, bezogen auf eine 1'-Position (= 1.0) in (. <sup>b</sup> Isomerenverhältnis der (unverseiften) Methylferrocencarbonsäure-diphenylamide. <sup>c</sup> Isomerenverhältnis der Methylferrocennitrile<sup>19</sup>; bei der Hydrolyse der Methylruthenocennitrile (XVIIla)–(XVIIlc) tritt keine nennenswerte Verschiebung des Isomerenverhältnisses ein; ein Vergleich zwischen Ruthenocen- und Ferrocenderivaten ist also möglich.

Aus den Isomerenverhältnissen wurden für die betreffenden Reaktionen die relativen Reaktivitäten der einzelnen Ringpositionen ("site reactivities") unter Berücksichtigung der statistischen Faktoren berechnet: Zwei  $\alpha$ - und  $\beta$ -, und fünf 1'-Positionen! Auch hier sind die entsprechenden Werte der Methylferrocenderivate angeführt.

#### IR-SPEKTREN, DÜNNSCICHTCHROMATOGRAPHIE

Zwei für die Identifizierung von isomeren Ferrocenderivaten aufgestellte Regeln, nämlich die 9.10  $\mu$ -Regel<sup>1,15</sup> und eine Regel über die Reihenfolge der Absorbierbarkeit acylierter Alkylferrocene<sup>1,16</sup>, gelten auch für Ruthenocenderivate.

In den IR-Spektren der heteroannular disubstituierten Ruthenocene (c) fehlen die Banden bei 1100 und 1000  $\text{cm}^{-1}$ ; letztere Bande ist allerdings auch bei den Mono-

substitutionsprodukten [wie etwa (V)] recht intensitätsschwach, und die Spektren der Ester (XVa)–(XVc) weisen in dem fraglichen Bereich zahlreiche Banden auf. Eindeutiger sind die Spektren der entsprechenden Dimethylruthenocene (XVIa)–(XVIc), die man aus den isomeren Estern (XVa)–(XVc) durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  erhielt.

Wie mehrfach erwähnt, hat sich auch in der Ruthenocenchemie die Dünnschichtchromatographie (DC) zum Nachweis von Derivaten und zur Auftrennung von Gemischen sehr gut bewährt. Die Trennung erfolgt an Kieselgel-G mit Benzol oder Benzol/Äthanolgemischen), der Nachweis durch Beräuchern mit Brom, wobei braun gefärbte Flecken resultieren.

In Analogie zu den isomeren Ferrocenderivaten<sup>1,16</sup> werden auch die Acylmethylruthenocene in der Reihenfolge  $\alpha$ ,  $1'$ ,  $\beta$  in steigendem Maß adsorbiert; die  $\alpha$ -Isomeren ( $\alpha$ ) wandern also am schnellsten. Für eine rasche (vorläufige) Strukturzuordnung ist also auch hier die DC bestens geeignet.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte wurden im Kofler-Heizmikroskop (Thermometerablebung) ermittelt. Bei der Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid, stand. nach Brockmann, bei der DC Kieselgel-G (Merck) als Adsorbens verwendet. Als Laufmittel diente, wenn nicht anders angegeben, Benzol. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian-Spektrometer A-60 A, die UV-Spektren mit dem registrierenden Spektrophotometer Spectronic 505 (Bausch & Lomb) und die IR-Spektren mit dem Spektrophotometer 237 (Perkin-Elmer) aufgenommen.

#### Ruthenocen (I)

Zur Darstellung haben wir die Vorschrift von Bublitz, McEwen und Kleinberg<sup>17</sup> bezüglich Reaktionsdauer und Aufarbeitung wie folgt geändert: Nach 4 stdg. Rühren (Literatur 80 Stdn.!)<sup>17</sup> wurde zur Dimethoxyäthan-Lösung  $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt, mit Benzol dreimal extrahiert, der Benzolrückstand über eine kurze Säule ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) filtriert, und das vorgereinigte Produkt bei 0.1 mm und 80–100° sublimiert. Es lagen dabei keine pyrophoren Rückstände vor. Aus 4.0 g  $\text{RuCl}_3$  erhielt man dabei 3.0 g (68% d.Th.) Ruthenocen vom Schmp. 199–201°. Die NMR- und IR-Spektren stimmten mit den Literaturangaben überein.

