

Preliminary communication

LITHIIERUNG UND IODIERUNG VON RUTHENOCEN

LADISLAUS BEDNARIK und EBERHARD NEUSE*

*Department of Chemistry, University of the Witwatersrand, 1 Jan Smuts Avenue,
Johannesburg 2001 (Republik Südafrika)*

(Eingegangen den 23. Oktober 1978)

Im Rahmen unserer Untersuchungen von polymeren Metallocenen ergab sich die Notwendigkeit, grössere Mengen mehrfach iodierter Ruthenocene herzustellen. Am analogen Ferrocen-Komplex lässt sich die Substitution mit Iod in befriedigenden (50–56%) Ausbeuten über die entsprechenden lithiumorganischen Verbindungen durchführen [1]. Die im Vergleich zu Ferrocen geringere elektronische Effektivladung an den σ -Orbitalen der Cyclopentadienylringe (bei nahezu unveränderter π -Elektronendichte) [2] führt im Ruthenocen (I) zu erhöhter Ringacidität, wodurch zwar die elektrophile Substitution erschwert, dagegen typisch die auf nukleophilem Angriff beruhende Lithiierung erleichtert wird [3–5]. Die Metallierung mit *n*-Butyllithium in Diethylether/Tetrahydrofuran (18 h, –50 bis 25°C) und nachfolgende Carboxylierung mit CO₂ ergab z.B. bei einem Molverhältnis *n*-BuLi/Metallocen (1.3/1) eine Gesamtausbeute von 20% (10% Mono-, 10% Dicarboxyverbindung) im Falle des Ruthenocens gegenüber 0% bei Verwendung von Ferrocen, und erst bei einem Molverhältnis von 6.0/1 liessen sich insgesamt 87% (bei Ferrocen 39%) an Carbonsäuren isolieren [3].

Trotz der hohen, bei geeignetem Überschuss an Metallierungsmittel zu erreichenden Ausbeuten an lithiierten Ruthenocenen lässt sich diese Reaktion nicht zur Darstellung der entsprechenden Halogenderivate verwenden, da die erheblichen Anteile an unverbrauchtem Butyllithium die nachfolgende Halogenierung erschweren oder verhindern würden. Die Verwendung des seit längerer Zeit als Chelatbildner in der Organolithiumchemie mit Erfolg herangezogenen *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamins (TMEDA) [6] in Kombination mit Butyllithium (1/1) in Hexan (besser als in Diethylether oder Tetrahydrofuran) erlaubt jedoch nicht nur eine beträchtliche Reduzierung des Butyllithium-Überschusses (bei gewünschter Disubstitution genügt eine stöchiometrische Menge), sondern auch eine Weitermetallierung über die Dilithio-Stufe hinaus (Gl. 1). Fernerhin lassen sich die TMEDA-gebundenen, in Hexan nur geringfügig löslichen Lithioruthenocene leicht von überschüssigem Metallierungsreagens durch Filtration und nachfolgendes Waschen mit Hexan trennen und wie die analogen Lithioferrocen-TMEDA-Chelate [6] in fester Form abscheiden, falls dies im Interesse besonderer Reinheit, z.B. für Polymerisationsreaktionen, gefordert werden sollte.

Im folgenden wird von dieser Reinigungsmethode Gebrauch gemacht,

TABELLE 1

LITHIIERUNG UND IODIERUNG VON RUTHENOCEN

Molverhältnis n-BuLi/I ^a	II (mMol)	I ₂ (mMol)	Iodierungsmedium (ml)	Ausbeute (%) ^b			
				IIIa	IIIb	IIIc	gesamt
2	17.5	40	Diethylether/Hexan, 200/200	11.8	56.8	3.5	72.1
4	15.5	80	Diethylether/Hexan, 200/200	—	72.4	8.4	80.8
4	16.0	60	Diethylether 400	—	74.3	8.2	82.5

^a Ruthenocen-Ausgangsmenge 20 mMol in allen Ansätzen. ^b Nach dem Umkristallisieren; Ausb. bezogen auf eingesetzte Menge II (Spalte 2).

obwohl sich dadurch die Gesamtausbeute an Lithiierungsprodukten II infolge einer immerhin merklichen Hexanlöslichkeit dieser Chelate von 95–97% (durch Carboxylierung ermittelt) auf durchschnittlich 80% erniedrigt. Aus den hydrolysierten Hexanfiltraten werden allerdings 15–25% des eingesetzten Ruthenocens zurückgewonnen.

