

TRIFERROCENYL-KOMPLEXE VON WOLFRAM(VI): MOLEKÜLSTRUKTUR IM FESTKÖRPER UND DYNAMISCHES VERHALTEN IN LÖSUNG VON TRIFERROCENYL-FERROCENOXY-OXO-WOLFRAM, $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$

MAX HERBERHOLD*, HEIDEMARIE KNIESEL, LUDWIG HAUMAIER,

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 3008, 8580 Bayreuth
(Bundesrepublik Deutschland)*

und ULF THEWALT

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, 7900 Ulm
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 29. August 1985)

Summary

Triferrocenyltungsten complexes of the type $\text{WO}(\text{X})\text{Fc}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$, (1), OMe (2), OFc (3) and O^nBu (4)) were obtained by treating WOCl_4 with ferrocenyllithium, FcLi , in tetrahydrofuran solution *. Reaction of WOCl_4 with a threefold excess of FcLi gives 1, which may be converted into 2 using KOCH_3 . Reaction of WOCl_4 with a sixfold excess of FcLi gives a mixture containing 3 and 4 in addition to ferrocene and biferrocene. According to the X-ray crystallographic analysis, $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (3) has a trigonal-bipyramidal structure with three ferrocenyl ligands occupying the equatorial positions and an axial ferrocenoxy group coordinated *trans* to the oxo ligand. The three $\text{W}-\text{C}(\text{ferrocenyl})$ (average 2.092 Å) and the $\text{O}-\text{C}(\text{ferrocenyl})$ (1.33(1) Å) bond distances are remarkably short. The axial tungsten–oxygen distances correspond to a $\text{W}=\text{O}$ double and a $\text{W}-\text{O}$ single bond (1.705(5) and 1.945(5) Å), respectively. The ^1H and ^{13}C NMR spectra of $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (3) are temperature-dependent. This is ascribed to a hindered rotation of the ferrocenyl ligands around the $\text{W}-\text{C}(\text{ferrocenyl})$ bonds; the free activation enthalpy $\Delta G^\ddagger(T_c)$ of this intramolecular dynamic process is $62.5 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von WOCl_4 mit Ferrocenyl-lithium, FcLi , in Tetrahydrofuran-Lösung wurden Triferrocenylwolfram-Komplexe des Typs $\text{WO}(\text{X})\text{Fc}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$

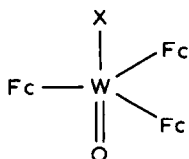
* $\text{Cp} = \eta^5\text{-cyclopentadienyl}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; Fc = ferrocenyl, CpFeC_5H_4 -; Me = methyl, CH_3 ; ^nBu = n-butyl, $^nC_4\text{H}_9$; Np = neopentyl, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

(1), OMe (2), OFc (3) und O^nBu (4) erhalten *. Die Reaktion von $WOCl_4$ mit einem dreifachen Überschuss an $FcLi$ ergibt **1**, das sich mit $KOCH_3$ in **2** umwandeln lässt. Die Reaktion von $WOCl_4$ mit einem sechsfachen Überschuss an $FcLi$ ergibt ein Gemisch, das neben Ferrocen und Biferrocen auch **3** und **4** enthält. Nach der Röntgenstrukturanalyse hat $WO(OFc)Fc_3$ (**3**) die Struktur einer trigonalen Bipyramide mit drei Ferrocenyl-Liganden in den equatorialen Positionen und einer axialen Ferrocenoxy-Gruppe *trans* zum Oxo-Liganden. Die drei $W-C(\text{ferrocenyl})$ -Bindungsabstände (2.092 Å im Durchschnitt) und der $O-C(\text{ferrocenyl})$ -Abstand (1.33(1) Å) sind bemerkenswert kurz. Die axialen Wolfram-Sauerstoff-Abstände entsprechen einer $W=O$ -Doppel- und einer $W-O$ -Einfachbindung (1.705(5) bzw. 1.945(5) Å). Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $WO(OFc)Fc_3$ (**3**) sind temperaturabhängig. Dies wird einer gehinderten Rotation der Ferrocenyl-Liganden um die $W-C(\text{ferrocenyl})$ -Bindungen zugeschrieben; die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^*(T_c)$ des intramolekularen dynamischen Prozesses wird zu $62.5 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ gefunden.

Einleitung

Bisher sind nur ganz wenige Übergangsmetallkomplexe bekannt, die mehrere Ferrocenyl-Liganden an einem Zentralmetall enthalten. Neben den homoleptischen Tetraferrocenylen MFc_4 ($M = Ti, Zr, Hf$) [1] wurden einige Diferrocenyl-Komplexe wie $(NEt_2)_2TiFc_2$ [2], Cp_2MFc_2 ($M = Ti, Zr, Hf$) [3] und Cp_2NbFc_2 [4] beschrieben; für Cp_2TiFc_2 liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor [5]. Alle diese Verbindungen enthalten das Metall in der Oxidationsstufe +IV.

Wir haben nun beobachtet, dass bei der Umsetzung von Wolfram-oxidtetrachlorid, $WOCl_4$, mit Ferrocenyl-lithium, $FcLi$, Triferrocenyl-wolfram(VI)-Komplexe des Typs $WO(X)Fc_3$ (**1–4**) erhalten werden können. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Wolfram-Komplexen $CpW(CO)_3Fc$ [6,7], $CpW(NO)_2Fc$ [8] und $CpWO_2Fc$ [8], die nur jeweils *einen* Ferrocenyl-Liganden enthalten, sind in **1–4** *drei* Ferrocenyl-Reste direkt an das Zentralmetall Wolfram gebunden.