#### [(*N,N*-Dimethylamino)methyl]ruthenocen (II)

Eine Lösung von 1.25 g (5.4 mMol) (I) in 14 ml Eisessig und 1.4 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wurde bei Raumtemp. tropfenweise mit 1.2 ml frisch dest. Bis(dimethylamino)methan versetzt, und die Mischung hierauf noch 8 Stdn. bei 120° im  $\text{N}_2$ -Strom gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und mit Äther extrahiert, wobei 0.28 g nichtumgesetztes Ruthenocen zurückgewonnen wurde. Die wäßr. Lösung wurde mit NaOH stark alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert, die vereinigte Ätherphase mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vak. eingedampft. Dabei erhielt man 1.09 g hellgelbes, rasch kristallisierendes Öl [70% d.Th., bzw. 90%, bezogen auf umgesetztes (I)]. Schmp. 39–42°. (Gef.: N, 5.15.  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NRu}$  ber.: N, 4.86%.)

Zur Darstellung des Methojodides von (II) wurde eine methanol. Lösung

mit  $\text{CH}_3\text{J}$  (4 mol Überschuß) 30 Min. erhitzt und dann im Vak. eingedampft. Schmp. 177–180°. (Gef.: J, 28.92.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{JNRu}$  ber.: J, 29.49%.)

#### (Hydroxymethyl)ruthenocen (III)

0.48 g (1.12 mMol) Methojodid von (II) wurde mit 35 ml 2 N NaOH am Wasserbad bis zur Beendigung der Trimethylaminentwicklung (ca. 3 Stdn.) erhitzt. Dann wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, gut ausgeäthert, der Äther gewaschen ( $\text{H}_2\text{O}$ ), getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und abgedampft. Chromatographische Reinigung des Rückstandes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzol) lieferte neben wenig einer rascher wandernden Verbindung, bei der es sich wahrscheinlich um Oxybis(methylenruthenocen) handelte, 0.24 g (82% d.Th.) (III) vom Schmp. 79–81°. (Gef.: C, 50.33; H, 4.88.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ORu}$  ber.: C, 50.56; H, 4.63%.)

#### Ruthenocenaldehyd (IV)

Eine Lösung von 0.24 g (III) in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde mit 0.5 g gepulvertem, aktiviertem  $\text{MnO}_2$  1 Std. unter Rückfluß gekocht und hierauf mit weiteren 0.5 g  $\text{MnO}_2$  versetzt. Laut DC war die Oxydation nach 3 Stdn. beendet. Filtrieren vom  $\text{MnO}_2$  und Eindampfen der Lösung lieferten 0.222 g (93% d.Th.) des gelben, kristallinen Aldehyds. Schmp. 96–97°. (Lit.<sup>6</sup>: 97–98°). IR (in  $\text{CCl}_4$ ): CO-Bande bei  $1690\text{ cm}^{-1}$ .

Das Semicarbazon schmolz nach Umkristallisieren aus Äther von 207–208°. (Lit.: 208–208.4°). (Gef.: N, 12.80.  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{ORu}$  ber.: N, 13.28%.)

#### Methylruthenocen (V)

Eine Lösung von 0.44 g (1.68 mMol) (III) in 5 ml absol. Äther wurde unter Rühren bei 20° mit 224 mg (1.68 mMol)  $\text{AlCl}_3$  und 68 mg (1.8 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  versetzt. Nach 1 Std. haben wir mit feuchtem Äther und einigen Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, abgesaugt, und den anorg. Niederschlag gut mit Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherlösungen lieferten (nach Waschen, Trocknen und Abdampfen) reines (DC!) Methylruthenocen vom Schmp. 37–39°. Nach Chromatographie (Petroläther) lagen 0.383 g (93% d.Th.) vom Schmp. 41–42° vor. NMR-Spektrum s. Tabelle 2. (Gef.: C, 53.50; H, 4.82.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Ru}$  ber.: C, 53.86; H, 4.93%.)

