

*Journal of Organometallic Chemistry*, 371 (1989) 205–218  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09848

## Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von Triferrocenylwolfram(VI)-Komplexen

Max Herberhold \* und Heidemarie Kniessel

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51,  
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 6. Februar 1989)

### Abstract

A series of mononuclear triferrocenyltungsten(VI) complexes of the type  $WO(X)Fc_3$  ( $X = Cl, F; OMe, OEt, O^nBu, O^tBu, OFc$ ) which are accessible by reaction of  $WOCl_4$  with an excess of ferrocenyllithium,  $FcLi$ , is described. \* A binuclear, oxo-bridged complex  $[WOFc_3]_2(\mu-O)$  has also been isolated. The new compounds have been characterized on the basis of their mass spectra and their (temperature-dependent)  $^1H$  and  $^{13}C\{^1H\}$  NMR spectra.

### Zusammenfassung

Es wird eine Reihe einkerniger Triferrocenylwolfram(VI)-Komplexe des Typs  $WO(X)Fc_3$  ( $X = Cl, F; OMe, OEt, O^nBu, O^tBu, OFc$ ) beschrieben, die ausgehend von der Reaktion von  $WOCl_4$  mit überschüssigem Ferrocenyl-lithium,  $FcLi$ , zugänglich sind. \* Ein zweikerniger Komplex  $[WOFc_3]_2(\mu-O)$  wurde ebenfalls erhalten. Die neuen Verbindungen wurden anhand ihrer Massenspektren und ihrer (temperaturabhängigen)  $^1H$ - und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren charakterisiert.

### Einleitung

Vor einiger Zeit haben wir über Triferrocenyl-ferrocenoxy-oxo-wolfram,  $WO(OFc)Fc_3$  (**1**), berichtet [1]. Nach der Röntgenstrukturanalyse liegt im festen Zustand ein trigonal-bipyramidal gebauter Komplex vor, dessen Äquatorialebene drei  $W-C$   $\sigma$ -Bindungen zu den Ferrocenyl-Substituenten enthält; die Axialpositionen sind mit Sauerstoff besetzt. Nach den temperaturabhängigen  $^1H$ - und

\* Abkürzungen: Cp =  $\eta^5$ -cyclopentadienyl,  $\eta^5-C_5H_5$ ; Fc =  $\sigma$ -ferrocenyl,  $CpFeC_5H_4$ -; Me = methyl,  $CH_3$ ; Et = ethyl,  $C_2H_5$ ;  $^nBu$  =  $^n$ butyl,  $^nC_4H_9$ ;  $^tBu$  =  $^t$ butyl,  $^tC_4H_9$ ; Np = neopentyl,  $CH_2^tBu$ .

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren kann in Lösung eine gehinderte Rotation der Ferrocenyl-Reste um die W-C(ferrocenyl)-Bindung als Achse angenommen werden [1].

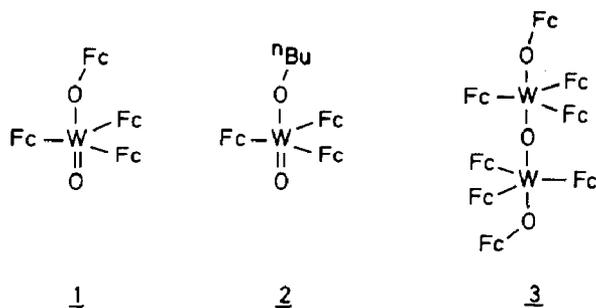
Im folgenden werden weitere Triferrocenyl-wolfram(VI)-Komplexe beschrieben, die ausgehend von der Umsetzung zwischen  $\text{WOCl}_4$  und Ferrocenyl-lithium,  $\text{FcLi}$ , dargestellt wurden. In allen Produkten liegt das Zentralmetall Wolfram in der höchstmöglichen Oxidationsstufe +VI vor. In Analogie zu **1** läßt sich allen Komplexen des Typs  $\text{WO}(\text{X})\text{Fc}_3$  die Grundstruktur einer trigonalen Pyramide zuordnen.