- (1) $X = Cl$;
 2 $X = OMe$;
 3 $X = OFc$;
 4 $X = O^nBu$

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen von $WOCl_4$ mit Ferrocenyl-lithium

Im Festkörper liegt $WOCl_4$ als O-verbrücktes Kettenpolymere vor [9], das sich

im koordinierenden Solvens Tetrahydrofuran (THF) löst. Für die gelöste Spezies kann – in Analogie zu anderen 1:1 Addukten mit Lewis-Basen [10] – die Zusammensetzung $\text{WOCl}_4(\text{THF})$ angenommen werden.

Bei der Umsetzung von WOCl_4 mit einem dreifachen Überschuss an Ferrocenyllithium, FcLi , lassen sich unter Bildung von **1** drei Ferrocenyl-Reste in den Komplex einführen; daneben entstehen wechselnde Mengen an Ferrocen (FcH) und Biferrocen (Fc_2). Der verbleibende Chloroligand kann durch Alkoholat-Anionen wie OMe^- nukleophil substituiert werden.



Es gelang nicht, einen vierten Ferrocenyl-Liganden in den Wolfram(VI)-Komplex einzuführen. Bei der Reaktion von WOCl_4 mit überschüssigem FcLi (1/6) in THF-Lösung entstand ein Gemisch, in dem (neben Ferrocen und Biferrocen) der Ferrocenoxy-Komplex **3** und der n-Butoxy-Komplex **4** vorlagen. Der n-Butoxy-Rest stammt entweder aus Resten von $^n\text{BuLi}$ oder aus dem Solvens THF; der Anteil von **4** lässt sich etwas zurückdrängen, wenn wenig THF verwendet wird. In Toluol als Lösungsmittel bleibt die Reaktion auch in Gegenwart von überschüssigem FcLi auf der Stufe von $\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$ (**1**) stehen.

Die Bruttozusammensetzung von **1–4** ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stehen in Einklang mit dem Diamagnetismus der Komplexe und bestätigen die Zusammensetzung; sie sind temperaturabhängig. Von besonderem Interesse ist der Ferrocenoxy-Komplex $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (**3**), der vier Ferrocenyl-Einheiten enthält; seine Molekülstruktur im Festkörper und seine Strukturdynamik in Lösung werden im folgenden beschrieben. Die vollständige Diskussion der Spektren (IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie Massenspektren) und die chemische Reaktivität der Komplexe des Typs $\text{WO}(\text{X})\text{Fc}_3$ wird Gegenstand einer weiteren Publikation [11] sein.

*Molekülstruktur von $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (**3**)*

Nach der Röntgenstrukturanalyse besitzt **3** eine trigonal-bipyramidale Geometrie um das Zentralmetall Wolfram. Die drei Ferrocenyl-Liganden besetzen die equatorialen Positionen, und der Ferrocenoxy-Rest steht in *trans*-Stellung zum axial angeordneten Oxo-Liganden. Figur 1 zeigt die Molekülstruktur von **3**; Tabelle 1 enthält die Abstände und Winkel zwischen den Atomen, Tabelle 2 die Abstände und Winkel zwischen einigen Ebenen des Komplexes.

Die drei Ferrocenyl-Liganden sind so orientiert, dass ihre fünfzähligen Symmetrieachsen in erster Näherung in der Equatorebene des Wolfram-Koordinationspolyeders liegen. Das Zentralmetall W ist geringfügig (um 0.08 Å) aus der C(10), C(20), C(30)-Ebene zum terminalen Oxoliganden hin verschoben; die Abstände der Eisenatome von dieser Ebene betragen bei Fe(1) –0.27, bei Fe(2) 0.10, bei Fe(3) 0.22 und bei Fe(4) –4.71 Å. Die drei W–C-Bindungen liegen nicht ganz in der Ebene des zugehörigen Cyclopentadienylringes: das Wolframatom weicht um –0.15, 0.14 und 0.33 Å von der jeweiligen Cyclopentadienyl-Ringebene ab (Tabelle 2). Da alle drei Ferrocenyl-Liganden gleichsinnig angeordnet sind, muss jedes Einzelmolekül von **3** chiral sein.

Als Hauptachse des Komplexes kann die Bindung von Wolfram zum terminalen

(Fortsetzung s. S. 360)

TABELLE 2
MOLEKÜLSTRUKTUR VON $\text{WO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (3): ABSTÄNDE VON UND WINKEL ZWISCHEN EBENEN^a

Nr.	Abweichungen von der Ebene in Å										
I	C(10)*	C(20)*	C(30)*	W	0.08	Fe(1)	-0.27	Fe(2)	0.10	Fe(3)	0.22
II	C(10)*	C(11)*	C(12)*	-	-	C(14)*	-0.01	Fe(1)	-1.65	W	-0.15
III	C(15)*	C(16)*	C(17)*	-0.01	-	C(18)*	-	Fe(1)	1.68		
IV	C(20)*	C(21)*	C(22)*	0.01	-0.02	C(24)*	0.01	Fe(2)	1.64	W	0.14
V	C(25)*	C(26)*	C(27)*	0.03	-0.02	C(29)*	-	Fe(2)	-1.66		
VI	C(30)*	C(31)*	C(32)*	-	-	C(34)*	0.01	Fe(3)	1.64	W	0.33
VII	C(35)*	C(36)*	C(37)*	-0.01	0.01	C(39)*	-0.01	Fe(3)	-1.67		
VIII	C(40)*	C(41)*	C(42)*	-	0.01	C(44)*	-0.01	Fe(4)	-1.65	W	0.30
IX	C(45)*	C(46)*	C(47)*	0.02	-0.02	C(49)*	0.01	Fe(4)	1.65		0.01
Winkel (°) zwischen den Ebenen											
I/II	80.8	II/III	3.8								
I/IV	85.2	IV/V	4.2								
I/VI	81.4	VI/VII	5.5								
I/VIII	79.2	VIII/IX	1.0								

^a Ein * bedeutet, dass das betreffende Atom bei der Aufstellung der Ebenen- oder Beste-Ebenen-Gleichung berücksichtigt wurde. Für Abstände < 0,01 Å wird - geschrieben.