#### (1-Chlorvinyl)ruthenocen (VII)

Eine Mischung aus 46 mg (0.168 mMol) Acetylruthenocen (VI) und 0.13 ml des Vilsmeier-Komplexes (erhalten durch Rühren von 0.4 ml Dimethylformamid und 0.24 ml  $\text{POCl}_3$ ) wurde 6 Min. bei 20° gerührt, dann die tieforange gefärbte Lösung mit konz. wäßr. Na-Acetat-Lösung zersetzt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach Waschen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Trocknen erhielt man beim Abdampfen ein Öl, das durch präparative DC (Benzol) in 21 mg (43% d.Th.) Chlorvinylderivat (VII), 9 mg Chloracrolein (VIII) und 10 mg (VI) aufgetrennt wurde. (VII) schmilzt von 70–71°. IR (in  $\text{CCl}_4$ ): C=C-Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ .

#### $\beta$ -Ruthenocenyl- $\beta$ -chlor-acrolein (VIII)

Wurde 0.3 ml des oben erwähnten Vilsmeier-Komplexes mit 0.10 g (0.37 mMol)(VI) 1 Std. bei Raumtemp. gerührt und die Mischung wie bei (VII) beschrieben aufgearbeitet, dann erhielt man nach chromatographischer Reinigung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzol) 0.10 g (85% d.Th.) (VIII) vom Schmp. 112–114°. IR (in  $\text{CCl}_4$ ): C=O-Bande bei 1674, C=C-Bande bei  $1603\text{ cm}^{-1}$ . (Gef.: Cl, 10.88.  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClORu}$  ber.: Cl, 11.09%.)

*Äthinylruthenocen (IX)*

103 mg (0.32 mMol) (VIII) wurden mit  $\text{NaNH}_2$  in flüss.  $\text{NH}_3$  wie für die Darstellung von Äthynylferrocen beschrieben<sup>8</sup> fragmentiert. Die Reaktion war laut DC nach 1.5 Stdn. beendet. Die Reinigung von (IX) erfolgte durch präparative DC. Ausb. 64 mg [78 % d. Th., bzw. 66 %, bezogen auf (VI)]. Schmp. 71–72°. IR (in  $\text{CCl}_4$ ): 3310 ( $\equiv\text{C}-\text{H}$ ) und 2120  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). NMR (in  $\text{CCl}_4$ ): Ringprotonen bei  $\delta$  4.77 (2H), 4.50 (5H) und um 4.43 (2H). Das Acetylenproton absorbiert bei  $\delta$  2.45. (Gef.: C, 56.80; H, 3.65.  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Ru}$  ber.: C, 56.45; H, 3.95 %.)

Die Hydratisierung von (IX) mit  $\text{HgSO}_4$  in Methanol (vgl. Ref. 18) lieferte 76 % d. Th. Acetylruthenocen (VI).

*Butadiinylen-1,4-bis(ruthenocen) (X)*

Die oxydative Kupplung von (IX) erfolgte mit  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -acetat in Pyridin/Methanol/Äther wie für das analoge Ferrocenderivat beschrieben<sup>18</sup>. Aus 32 mg (IX) erhielt man nach 3 Stdn. 24 mg (75 % d. Th.) (X) vom Schmp. 230–232° (aus Petroläther). Im IR (in  $\text{CCl}_4$ ) war die Bande bei 3310  $\text{cm}^{-1}$  verschwunden, die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande lag bei 2147  $\text{cm}^{-1}$ . (Gef.: C, 56.61; H, 3.40.  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Ru}_2$  ber.: C, 56.68; H, 3.57 %.)

 *$\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -ruthenocenylobuttersäure (XI)*

Zu einer Lösung von 1.8 g (18 mMol) frisch destill. Bernsteinsäureanhydrid und 3.2 g (24 mMol) gepulvertem  $\text{AlCl}_3$  in 120 ml trock.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde eine Lösung von 2.67 g (11.9 mMol) Ruthenocen in 60 ml trock.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rühren getropft, und die Mischung noch 4 Stdn. im  $\text{N}_2$ -Strom unter Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzen des tiefroten Komplexes mit  $\text{H}_2\text{O}$  wurde die organ. Phase abgetrennt und die wäßr. Lösung noch mehrfach mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Aus den vereinigten organ. Phasen konnte nach Extraktion der Ketosäure mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung noch 0.42 g unumgesetztes (I) zurückgewonnen werden. Ansäuern der  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung mit 50proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Ausschütteln mit Äther, Waschen, Trocknen und Abdampfen der Ätherlösung lieferten 2.64 g (67 % d. Th.) der gewünschten Säure von Schmp. 201–202°. Der Methylester (erhalten aus (XI) mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) zeigte im IR CO-Banden bei 1745 und 1680  $\text{cm}^{-1}$ . (Gef.: Äq.-Gew., 236.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Ru}$  ber.: Äq.-Gew., 231.)