Die Iodierung der Lithioruthenocene mit I₂ verläuft glatt bei –78°C in Diethylether oder Diethylether/Hexan (Gl. 1). Die Rohausbeuten an (säulenchromatographisch aufgetrennten) Iodruthenocenen III liegen in diesen Reaktionen bei 85–90% bezogen auf eingesetztes Gemisch II.

In Tabelle 1 sind typische Ansätze für die Mono-, Di- und Triiodierung und erhaltene Reinausbeuten zusammengestellt, wobei n-BuLi/I-Molverhältnisse von 2 und 4 verwendet wurden. Unter den beschriebenen Bedingungen werden praktisch keine höhersubstituierten Verbindungen erhalten (Spuren von Tetraiodruthenocen gaschromatographisch nachweisbar), doch dürften höhere Temperaturen bei der Lithiierung, zumal wenn gleichzeitig ein höheres Molverhältnis angewandt wird, eine Weiterlithiierung über die Stufe von IIc hinaus zur Folge haben, was aber von uns nicht untersucht wurde.

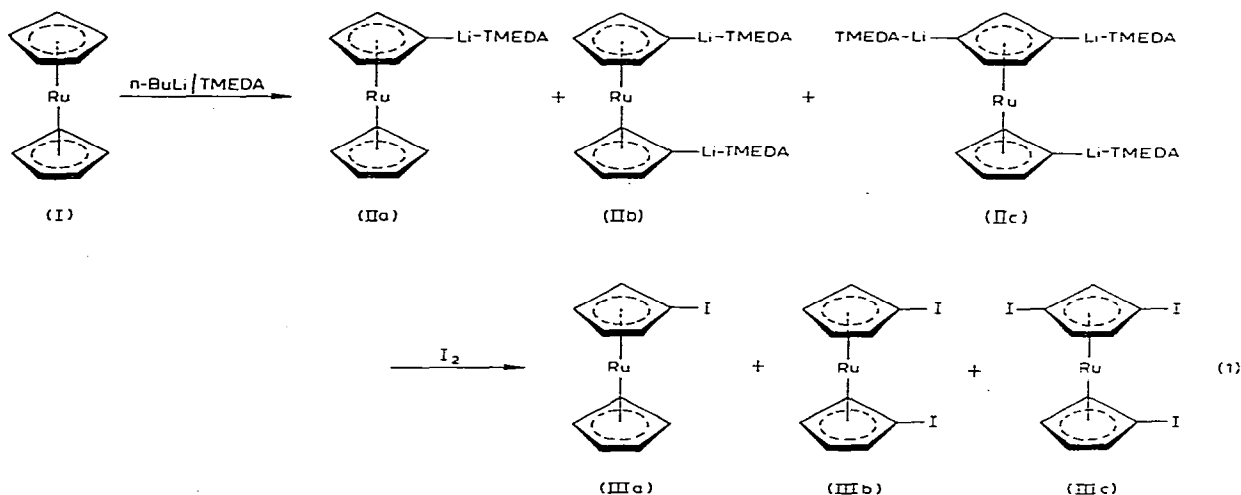


TABELLE 2
 SPEKTROSKOPISCHE DATEN FÜR IODIERTE RUTHENOCENE

Verbindung ^a	F.p. ^b (°C)	Massen- spektrum (m/e)	Molekularformel (Molmasse)	IR (KBr) $\nu(\text{C-I})^d$ (cm ⁻¹) ^c	ν_{10} ^e	¹ H-KMR (60 MHz) ^f	
						$\delta(\text{CCl}_4)$	δ (ppm)
IIIa	89	358	C ₁₀ H ₉ IRu (357,15)	1138	1100	851	CDCl ₃ : 4,86t(H-2,5); 4,60s(H-1',2',3',4',5'); 4,49t(H-3,4) C ₆ D ₆ : 4,71t(H-2,5); 4,40s(H-1',2',3',4',5'); 4,17t(H-3,4)
IIIb	87-88	484	C ₁₀ H ₈ I ₂ Ru (483,04)	1138	—	854	CDCl ₃ : 4,79t(H-2,5,2',5'); 4,47t(H-3,4,3',4') C ₆ D ₆ : 4,61t(H-2,5,2',5'); 4,11t(H-3,4,3',4')
IIIc	83-84	610	C ₁₀ H ₇ I ₃ Ru (608,94)	1135	—	851	CDCl ₃ : 5,04s(H-2); 4,82t(H-2',5'); 4,7Is(H-4,5); 4,48t(H-3',4') C ₆ D ₆ : 4,79s(H-2); 4,53t(H-2',5'); 4,36s(H-4,5); 4,03t(H-3',4')

^a Befriedigende Elementaranalysen: C \pm 0,2%, H \pm 0,1%. ^b In abgeschmolzener Kapillare. ^c Zuordnungen in Analogie zu Halogenferrocenen [7]. ^d Enthält sym. Ringdehnungskomponente des substituierten Ringes (α_1 in lokaler C_{2v}-Symmetrie). ^e Antisym. Ringdehnungsschwingung des unsubstituierten Ringes [8]. ^f Sym. Ringatmungsschwingung des substituierten Ringes mit C-I-Streckschwingungskomponente (α_1 in lokaler C_{2v}-Symmetrie). ^g Multiplizität angegeben; weitere Aufspaltung angedeutet.