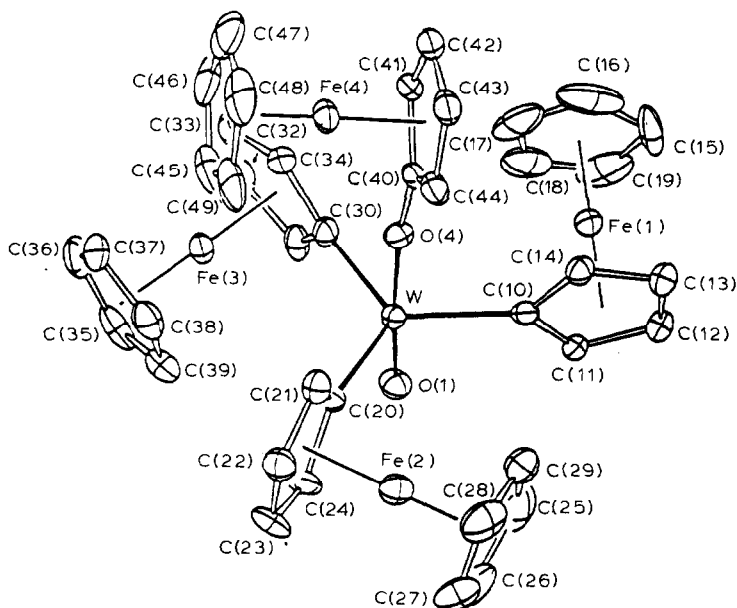


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (**3**).

Oxoliganden O(1) definiert werden. Die Atome O(4) und C(40) des Ferrocenoxo-Restes liegen nahe an dieser Achse. Der grosse Winkel an O(4) ($\text{W}-\text{O}(4)-\text{C}(40)$ $1.71.1(4)^\circ$) bewirkt, dass das Zentralmetall W nur um $0.30 \text{ \AA}$ von der Ebene des Cyclopentadienylringes abweicht, der an O(4) gebunden ist.

Der Bindungsabstand zwischen W und O(1) ($1.705(5) \text{ \AA}$) entspricht dem Erwartungswert für eine $\text{W}=\text{O}$ -Doppelbindung. Er stimmt gut mit dem von einkernigen Vergleichsverbindungen wie $\text{CpWO}(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{Ph}$ ($1.69(2) \text{ \AA}$) [12], $\text{WO}(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$ ($1.701(15) \text{ \AA}$) [13] oder $[\text{PPh}_4][\text{WOCl}_4]$ ($1.676(7) \text{ \AA}$) [14] überein, und er ist deutlich kürzer als der als "Einfachbindung" klassifizierte Abstand $\text{W}-\text{O}(4)$ ($1.945(5) \text{ \AA}$) in **3**. Bemerkenswert kurz ist weiterhin der Abstand zwischen O(4) und C(40) im Ferrocenoxo-Liganden, der mit $1.33(1) \text{ \AA}$ etwa in der Mitte zwischen den Standardwerten für C–O-Einfach- und C=O-Doppelbindungslängen (1.43 bzw. $1.23 \text{ \AA}$ [15]) liegt. Die erhöhte Bindungsordnung von C(40)–O(4) sollte mit einer Verzerrung des C(40) enthaltenden Fünfrings in Richtung auf eine Cyclopentadienon-Struktur einhergehen. Leider macht es die grosse Streuung der C–C-Abstände im Ring unmöglich, eine solche Verzerrung zu erkennen.

Für die drei σ -Bindungen zwischen dem Zentralmetall Wolfram und den Ferrocenyl-Liganden in der Equatorebene des Komplexes **3** werden $\text{W}-\text{C}$ -Abstände von durchschnittlich $2.092 \text{ \AA}$ gefunden (Tabelle 1). Die $\text{W}-\text{C}$ -Bindungsabstände in $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (**3**) sind somit deutlich kürzer als die der $\text{W}-\text{C}$ -Einfachbindungen in Wolfram-Komplexen mit σ -gebundenen Phenyl- oder Benzyl-Liganden wie $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Ph}$ ($2.32 \text{ \AA}$ [16]), $\text{CpWO}(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{Ph}$ ($2.25(3) \text{ \AA}$ [12]) bzw. $\text{Cp}_2\text{W}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_2$ ($2.276(7)$ und $2.291(7) \text{ \AA}$ [17]). Sie sind auch kürzer als die $\text{W}=\text{C}$ -Doppelbindungen in Carbenkomplexen des Typs $\text{W}(\text{CO})_5(=\text{CRR}')$ ($\text{CRR}' = \text{CPh}_2$ ($2.15(2)$ und $2.13(2) \text{ \AA}$ [18]), $\text{C}(\text{OEt})\text{Rc}$ ($2.23(2) \text{ \AA}$ [19]; $\text{Rc} = \sigma$ -Ruthenocenyl) und