 *$\gamma$ -Ruthenocenylobuttersäure (XII)*

2.64 g (8 mMol) (XI) wurden in einer Mischung aus je 20 ml Benzol, Methanol,  $\text{H}_2\text{O}$  und konz. Salzsäure mit 40 g amalgam. Zn-Staub 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Gemisch der Säure (XII) und ihres Methylesters wurde zur Verseifung 2 Stdn. mit methanol. KOH (7 g KOH in 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 40 ml Methanol) im  $\text{N}_2$ -Strom erhitzt. Dabei erhielt man 1.44 g [57 % d. Th., bezogen auf (XI)] der Säure (XII) vom Schmp. 108–112°; aus Petroläther 115–116°. (Gef.: Äq.-Gew., 312.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Ru}$  ber.: Äq.-Gew., 317.)

*1,2-( $\alpha$ -Oxotetramethylen)ruthenocen (XIII)*

Zur Cyclisierung wurden 1.44 g (4.54 mMol) (XII) mit 25 g sirupöser Polyphosphorsäure gut verrieben, und das tiefrote Gemisch 6 Stdn. im  $\text{N}_2$ -Strom am Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Eiswasser versetzt, mit Äther extrahiert, der Äther zweimal mit 2 N NaOH und mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vak. abgedampft. Zur Entfernung von Spuren des Bisketons

[rohes (XII) ist mit wenig der entsprechenden Ruthenocenyl-1,1'-buttersäure verunreinigt] haben wir über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert und dabei 1.15 g (85 % d. Th.) des Ketons (XIII) erhalten. Schmp. 104–107° (aus Benzol/Petroläther). IR (in  $\text{CCl}_4$ ): CO-Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$ . UV (in Äthanol): 347 (980) und 250 nm (9620). (Gef.: C, 56.01; H, 5.09.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ORu}$  ber.: C, 56.17; H, 4.71 %.)

### Methylruthenocencarbonsäuren (XIVa)–(XIVc)

1. *Lithionierung und Carboxylierung von (V)*. Zu einer Lösung von 0.26 g (1.06 mMol) Methylruthenocen (V) in 4 ml absol. Äther wurden unter Rühren im  $\text{N}_2$ -Strom 2.1 ml (ca. 6.3 mMol) einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan (20–25 %) gegeben. Nach 20 Stdn. haben wir das Reaktionsgemisch unter Rühren zu einer Suspension von 10 g Trockeneis in 10 ml Äther getropft. Nachdem das überschüssige Trockeneis verdampft war, wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, die alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt (daraus konnten 107 mg, d. s. 41 % unumgesetztes (V) zurückgewonnen werden), mit 50proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angesäuert und erneut ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen lieferten nach Waschen ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Trocknen und Abdampfen ein Säuregemisch [(XIVa)–(XIVc)], das mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in Äther verestert wurde. Auftrennung des Gemisches durch präparative DC ergab 77.5 mg [24 % d. Th., bezogen auf (V)] Estergemisch (XVa)–(XVc) und 26.2 mg (7 % d. Th.) der Dicarbonsäuremethylester (XXIIIa) und (XXIIIb). Gelbe Öle. IR (in  $\text{CCl}_4$ ): CO-Banden bei 1720 [(XVa)–(XVc)] bzw.  $1730\text{ cm}^{-1}$  [(XXIIIa), (XXIIIb)]. NMR-Spektren bzw. Isomerenverhältnis von (XVa)–(XVc) vgl. Tabelle 2 bzw. 3. Bei den Estern (XXIIIa) und (XXIIIb) liegen die Methylsignale im NMR-Spektrum bei  $\delta$  2.12 [(XXIIIa)] bzw. 1.98. Das Isomerenverhältnis (XXIIIa) : (XXIIIb) beträgt 27 : 73.