Einige der hier vorgestellten Triferrocenyl-wolfram(VI)-Komplexe entsprechen den Tri(neopentyl)-wolfram(VI)-Verbindungen, die in den Arbeitsgruppen von Osborn [2,3,4] und Schrock [5,6] untersucht worden sind.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Präparative Untersuchungen

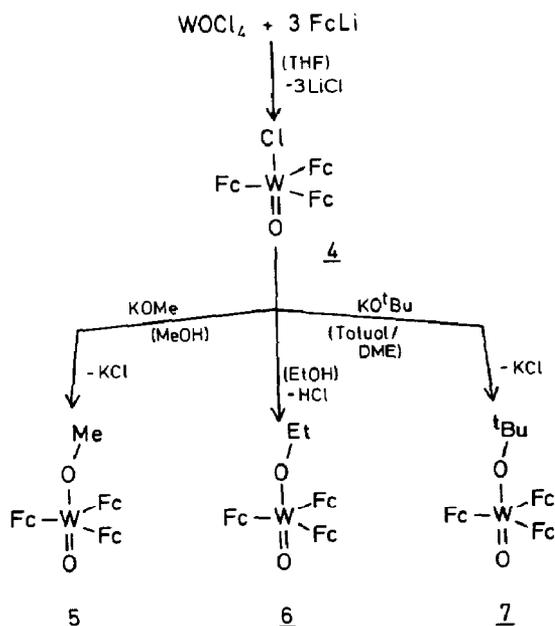
Bei der Reaktion von Wolframoxidtetrachlorid mit überschüssigem Ferrocenyl-lithium (Molverhältnis  $\text{WOCl}_4/\text{FcLi} = 1/6$ ) in THF-Lösung entstehen nebeneinander 3 Triferrocenylwolfram-Komplexe, nämlich die beiden einkernigen Verbindungen  $\text{WO}(\text{OR})\text{Fc}_3$  ( $\text{R} = \text{Fc}$  (**1**) und  $^n\text{Bu}$  (**2**)) sowie das zweikernige, sauerstoff-verbrückte Produkt  $\text{W}_2\text{O}_3\text{Fc}_6$  (**3**). Als Nebenprodukte bilden sich auch immer Ferrocen,  $\text{FcH}$ , und Biferrocen,  $\text{Fc}_2$ .



Die Bildung der  $^n\text{Butoxy}$ -Verbindung **2** kann zugunsten des Ferrocenoxy-Komplexes **1** zurückgedrängt werden, wenn nur wenig THF als Lösungsmittel verwendet wird. Die Ausbeute an Zweikernkomplex,  $\text{W}_2\text{O}_3\text{Fc}_6$  (**3**), schwankt sehr stark.

Die Umsetzung von  $\text{WOCl}_4$  mit  $\text{FcLi}$  im Molverhältnis 1/3 führt wie erwartet zu  $\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$  (**4**). Der Chloro-Ligand des im festen Zustand lichtempfindlichen Komplexes **4** läßt sich durch Alkoxy-Gruppen ersetzen (Schema 1). Als Quelle für den Alkoxy-Liganden sind Kaliumalkoholate geeignet; bei Verwendung des Alkohols werden, wie für die Bildung von  $\text{WO}(\text{OEt})\text{Fc}_3$  (**6**) gezeigt, deutlich längere Reaktionszeiten benötigt.

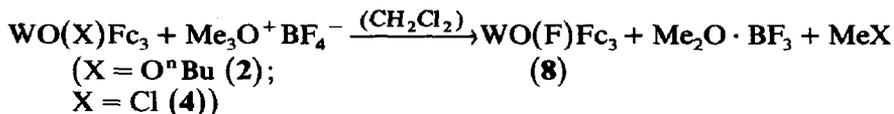
Umsetzungen von  $\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$  (**4**) mit O-haltigen Salzen, deren Anionen wie Acetat,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , oder *S*-Methyldithiocarbonat,  $\text{CH}_3\text{S-COS}^-$ , als Chelatliganden gebunden werden können, ergaben in THF-Lösung in geringer Menge  $\text{WO}(\text{O}^n\text{Bu})\text{Fc}_3$  (**2**). In einem inerten Lösungsmittel (Toluol) konnte keine Reaktion beobachtet werden. Selbst gegenüber Wasser scheint  $\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$  (**4**) im Dunkeln beständig zu sein. Nach längerem Rühren einer wässrigen Suspension bei Raumtemperatur ließ sich **4** mit Toluol extrahieren und nahezu vollständig zurückgewinnen. Im Gegensatz zu Schrock und Mitarbeitern [5,6], die bei der Umsetzung von  $\text{WO}(\text{Cl})\text{Np}_3$  mit