Analytische und spektroskopische Daten für die iodierten Ruthenocene III finden sich in Tabelle 2. Die Substituentenpositionen an den Dihalogen- bzw. Trihalogenverbindungen ergeben sich aus den IR- und KMR-Spektren. Das Fehlen der IR-Bande bei 1100 cm^{-1} in IIIb und IIIc deutet bereits auf heteroannulare Substitution (1'-Stellung) hin [3]*. In IIIb wird dies durch das Auftreten der beiden gleichflächigen Triplets (H-3,4,3',4'; H-2,5,2',5') und die Abwesenheit eines zwischen diesen liegenden, die Protonen unsubstituierter Ringe kennzeichnenden Singulets bestätigt. Die zusätzliche Substitution in 3-Stellung in IIIc ergibt sich aus dem am weitesten nach tiefem Feld verschobenen Signal des zweifach entschirmten Protons H-2 und dem bei höherem Feld auftretenden Signal der Protonen H-4,5.

Die beschriebene Methode eignet sich nicht für die Bromierung und Chlorierung des Ruthenocens, da die Behandlung von II selbst mit den relativ milden Halogenierungsmitteln Tosylbromid und Tosylchlorid auf Kosten der Ausbeuten an Halogenierungsprodukten zu beträchtlicher oxidativer Zersetzung des Substrates führt**.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Lösungsmittel Hexan und Diethylether wurden in üblicher Weise über Na bzw. dessen Benzophenonketyl getrocknet und im Ar-Strom destilliert. TMEDA, durch Sieden (12 h) über CaO vorgetrocknet, wurde vom gleichen Material unter Ar bei 20 Torr abdestilliert (10% Vorlauf verworfen). Ruthenocen (Strem Chemicals Inc., Newburyport, Mass.) wurde bei $65^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr sublimiert; Fp $199\text{--}200^{\circ}\text{C}$.

Lithiierung. Im ausgeheizten und Ar-gespülten Gerät wurde die lebhaft gerührte Teillösung von I (20 mMol) in Hexan (250 ml) bei $22\pm 3^{\circ}\text{C}$ unter Ar innerhalb von 0.5 h mit einer Mischung aus Hexan (100 ml) und äquivalenten Mengen von n-Butyllithium (40 bzw. 80 mMol; 1.5 M in Hexan) und TMEDA (40 bzw. 80 mMol) versetzt. Nach 16-stündigem Rühren wurde die überstehende, unverbrauchtes Butyllithium und wenig Lithiierungsprodukt enthaltende Hexanlösung unter Ar abgesaugt und das im Reaktionsgefäß zurückbleibende, feinkristalline Lithiierungsgemisch II mit Hexan (2×50 ml) gewaschen. Der vorliegende Anteil an II (in mMol; Spalte 2, Tabelle 1) wurde ermittelt aus der Differenz zwischen der Ausgangsmenge (20 mMol) und der durch saure Hydrolyse (1 M aq. HCl; 0°C) und Lösungsmittelabziehen aus den vereinigten Hexanfiltraten zurückgewonnenen molaren Menge an I.