2. *Aus Methylruthenocencarbonsäure-diphenylamiden (XVIIa)–(XVIIc)*. Eine Lösung von 206 mg (0.84 mMol) (V) in 5 ml trock. Äthylenchlorid wurde mit 133 mg (1.0 mMol)  $\text{AlCl}_3$  versetzt, und dann unter Rühren bei 20° eine Lösung von 400 mg (1.73 mMol) N,N-Diphenylcarbonylchlorid in 4 ml trock. Äthylenchlorid zugetropft. Nach 6 stdg. Erhitzen unter Rückfluß (unter  $\text{N}_2$ ) haben wir mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Die dabei erhaltenen rohen Diphenylamide (XVIIa)–(XVIIc) (Öl, 0.5 g) wurden ohne Reinigung mit 20 ml äthanol. KOH (20 %) 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Entsprechende Aufarbeitung lieferte 78 mg unumgesetztes (V) und ein Säuregemisch (XIVa)–(XIVc), das mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  zu den Estern (XVa)–(XVc) umgesetzt wurde. Ausb. 75.5 mg (29 % d. Th.). NMR-Spektren bzw. Isomerenverhältnis vgl. Tabelle 2 bzw. 3.

3. *Aus Methylruthenocennitrilen (XVIIIa)–(XVIIIc)*. In der bei<sup>1,2</sup> für Methylferrocen beschriebenen Weise wurden aus 0.32 g (1.3 mMol) (V) in 20 ml Tetrahydrofuran mit 0.84 g (5.2 mMol) wasserfreiem  $\text{FeCl}_3$  und 2.5 ml flüss. HCN 71 mg (20 % d. Th.) Nitrilgemisch (XVIIIa)–(XVIIIc) erhalten. Das gelbe Öl zeigte im IR-Spektrum die Nitrilbande bei  $2230\text{ cm}^{-1}$ . NMR-Spektrum bzw. Isomerenverhältnis vgl. Tabelle 2 bzw. 3.

Zur Hydrolyse wurden die Nitrile mit 10 ml butanol. KOH (15 %) 3 Stdn. am Wasserbad im  $\text{N}_2$ -Strom erhitzt. Übliche Aufarbeitung, Veresterung des Säuregemisches (XIVa)–(XIVc) mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  und Reinigung durch präparative DC lieferten 59 mg [15 % d. Th., bezogen auf (V)] Ester (XVa)–(XVc), die laut NMR- und IR-Spektren (vgl. Tabelle 2) mit den oben beschriebenen Produkten identisch waren. Isomerenverhältnis vgl. Tabelle 3. (V) konnte nicht zurückgewonnen werden.

4. *Aus Methylruthenocenaldehyden (XIXa)–(XIXc)*. Aus 184 mg (0.75 mMol) (V) wurden nach<sup>3</sup> durch Formylierung mit *N*-Methylformanilid/ $\text{POCl}_3$  und präparative DC 46 mg unumgesetztes (V) und 70 mg (34 % d. Th.) Aldehydgemisch (XIXa)–(XIXc) erhalten. IR (in  $\text{CCl}_4$ ): CO-Bande bei  $1687\text{ cm}^{-1}$ . NMR-Spektrum s. Tabelle 2. (Das Signal des Aldehydprotons liegt bei  $\delta$  9.37). Isomerenverhältnis vgl. Tabelle 3.

Aus dem Aldehydgemisch (XIXa)–(XIXc) wurden die Oxime (XXa)–(XXc) in 81 % Ausb. erhalten. (Gef.: N, 4.50.  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NORu}$  ber.: N, 4.86 %). Die Dehydratisierung zum Nitrilgemisch (XVIIIa)–(XVIIIc) gelang nach<sup>3</sup> mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid in 85% Ausb. Die Nitrile waren laut DC, IR und NMR mit den oben (vgl. 3) beschriebenen identisch.