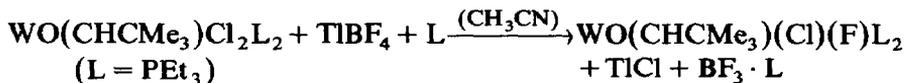
Schema 1

Wasser den sauerstoff-verbrückten Zweikernkomplex  $\text{W}_2\text{O}_3\text{Np}_6$  erhalten hatten, konnten wir die Bildung des analogen Zweikernkomplexes  $\text{W}_2\text{O}_3\text{Fc}_6$  (3) aus  $\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$  (4) in Gegenwart von Wasser nicht beobachten.

Die Umsetzungen von  $\text{WO}(\text{X})\text{Fc}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OFc}, \text{O}^n\text{Bu}$ ) mit Salzen komplexer Fluorid-Anionen wie Trimethyloxonium-tetrafluorborat,  $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ , oder Trityl-hexafluorophosphat,  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$ , führten in unerwarteter Weise – unabhängig vom Liganden X – zum Fluoro-Komplex  $\text{WO}(\text{F})\text{Fc}_3$  (8). Die Reaktionen mit Meerwein-Salz,  $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ , lassen sich folgendermaßen formulieren:



Eine ähnliche Substitution eines Chloro- durch einen Fluoro-Liganden in Gegenwart eines Tetrafluorborat-Salzes wurde auch von Schrock et al. [7] beobachtet:



Die violette Verbindung  $\text{WO}(\text{F})\text{Fc}_3$  (8) entstand nicht bei der Behandlung von  $\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$  mit  $\text{KF}$  unter Phasentransfer-Bedingungen. Sie ist in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Es wurde auch eine Reihe von Versuchen durchgeführt, mit denen die Reaktivität des terminalen Oxo-Liganden überprüft werden sollte. Aus der röntgenographisch gesicherten Molekülstruktur von  $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$  (1) ergibt sich, daß der axiale Oxo-Sauerstoff nicht von den voluminösen Ferrocenyl-Substituenten eingehüllt wird und daher für Reaktionen zur Verfügung stehen sollte. Versuche zur Sulphurierung von 1 oder 2 mit  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  führten jedoch nicht zu dem erwarteten Sauerstoff-Schwefel-

Tabelle 1

Wolfram-haltige Molekül- und/oder Fragmentionen in den EI-Massenspektren<sup>a</sup>

WO(OMe)Fc <sub>3</sub> (5)	WO(OEt)Fc <sub>3</sub> (6)	WO(O <sup>n</sup> Bu)Fc <sub>3</sub> (2)	WO(O <sup>i</sup> Bu)Fc <sub>3</sub> (7)	WO(OFc)Fc <sub>3</sub> (1)	WO(Cl)Fc <sub>3</sub> (4)	WO(F)Fc <sub>3</sub> (8)	W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fc <sub>6</sub> (3)	Zuordnung
786 [17]	800 [11]	828 [7]	828 [15]	956 [2]	790 [7]	774 [9]	-	WO(X)Fc <sub>6</sub> <sup>+</sup> WO(X)Fc <sub>3</sub> <sup>+</sup> (M <sup>+</sup> )
600 [2]	615 [4]	643 [3]	-	-	604 [5]	588 [11]	-	WO(X)Fc <sub>2</sub> <sup>+</sup>
416 [100]	430 [100]	458 [100]	458 [42]	-	420 [12]	404 [4]	-	WO(X)Fc <sup>+</sup>
-	-	392 [10]	-	-	-	-	-	
755 [1]	-	-	-	755 [6]	-	-	755 [1]	WOFc <sub>6</sub> <sup>+</sup> WOFc <sub>3</sub> <sup>+</sup>
-	-	-	-	-	634 [13] 568 [6]	634 [2]	-	WOFc <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>