liegen in der Mitte zwischen Wolfram–Kohlenstoff-Einfach- und -Doppelbindungsabstand (2.258(8) bzw. 1.942(9) Å) im Wolfram(VI)-Komplex $\text{W}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)(\text{CH}_2^t\text{Bu})(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{C}^t\text{Bu})$ [20]. Alle diese Vergleichsdaten lassen erkennen, dass die W–C σ -Bindungen in $\text{WO}(\text{O}^i\text{Fc})\text{Fc}_3$ (3) Mehrfachbindungsanteile enthalten. Sie sind in der Tat auch kürzer als die Wolfram–Cyclopentadienyl σ -Bindungen in den Brücken der zweikernigen “ WCp_2 ”-Komplexe $[\text{CpWH}](\mu\text{-C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpWH}]$ (2.19(1) Å) und $[\text{CpW}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)](\mu\text{-C}_5\text{H}_4)_2[\text{CpWH}]$ (2.18(1) Å) [21], und ebenfalls kürzer als die Titan–Ferrocenylring σ -Bindungen in Cp_2TiFc_2 (2.192(9) Å [5]) und $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3]_2$ (durchschnittlich 2.15(2) Å [22]) [34].

NMR-Spektren von $\text{WO}(\text{O}^i\text{Fc})\text{Fc}_3$ (3)

Sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -NMR-Spektren von 3 lassen die Anwesenheit von 2 Arten von Ferrocenyl-Resten erkennen; aufgrund der Intensitäten (3/1) ist die Zuordnung zu den drei äquivalenten Ferrocenyl-Liganden und zur Ferrocenoxy-Gruppe problemlos möglich. Tabelle 3 enthält die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $\text{WO}(\text{O}^i\text{Fc})\text{Fc}_3$ (3) für jeweils 2 Temperaturen. Figur 2 zeigt die Veränderung der ^1H -NMR-Spektren im Temperaturbereich von -30 bis $+65^\circ\text{C}$. In den ^1H -NMR-Spektren von $\text{WO}(\text{O}^i\text{Fc})\text{Fc}_3$ (3) tritt oberhalb 50°C zweimal das typische Ferrocenyl-Muster auf, das aus einem scharfen Cyclopentadienyl-Singulett und zwei Pseudotripletts (Intensitätsverhältnis 5/2/2) besteht (vgl. [23,24]). Die beiden Pseudotripletts entsprechen den 4 Protonen am substituierten Cyclopentadienylring der Ferrocenyl-Reste (A, A', B, B' -Spinsystem). Beim Abkühlen verbreitern sich die beiden Pseudotripletts der an Wolfram koordinierten Ferrocenyl-Liganden und spalten unterhalb ca. 25°C in jeweils 2 Multipletts auf. Eine analoge Aufspaltung lässt sich im gleichen Temperaturbereich auch für eines der beiden Pseudotripletts des Ferrocenoxy-Liganden beobachten. Die Signale der unsubstituierten Cyclopentadienylringe bleiben unverändert (Fig. 2).

Die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren von $\text{WO}(\text{O}^i\text{Fc})\text{Fc}_3$ (3) lässt

TABELLE 3

NMR-DATEN VON $\text{WO}(\text{O}^i\text{Fc})\text{Fc}_3$ (3)

	W-Ferrocenyl				O-Ferrocenyl			
	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{CH}(2,5))$	$\delta(\text{CH}(3,4))$	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5')$	$\delta(\text{CH}(2',5'))$	$\delta(\text{CH}(3',4'))$	$\delta(\text{C}(1'))$
$^1\text{H-NMR}^a$								
$+65^\circ\text{C}$	4.07(s,15)	4.97(t,6)	4.60(t,6)	–	4.35(s,5)	4.32(t,2)	3.98(t,2)	–
-30°C	4.07(s,15)	4.83(m,3) 4.94(m,3)	4.60(m,3) 4.66(m,3)	–	4.36(s,5)	4.28(m,1) 4.38(m,1)	4.00(t,2)	–
$^{13}\text{C-NMR}^b$								
$+53^\circ\text{C}$	71.0	81(breit)	74.0	134.6 ^d	69.3	60.2	62.5	126.4
0°C^c	71.0	77.4 84.2	73.5 74.4	134.6 ^d	69.2	60.2 (breit)	62.5	126.0

^a 250 MHz, in CDCl_3 ; vgl. Fig. 2. ^b Proton-entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren, 22.5 MHz, in CDCl_3 .

^c Vgl. Fig. 3. ^d $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ 144 Hz.