5. *Lithionierung und Carboxylierung von (II)*. Eine Lösung von 0.73 g (2.52 mMol) Mannichbase (II) in 20 ml absol. Äther wurde mit 3 ml einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (20–25 %, d.s. etwa 9 mMol) versetzt, die Mischung 24 Stdn. bei 20° unter Lichtausschluß im  $\text{N}_2$ -Strom gerührt und dann zu einer Mischung von Trockeneis und absol. Äther (ca. 50 ml) getropft. Hierauf wurde solange gerührt, bis die Suspension Raumtemp. erreicht hatte, der Äther abgedampft und das Gemisch der Li-Salze bei 0.2 mm getrocknet, wobei man 1.60 g eines fast farblosen Pulvers erhielt.

Zur Darstellung des Methosulfates wurde die Lösung dieser Salze in 30 ml Methanol mit 0.2 g fester NaOH und 1.2 ml Dimethylsulfat versetzt und 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. erhielt man eine hellgelbe Masse, die sofort weiterverarbeitet wurde.

Dieses Methosulfat haben wir mit 20 ml 20 proz. NaOH im  $\text{N}_2$ -Strom bei 90–95° bis zur Beendigung der Trimethylaminentwicklung (3 Stdn.) erhitzt. Aus der alkalischen Lösung konnten durch Ausäthern 153 mg (23 % d. Th.) ziemlich reines (Hydroxymethyl)ruthenocen (III) isoliert werden, das sich in der oben beschriebenen Weise in 130 mg Methylruthenocen (V) umwandeln ließ. Erschöpfende Ätherextraktion der mit 50proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angesäuerten wäbr. Phase [die (Hydroxymethyl)ruthenocencarbonsäuren sind nur mäßig ätherlöslich] und Veresterung des dabei erhaltenen Säuregemisches mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in Methanol/Äther lieferten 450 mg Ester-gemisch [(XXIa), (XXIc) und den entsprechenden Dicarbonsäureester] als gelbes Öl. Im IR ( $\text{CCl}_4$ ) lagen die OH-Bande bei 3500 und die CO-Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$ .

Zur Oxydation wurde das erwähnte Gemisch (450 mg) in  $\text{CHCl}_3$  (15 ml) gelöst, mit 1.0 g frisch gepulvertem, aktiv.  $\text{MnO}_2$  versetzt, 1 Std. unter Rückfluß gekocht, erneut 1.0 g  $\text{MnO}_2$  zugesetzt und weitere 2 Stdn. erhitzt. Filtrieren vom  $\text{MnO}_2$  und Abdampfen der  $\text{CHCl}_3$ -Lösung im Vak. lieferten 425 mg Aldehyd-ester [(XXIIa), (XXIIc) und den entsprechenden Dicarbonsäureester]. Das IR-Spektrum des gelben Öls war im Einklang mit der Struktur: CO-Banden bei 1725, 1695 und  $1680\text{ cm}^{-1}$ .

Die Clemmensenreduktion der Aldehyd-ester (425 mg) erfolgte durch 3 stdg. Kochen in einer Mischung aus je 20 ml Benzol, Methanol,  $\text{H}_2\text{O}$  und konz. Salzsäure mit 40 g amalgam. Zn-Staub. Hierauf wurde abgegossen, der Niederschlag gut mit Benzol gewaschen, die vereinigten Benzolphasen gewaschen ( $\text{H}_2\text{O}$ ), getrocknet und im Vak. abgedampft. Auftrennung des rohen Ester-gemisches durch präparative DC lieferte 192 mg (XVa) [25 % d. Th., bezogen auf eingesetztes (II)], 31 mg (4 %) (XVc) und 100 mg (11 %) Diester (XXIIIa).

*Methylruthenocencarbonsäuremethylester (XVa)–(XVc).*

Hier oder bei der Auftrennung der isomeren Ester (XVa)–(XVc), die nach den Methoden 1–4 erhalten worden waren, durch präparative DC in Benzol, wurden die Isomeren in der Reihenfolge (a), (c), (b) adsorbiert, d.h. (XVa) hat den grössten  $R_f$ -Wert. (XVa) und (XVb) sind hellgelbe Öle, (XVc) schmilzt von 79–83°. Im IR (in  $\text{CCl}_4$ ) liegen die Ester-CO-Banden zwischen 1720 und 1730  $\text{cm}^{-1}$ . NMR-Spektren siehe Tabelle 2. [Gef.: C, 50.80; H, 4.50 (für das Gemisch).  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Ru}$  ber.: C, 51.48; H, 4.65%.]