567 [13]	567 [4]	567 [4]	567 [5]	567 [7]	567 [2]	[WOFc <sub>2</sub> - 3H] <sup>+</sup>
501 [7]	-	501 [3]	-	501 [5]	-	
448 [15]	448 [10]	448 [13]	449 [2]	448 [46]	448 [6]	WOFc(C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>
705 [1]	705 [1]	-	-			WO <sub>2</sub> Fc <sub>2</sub> <sup>+</sup> WO <sub>2</sub> Fc <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Fe) <sup>+</sup>
585 [9]	585 [6]	585 [10]			650 [1]	WO <sub>2</sub> Fc <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>
519 [15]	519 [12]	519 [20]			586 [7]	[WO <sub>2</sub> Fc <sub>2</sub> - 2H] <sup>+</sup>
400 [20]	402 [27]	402 [47]			519 [10]	WO <sub>2</sub> Fc(C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> Fe) <sup>+</sup>
					400 [8]	WO(OH)Fc <sup>+</sup>

<sup>a</sup> *m/e*-Werte [relative Intensitäten in %]. Bei 1 ist Ferrocen (FcH<sup>+</sup>, *m/e* 186), bei 3, 4 und 8 Biferrocenyl (Fc<sub>2</sub><sup>+</sup>, *m/e* 370) der Basispeak.

Austausch. Bei Umsetzungen mit Isocyanaten RNCO (R = Me, <sup>t</sup>Bu), die in einer Metathese-Reaktion zu Imidowolfram-Komplexen führen sollten, wurde Trimerisierung des Isocyanats beobachtet.

In den Triferrocenyl-wolfram-Komplexen WO(X)Fc<sub>3</sub> besitzt der terminale Oxo-Ligand relativ hohe Elektronendichte und sollte daher Lewis-Säuren addieren. Ähnlich wie Osborn et al. [3] bei WO(X)Np<sub>3</sub> (X = Cl, Br, ONp) konnten wir bei der Reaktion von WO(OFc)Fc<sub>3</sub> (**1**) mit Aluminiumtrichlorid Addukt-Bildung beobachten, die sich anhand eines Farbwechsels von rot nach lila erkennen läßt. Infolge der Adduktbildung sinkt die Frequenz der  $\nu(\text{W}=\text{O})$ -Valenzschwingung etwas ab. (WO(OFc)Fc<sub>3</sub> (**1**):  $\nu(\text{W}=\text{O})$  927 cm<sup>-1</sup>, W(OAlCl<sub>3</sub>)(OFc)Fc<sub>3</sub>:  $\nu(\text{W}=\text{O})$  909 cm<sup>-1</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung.) Ein Absinken der  $\nu(\text{W}=\text{O})$ -Valenzabsorption wird auch beobachtet, wenn eine Lösung von WO(O<sup>n</sup>Bu)Fc<sub>3</sub> (**2**) mit NaBH<sub>4</sub> versetzt und die entstehende Suspension angesäuert wird. Vermutlich entsteht ein Addukt des reaktiven Monoborans, "BH<sub>3</sub>". (WO(O<sup>n</sup>Bu)Fc<sub>3</sub> (**2**):  $\nu(\text{W}=\text{O})$  908, W(OBH<sub>3</sub>)(O<sup>n</sup>Bu)Fc<sub>3</sub>:  $\nu(\text{W}=\text{O})$  894 cm<sup>-1</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung.) Die Addukte der Triferrocenyl-oxo-wolfram-Komplexe mit den Lewis-Säuren sind luftempfindlich und konnten nicht in reiner Form isoliert werden. Dagegen liegt für das AlBr<sub>3</sub>-Addukt des Tri(neopentyl)-Komplexes W(OAlBr<sub>3</sub>)(Br)Np<sub>3</sub> eine Röntgenstrukturanalyse vor [4]; die W–O–Al Bindungsachse ist mit 172(1)° nahezu linear. Die Addukte von WO(X)Np<sub>3</sub> (X = Cl, Br, ONp) mit Lewis-Säuren sind sehr gute Metathese-Katalysatoren [2–4].

## 2. Charakterisierung der Triferrocenyl-oxo-wolfram-Komplexe

Die Bruttozusammensetzung der Komplexe 1–8 ist durch Massenspektrum und/oder Elementaranalyse gesichert.