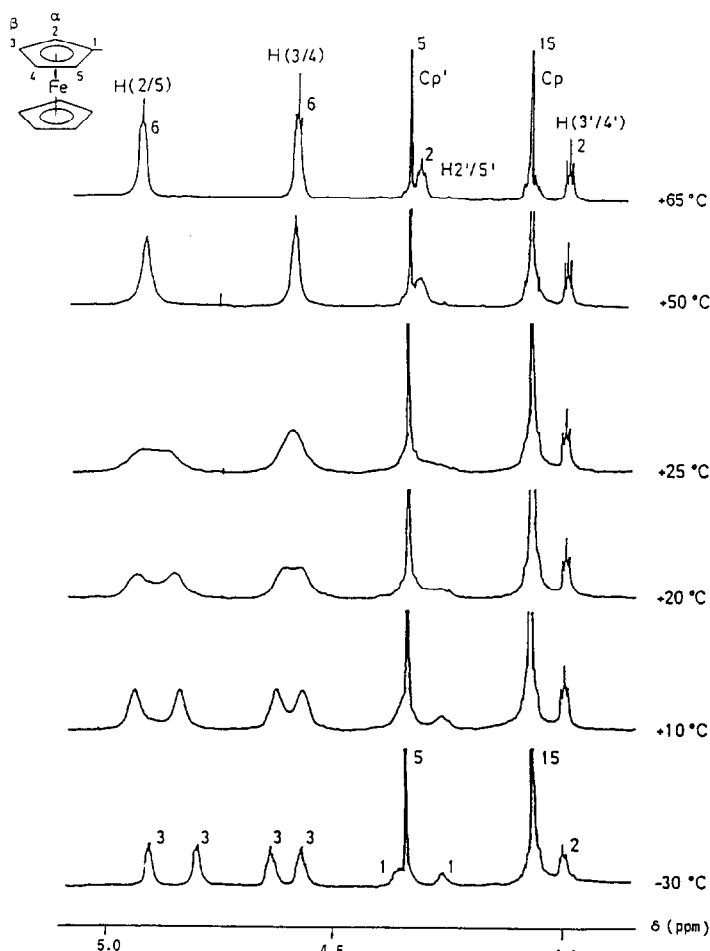


Fig. 2. ^1H -NMR-Spektren von $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (**3**) (in CDCl_3).

sich versuchsweise mit einer gehinderten Rotation der Ferrocenyl-Reste deuten. Nach der Röntgenstrukturanalyse sind die W–C-Abstände in der Equatorialebene von **3** so kurz, dass Mehrfachbindungsanteile vorliegen dürften. Es kann daher angenommen werden, dass mit steigender Temperatur eine Rotationsbewegung der Fc-Liganden um die W–C-Bindungen einsetzt, aufgrund derer die bei tiefen Temperaturen (im eingefrorenen Zustand) unterschiedlichen Protonen in α -Position (H(2), H(5)) und in β -Position (H(3), H(4)) jeweils equivalent werden. Die vorgeschlagene Rotation der drei Ferrocenyl-Liganden muss synchron verlaufen, da sich die drei Ferrocenyl-Reste in den ^1H -NMR-Spektren nicht unterscheiden. Bei dem sterischen Gedränge um das Zentralmetall Wolfram (Fig. 1) ist es verständlich, dass auch der Ferrocenyl-Rest des Ferrocenoxy-Liganden in die dynamischen Prozesse im Molekül einbezogen wird. Für die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ dieser Molekülbewegung bei der Koaleszenztemperatur T_c (20–25°C) ergeben sich (vgl. [25]) aus den 3 koaleszierenden Pseudotriplets die gut übereinstimmenden Werte $\Delta G^\ddagger(T_c)$ 62.8, 62.8 und 62.0 kJ mol $^{-1}$.

Es ist anzunehmen, dass sich bei tiefer Temperatur die α -Protonen (H(2) und

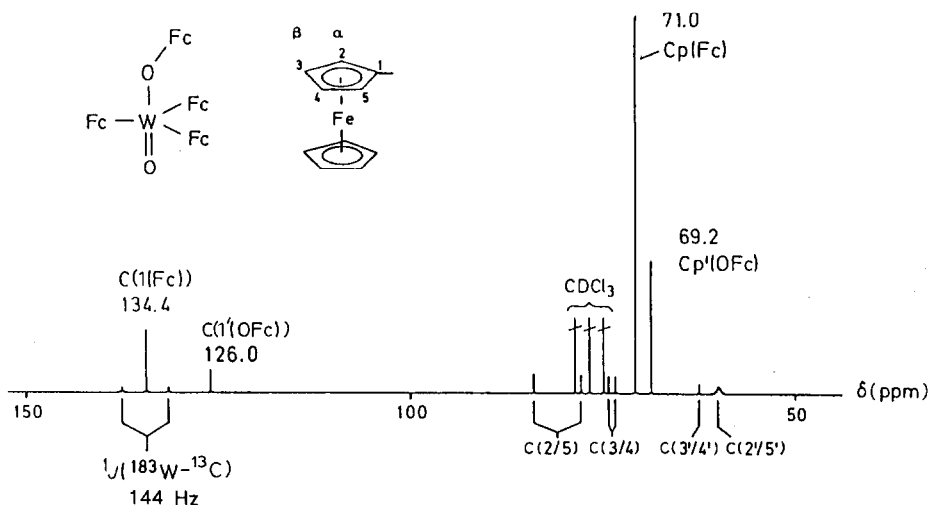


Fig. 3. ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (3) (in CDCl_3 , 0°C).

$\text{H}(5)$) der metall-gebundenen Ferrocenyl-Reste in ihrer chemischen Verschiebung stärker unterscheiden als die β -Protonen ($\text{H}(3)$ und $\text{H}(4)$), die weiter vom "Substituenten" Wolfram entfernt sind. Aus diesem Grunde wird das Pseudotriplett bei niedrigstem Feld (δ 4.97), das beim Abkühlen am stärksten aufspaltet, den α -Protonen $\text{H}(2)/\text{H}(5)$ der 3 Ferrocenyl-Liganden zugeordnet (Fig. 2), und das beim Abkühlen nicht aufspaltende Pseudotriplett des Ferrocenoxo-Restes (δ 3.98) den β' -Protonen ($\text{H}(3')/\text{H}(4')$). Diese Zuordnung stimmt mit der allgemeinen Erfahrung [23,24] überein, dass das Signal der α -Protonen monosubstituierter Ferrocenderivative in der Regel bei niedrigerem Feld beobachtet wird als das entsprechende Signal der β -Protonen. Im Falle von Ferrocenylamin, FcNH_2 , [26] konnte diese Zuordnung durch Deuterierungsexperimente bestätigt werden.