Die entsprechenden Methylruthenocencarbonsäuren (XIVa)–(XIVc) wurden aus den Estern (XVa)–(XVc) durch Kochen (30 Min) mit 15proz. methanol. KOH und übliche Aufarbeitung in 95–97% Ausb. erhalten. NMR-Spektren s. Tabelle 2. UV für (XIVa) (in Äthanol): 326 (487) und 250 nm (7430). Schmp. 171–175° (XIVa); 176–179° (XIVb) und 195–197° (XIVc). [Gef.: Äq.-Gew., 286 (XIVa), 284 (XIVb) und 293 (XIVc).  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Ru}$  ber.: Äq.-Gew., 289.]

*Dimethylruthenocene (XVIa)–(XVIc)*

Reduktion der isomeren Ester (XVa)–(XVc) mit einem Gemisch von  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  in absol. Äther lieferte nach Reinigung durch präparative DC die isomeren Dimethylderivate. (XVIa): Schmp. 46–47°. Im NMR-Spektrum liegt das Methylsignal bei  $\delta$  1.94. (Gef.: C, 55.30; H, 5.80.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Ru}$  ber.: C, 55.58; H, 5.44%.) (XVIb): Öl. NMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$ -Signal bei  $\delta$  1.90. (XVIc): Schmp. 61–63°. Im IR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ) fehlen die bei (XVIa) und (XVIb) vorhandenen Banden um 1100 und 1000  $\text{cm}^{-1}$ . NMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$ -Signal bei  $\delta$  1.89.

## DANK

Wir danken der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien für die finanzielle Förderung dieser Arbeit und Frau Dr. I. SCHUSTER (Organ.-Chem. Institut, Wien) für die Aufnahme der NMR-Spektren. Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. BIELER im Mikrolaboratorium des Organ.-Chem. Institutes ausgeführt.

## LITERATUR

- 1 K. SCHLÖGL, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 6 (1966) 479.  
K. SCHLÖGL, in N. L. ALLINGER UND E. L. ELIEL (Eds.), *Topics in Stereochemistry*, Vol. 1, Interscience, New York, 1967, p. 39.
- 2 O. HOFER UND K. SCHLÖGL, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 3485.
- 3 H. FALK, G. HALLER UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 592.
- 4 K. SCHLÖGL, H. PELOUSEK UND A. MOHAR, *Monatsh. Chem.*, 92 (1961) 533.
- 5 K. SCHLÖGL, H. FALK UND G. HALLER, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 82.
- 6 D. E. BUBLITZ, W. E. MCEWEN UND J. KLEINBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1845.
- 7 O. HOFER UND K. SCHLÖGL, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 457.
- 8 K. SCHLÖGL UND W. STEYRER, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 1520.  
M. ROSENBLUM, N. BRAUN, J. PAPPENMEIER UND M. APPELBAUM, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 173.
- 9 M. D. RAUSCH, E. O. FISCHER UND H. GRUBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 76.
- 10 E. O. FISCHER, M. v. FOERSTER, C. G. KREITER UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 113.
- 11 J. H. RICHARDS, *Offic. Dig. J. Paint Technol. Eng.*, 36 (1964) 1433; *Chem. Abstr.*, 62 (1965) 16004e.
- 12 A. N. NESMEJANOW, E. G. PEREWALOWA UND L. P. JURJEW, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 2729.
- 13 D. W. SLOCUM, B. W. ROCKETT UND C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1241.

- 14 H. FALK, K. SCHLÖGL UND W. STEYRER, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 1029.
- 15 M. ROSENBLUM, *Chem. Ind. (London)*, (1958) 953.
- 16 M. ROSENBLUM UND R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5443.
- 17 D. E. BUBLITZ, W. E. MCEWEN UND J. KLEINBERG, *Org. Syn.*, 41 (1961) 96.
- 18 K. SCHLÖGL UND H. EGGER, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 376.
- 19 K. SCHLÖGL UND H. SOUKUP, unveröffentlicht.

*J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 443-456