Iodierung. Nach Zugabe von Hexan oder Diethylether (200 ml; s. Tabelle 1) zu dem im Reaktionsgefäß vorliegenden Gemisch II und Abkühlung auf -78°C wurde die gerührte Suspension innerhalb von 5 Min. im Ar-Strom mit einer trockenen, Ar-gesättigten Lösung von I_2 (40 bzw. 60 und 80 mMol) in Diethyl-

*Der ebenfalls zur Erkennung unsubstituierter Cyclopentadienylringe heranzuziehende Absorptionsbereich um 1000 cm^{-1} (ν_{18}) [8] ist im vorliegenden Fall infolge des Auftretens einer störenden Bande bei $1005\text{--}1008\text{ cm}^{-1}$ (vermutl. α_1 -Komponente von ν_{13} und ν_{18} in C_{2v} -Symmetrie) nicht auswertbar.

**In einer typischen Bromierung mit Tosylbromid unter ähnlichen Bedingungen wie im ersten Experiment der Tabelle 1 zusammengefasst, wurde nur 15% Gesamtausbeute an Mono-, Di- und Tribromruthenocen erhalten. Bromruthenocen, F.p. 66°C ; 1,1'-Dibromruthenocen, F.p. $117\text{--}118^{\circ}\text{C}$; 1,3,1'-Tribromruthenocen, F.p. $70\text{--}71^{\circ}\text{C}$; Elementaranalysen, IR- und ^1H -KMR-Spektren stehen im Einklang mit angegebenen Strukturen. Es wurde kein Versuch zur Optimierung unternommen.

ether (200 ml) versetzt. Die zunächst noch 3 h bei -78°C weitergerührte und so dann auf 0°C gebrachte Reaktionsmischung wurde mit Ar-gesättigter 1 M aq. HCl (50 ml) angesäuert. Nach kurzem Rühren wurde überschüssiges I_2 durch Schütteln mit wässr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lösung (0.3 M, 50 ml) reduziert. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und durch Rotationsverdampfung vom Lösungsmittel befreit. Die im Rückstand verbleibenden Iodierungsprodukte wurden auf einer mit ca. 600 g Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe I; Ar-gespült) beschickten Säule mit Hexan als Laufmittel nach Entfernung von wenig I in der Reihenfolge IIIa (soweit vorliegend)-IIIb-IIIc eluiert. Umkristallisation aus Hexan lieferte die Verbindungen als farblose oder schwach gelbliche Nadeln.

Dank

Diese Arbeit wurde durchgeführt mit Unterstützung des South African Atomic Energy Board. Wir danken Miss June Hume für ihre Mithilfe bei den analytischen und spektroskopischen Arbeiten.

Literatur

- 1 R.F. Kovar, M.D. Rausch und H. Rosenberg, *Organometal. Chem. Synth.*, 1 (1970/1971) 173.
- 2 S.P. Gubin und A.A. Lubovich, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 183.
- 3 M.D. Rausch, E.O. Fischer und H. Grubert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 76.
- 4 O. Hofer und K. Schlögl, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 443.
- 5 A.N. Nesmeyanov, A.A. Lubovich und S.P. Gubin, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1972) 1823.
- 6 M.D. Rausch und D.J. Ciappenelli, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 127; M.D. Rausch, G.A. Moser und C.F. Meade, *ibid.*, 51 (1973) 1.
- 7 J.N. Willis, Jr., M.T. Ryan, F.L. Hedberg und H. Rosenberg, *Spectrochim. Acta A*, 24 (1968) 1561.
- 8 E.R. Lippincott und R.D. Nelson, *Spectrochim. Acta*, 10 (1958) 307.