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (3) (Tabelle 3) zeigen beim Abkühlen die temperaturabhängige Aufspaltung der Signale, die den C-Atomen in den α - und β -Positionen ($\text{C}(2)/\text{C}(5)$ bzw. $\text{C}(3)/\text{C}(4)$) der drei W-gebundenen Ferrocenyl-Liganden entsprechen. Wiederum kann die Grösse der Aufspaltung für die Zuordnung zu $\text{C}(2)/\text{C}(5)$ bzw. $\text{C}(3)/\text{C}(4)$ herangezogen werden. In Fig. 3 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von 3 bei 0°C dargestellt. Aufgrund der beginnenden Verbreiterung wird das Signal bei höchstem Feld (δ 60.2) zu den α -Kohlenstoffen $\text{C}(2')/\text{C}(5')$ am Ferrocenoxo-Rest in Beziehung gesetzt. Diese Zuordnung entspricht der des Methoxyferrocens, FcOCH_3 [27].

Die Signale der H-freien C-Atome $\text{C}(1)$ im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (3) sind ungewöhnlich intensiv und werden bei sehr tiefem Feld beobachtet (δ 134.6 für die Ferrocenyl-Liganden, δ 126.0 für den Ferrocenoxo-Rest; als Vergleichsverbindungen können $\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$ (1) (δ 142.8) und Fc-OCH_3 (δ 127.3 [27]) dienen.

IR-Spektren

Den Ferrocenyl-Komplexen $\text{WO}(\text{X})\text{Fc}_3$ (1–4) ähnliche Verbindungen wurden bisher nur mit Neopentyl-Liganden beschrieben: Bei der Umsetzung von WOCl_4 mit $\text{MgNp}_2 \cdot \text{Dioxan}$ ($\text{Np} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) wurden Komplexe des Typs $\text{WO}(\text{X})\text{Np}_3$

TABELLE 4

IR-DATEN VON WOCl_4 UND DERIVATEN

	Phase	$\nu(\text{W=O})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{W-Cl})$ (cm^{-1})	Lit.
WOCl_4	N_2 -Matrix	1032	400, 380, 260	32
$\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$ (1)	KBr	962	278	Diese Arbeit
$\text{WO}(\text{Cl})\text{Np}_3$ (1a)	Nujol	978	284	28
$\text{WO}(\text{OMe})\text{Fc}_3$ (2)	KBr	928		Diese Arbeit
$\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (3)	KBr	923		Diese Arbeit
$\text{WO}(\text{ONp})\text{Np}_3$ (3a)	Nujol	945		28
$\text{WO}(\text{O}^n\text{Bu})\text{Fc}_3$ (4)	KBr	922		Diese Arbeit

(X = Cl (1a), Br, ONp (3a)) erhalten [28]), die aufgrund der hohen Ladungsdichte am terminalen Oxoliganden als Lewis-Basen wirken und deren Addukte mit Lewis-Säuren gute Metathese-Katalysatoren sind [28,29]. Ein Vergleich der IR-Spektren der analogen Komplexe $\text{WO}(\text{Cl})\text{R}_3$ (R = Fc (1), Np (1a)) und $\text{WO}(\text{OR})\text{R}_3$ (R = Fc (3), Np (3a)) lässt erkennen (Tabelle 4), dass Ferrocenyl-Liganden zu einer stärkeren Absenkung der $\nu(\text{W=O})$ -Frequenz im Vergleich zu WOCl_4 führen, und demnach bessere Donor-Liganden sind als Neopentyl-Liganden. Die Ferrocenyl-Komplexe $\text{WO}(\text{X})\text{Fc}_3$ sollten daher noch ausgeprägtere Lewis-Basizität zeigen als die Neopentyl-Komplex $\text{WO}(\text{X})\text{Np}_3$.

Die Einführung von Methyl- und 1-Norbornyl-Gruppen in WOCl_4 ergab nicht den Komplexotyp $\text{WO}(\text{X})\text{R}_3$; bei der Umsetzung mit $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ wurde das monosubstituierte Derivat $\text{WOCl}_3(\text{Me})$ [30], bei der Umsetzung mit 1-Norbornyllithium das Salz $\text{Li}_2[(1\text{-Nor})\text{WOCl}_4] \cdot \text{THF}$ ($\nu(\text{W=O})$ 990 cm^{-1}) [31] erhalten.

Experimenteller Teil

Darstellung der Triferrocenyl-wolfram-Komplexe

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden zuerst absolutiert (Diethylether, Tetrahydrofuran und Pentan über Na/K-Legierung, Dichlormethan über P_4O_{10}) und dann im N_2 -Strom destilliert.

Ferrocenyl-lithium, FcLi . Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. 33 aus Ferrocenylbromid, FcBr, dargestellt. Dazu wurde eine Lösung von ca. 800 mg (3 mmol) FcBr in 20 ml Ether bei -78°C mit der äquivalenten Menge einer $n\text{-BuLi}$ -Lösung (Merck, 1.89 ml einer 1.6 molaren Hexanlösung) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde 15 Min bei -78°C gerührt und dann auf Raumtemperatur gebracht, wobei FcLi als oranger Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde vorsichtig abdekantiert und FcLi im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 85–90%.

Chloro-triferrocenyl-oxo-wolfram, $\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$ (1). Zu einer Suspension von 160 mg (0.47 mmol) WOCl_4 in 30 ml THF wurde bei -78°C eine Lösung von 270 mg (1.40 mmol) FcLi in 40 ml THF zugegeben, und das Gemisch 30 Min bei -78°C gerührt. Unter diesen Bedingungen spielt die Austauschreaktion ("scrambling") von FcLi, die im Solvens THF langsam zu Ferrocen und mehrfach lithiierten Ferrocenen führen kann, keine Rolle. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Solvens unter Lichtausschluss abgezogen. Zur Reinigung des Rohprodukts 1 wurde der Rückstand in 70 ml Toluol gelöst, die violette Lösung (zur Abtrennung von

LiCl) über Na_2SO_4 filtriert und wieder zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde zur Entfernung von Ferrocen mit Pentan ausgewaschen und dann in CH_2Cl_2 gelöst. Nach Übersichten mit Hexan fiel **1** bei -20°C aus, während Biferrocen (und restliches Ferrocen) in Lösung blieben. Der lila Feststoff **1** ist licht-, luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Ausbeute 140 mg (34% bez. auf WOCl_4).

Methoxy-triferrocenyl-oxo-wolfram, $\text{WO}(\text{OMe})\text{Fc}_3$ (**2**). Das wie oben dargestellte Rohprodukt **1** wurde in 80 ml Methanol suspendiert und nach Zugabe von 39 mg (0.55 mmol) KOMe 45 Min lang auf $+50^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Solvens wurde abgezogen, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 gelöst und durch präparative Dünnschichtchromatographie (DC) über mit Kieselgel beschichtete Platten aufgetrennt (Merck, TLC 60 GF; Laufmittel CH_2Cl_2). Die 1. Zone (gelb) enthielt ein Gemisch aus Ferrocen und Biferrocen, die 2. Zone (dunkelrot) **3** (< 1%) und die 3. Zone (hellrot) das gewünschte $\text{WO}(\text{OMe})\text{Fc}_3$ (**2**). Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan ergab 57 mg rote Kristalle von **2** (16% bez. auf WOCl_4). (Gef.: C, 47.06; H, 3.87; O, 4.66; W, 24.90; Molmasse 786 (massenspektroskopisch). $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Fe}_3\text{W}$ (785.98) ber.: C, 47.37; H, 3.85; O, 4.07; W, 23.39%).

Ferrocenoxy-triferrocenyl-oxo-wolfram, $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (**3**) und *n*-Butoxy-triferrocenyl-oxo-wolfram, $\text{WO}(\text{O}^n\text{Bu})\text{Fc}_3$ (**4**). Zu 480 mg (2.5 mmol) festem FcLi (s. o.) wurden bei -78°C nacheinander 20 ml THF und eine Lösung von 147 mg (0.43 mmol) WOCl_4 in 50 ml THF gegeben. Die Suspension wurde 30 Min bei -78°C gerührt. Nach dem Auftauen wurde die entstandene Lösung 2 h bei $+50^\circ\text{C}$ gehalten. Das Solvens wurde abgezogen und das Produktgemisch zur Abtrennung der Hauptmenge LiCl in Form einer CH_2Cl_2 -Lösung über Na_2SO_4 filtriert. Die weitere Auftrennung erfolgte über DC-Platten (Laufmittel CH_2Cl_2). Die 1. Zone (gelb) enthielt Ferrocen und Biferrocen, die 2. Zone (dunkelrot) $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (**3**), und die 3. Zone (hellrot) $\text{WO}(\text{O}^n\text{Bu})\text{Fc}_3$ (**4**). Die Komplexe **3** und **4** wurden jeweils mit CH_2Cl_2 herausgelöst und aus CH_2Cl_2 /Hexan kristallisiert.

$\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (**3**) bildet dunkelrote, im Auflicht schwarz erscheinende, hexagonale Kristalle. Ausbeute 57 mg (14% bez. auf WOCl_4). (Gef.: C, 49.67; H, 3.78; O, 3.20; W, 18.70; Molmasse 956 (massenspektroskopisch). $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Fe}_4\text{W}$ (955.98) ber.: C, 50.26; H, 3.80; O, 3.35; W, 19.23%).

$\text{WO}(\text{O}^n\text{Bu})\text{Fc}_3$ (**4**) entsteht in Form roter Kristalle. Ausbeute 37 mg (10% bez. auf WOCl_4). (Gef.: C, 49.16; H, 4.43; O, 3.80; W, 22.10; Molmasse 828 (massenspektroskopisch). $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Fe}_3\text{W}$ (828.06) ber.: C, 49.32; H, 4.38; O, 3.86; W, 22.20%).

Sowohl **3** als auch **4** zersetzen sich an Luft oberhalb 200°C , wobei Ferrocen absublimiert.

Röntgenstrukturanalyse von $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (**3**)

$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Fe}_4\text{W}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$. Elementarzelle a 15.412(8), b 13.060(5), c 16.513(6) Å, β 90.09(6)°. Dichte ρ_{ber} 1.910 g cm $^{-3}$. Alle Messungen mit Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator, λ 0.71069 Å, $\theta/2\theta$ -scan). 5122 unabhängige Reflexe (θ_{max} 24°); empirische Absorptionskorrektur μ 49.7 cm $^{-1}$. $R = 0.46$, $R_w(F) = 0.054$ (für alle 5122 Reflexe).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51294 angefordert werden.

Spektroskopische Messungen

Folgende Geräte wurden verwendet: ^1H -NMR-Spektren (temperaturabhängige Messungen): Bruker Cryospec WM 250. Solvens CDCl_3 . ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FX 90 Q (Messfrequenz 22.5 MHz) mit 1 kHz-Breitbandentkopplung. Solvens CDCl_3 . IR-Spektren: Beckman IR 4240. KBr-Presslinge. Massenspektren: Varian MAT-CH7 (Ionisierungsenergie 70 eV).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 H. Rosenberg, US Patent 3,410,883 (1968); vgl. Chem. Abstr., 71 (1969) 13149 w.
- 2 H. Bürger und C. Kluess, J. Organomet. Chem., 56 (1973) 269.
- 3 G.A. Razuvaev, G.A. Domrachev, V.V. Sharutin und O.N. Suvorova, J. Organomet. Chem., 141 (1977) 313.
- 4 G.A. Razuvaev, V.V. Sharutin, G.A. Domrachev und O.N. Suvorova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1978) 2177; Chem. Abstr., 90 (1979) 23208 w.
- 5 L.N. Zakharov, Yu.T. Struchkov, V.V. Sharutin und O.N. Suvorova, Cryst. Struct. Commun., 8 (1979) 439.
- 6 A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und V.N. Vinogradov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1973) 2796; Chem. Abstr., 80 (1974) 96133 w.
- 7 K.H. Pannell, J.B. Cassias, G.M. Crawford und A. Flores, Inorg. Chem., 15 (1976) 2671.
- 8 M. Herberhold, H. Kniesel und L. Haumaier, Publikation in Vorbereitung.
- 9 H. Hess und H. Hartung, Z. Anorg. Allg. Chem., 344 (1966) 157.
- 10 H. Funk und G. Mohaupt, Z. Anorg. Allg. Chem., 315 (1962) 204.
- 11 M. Herberhold und H. Kniesel, Publikation in Vorbereitung.
- 12 N.G. Boki, Yu.V. Gatilov, Yu.T. Struchkov und N.A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem., 54 (1973) 213.
- 13 M.R. Churchill, A.L. Rheingold, W.J. Youngs, R.R. Schrock und J.H. Wengrovius, J. Organomet. Chem., 204 (1981) C17.
- 14 D. Fenske, K. Stahl, E. Hey und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 850.
- 15 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th Edition, 1977–78, F 215, CRC Press, Inc., Cleveland, 1977.
- 16 V.A. Semion, Yu.A. Chapovskii, Yu.T. Struchkov und A.N. Nesmeyanov, Chem. Commun., (1968) 666.
- 17 R.A. Forder, I.W. Jefferson und K. Prout, Acta Cryst., B 31 (1975) 618.
- 18 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 2127.
- 19 E.O. Fischer, F.J. Gammel, J.O. Besenhard, A. Frank und D. Neugebauer, J. Organomet. Chem., 191 (1980) 261.
- 20 M.R. Churchill und W.J. Youngs, Inorg. Chem., 18 (1979) 2454.
- 21 C. Couldwell und K. Prout, Acta Cryst., B 35 (1979) 335.
- 22 U. Thewalt und D. Schomburg, Z. Naturforsch. B, 30 (1975) 636.
- 23 D.W. Slocum und C.R. Ernst, Adv. Organomet. Chem., 10 (1972) 79.
- 24 M. Herberhold, M. Ellinger und W. Kremnitz, J. Organomet. Chem., 241 (1983) 227.
- 25 G. Binsch und H. Kessler, Angew. Chem., 92 (1980) 445; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 411.
- 26 D.W. Slocum, P.S. Shenkin, T.R. Engelmann und C.R. Ernst, Tetrahedron Lett., (1971) 4429.
- 27 A.A. Koridze, P.V. Petrovskii, A.I. Mokhov und A.I. Lutsenko, J. Organomet. Chem., 136 (1977) 57.
- 28 J. Kress, M. Wesolek, J.-P. Le Ny und J.A. Osborn, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1981) 1039.
- 29 J.R.M. Kress, M.J.M. Russell, M.G. Wesolek und J.A. Osborn, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1980) 431.

- 30 C. Santini-Scampucci und J.G. Riess, J. Organomet. Chem., 73 (1974) C13.
- 31 K. Jacob und K.H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., 508 (1984) 50.
- 32 W. Levason, R. Narayanaswamy, J.S. Ogden, A.J. Rest und J.W. Turff, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981) 2501.
- 33 F.L. Hedberg und H. Rosenberg, Tetrahedron Lett., (1969) 4011.
- 34 *Anmerkung bei der Korrektur:* Die Bindungsabstände in $\text{WO}(\text{O}^i\text{Fc})\text{Fc}_3$ (**3**) lassen sich gut mit denen im zweikernigen Neopentylkomplex $\text{W}_2\text{O}_3\text{Np}_6$ vergleichen, der ein lineares $\text{O}=\text{W}-\text{O}-\text{W}=\text{O}$ Gerüst enthält: $\text{W}=\text{O}$ 1.726(10) und 1.689(13) Å, $\text{W}-\text{O}$ 1.977(10) und 1.923(10) Å, $\text{W}-\text{C}(\text{Np})$ 2.141(9) und 2.127(14) Å. (I. Feinstein-Jaffé, D. Gibson, S.J. Lippard, R.R. Schrock und A. Spool, J. Amer. Chem. Soc., 106 (1984) 6305.)