### Massenspektren (Tabelle 1)

Alle in Tab. 1 aufgeführten Fragmentionen-Gruppen zeigen das für ein einziges Wolframatom typische Isotopenmuster (<sup>182</sup>W 26.4%, <sup>183</sup>W 14.4%, <sup>184</sup>W 30.6%, <sup>186</sup>W 28.4%). Nur für das Molekül- und zwei Fragmentionen des Komplexes WO(Cl)Fc<sub>3</sub> (**4**) wird ein etwas anderes Bild beobachtet, weil sich die Isotopenmuster des Wolframs und des Chlors (<sup>35</sup>Cl 75.5%, <sup>37</sup>Cl 24.5%) überlagern. Die in Tab. 1 angegebenen Massen der Molekül- und Fragmentionen beziehen sich auf die Isotopen <sup>184</sup>W, <sup>56</sup>Fe und <sup>35</sup>Cl.

Alle Verbindungen außer dem zweikernigen Komplex W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Fc<sub>6</sub> (**3**) zeigen den Molekülionenpeak. Das Fragmentierungsverhalten ist in allen Fällen ähnlich; es können drei Fragmentierungswege nebeneinander beschriftet werden, die zu Bruchstücken des Typs WO(X)Fc<sub>n</sub><sup>+</sup>, WOFc<sub>n</sub><sup>+</sup> bzw. WO<sub>2</sub>Fc<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 3, 2, 1) führen. Einerseits werden offenbar die Ferrocenyl-Reste ganz oder teilweise nacheinander abgespalten, wobei die Liganden O und X erhalten bleiben (Ausnahme: WO(OFc)Fc<sub>3</sub>). Andererseits kann auch zunächst eine Eliminierung des Liganden X erfolgen, an die sich der Abbau der Ferrocenyl-Reste anschließt. Nur bei den Alkoxy-Komplexen WO(OR)Fc<sub>3</sub> (**2**, **5–7**) läßt sich noch eine weitere Fragmentierungsreihe mit den Bruchstückionen WO<sub>2</sub>Fc<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 3, 2, 1) beobachten. Dabei wird primär der Alkyl-Rest R abgespalten, und es verbleiben zwei Sauerstoffatome am Wolfram. Bei der Ferrocenoxy-Verbindung **1** wird offenbar zunächst immer der Ferrocenoxy-Ligand abgespalten; im Massenspektrum tritt Ferrocenylalkohol (Fc–OH<sup>+</sup>, m/e 202) auf.

Tabelle 2

Valenzabsorptionen  $\nu(\text{W}=\text{O})$  (KBr-Preßlinge)

	$\nu(\text{W}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{WO}(\text{OMe})\text{Fc}_3$ (5)	928vs
$\text{WO}(\text{OEt})\text{Fc}_3$ (6)	911vs
$\text{WO}(\text{O}^n\text{Bu})\text{Fc}_3$ (2)	923vs
$\text{WO}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Fc}_3$ (7)	909vs
$\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (1)	925vs
$\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$ (4)	964vs
$\text{WO}(\text{F})\text{Fc}_3$ (8)	967vs
$\text{W}_2\text{O}_3\text{Fc}_6$ <sup>a,b</sup> (3)	949w

<sup>a</sup>  $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$  629vs  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>b</sup> Vgl.  $\text{W}_2\text{O}_3\text{Np}_6$  [6];  $\nu(\text{W}=\text{O})$  962  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$  693vs  $\text{cm}^{-1}$  in KBr.

### IR-Spektren

Alle Komplexe 1–8 wurden als KBr-Preßlinge im Bereich von 4000–300  $\text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur vermessen.

Es konnten immer die 6 charakteristischen Schwingungsabsorptionen der Cyclopentadienyl-Ringe beobachtet werden, die oberhalb von 3000 ( $\nu(\text{C,H})$ ), um 1400 ( $\nu_{as}(\text{CC})$ ), bei ca. 1100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{CC})$ ), bei ca. 1000 ( $\delta(\text{C,H})$  in plane), bei ca. 820 ( $\gamma(\text{C,H})$  out of plane) und bei ca. 480  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu, \rho(\text{Cp}-\text{Fe})$ ) auftreten [8]. Bei den Ferrocenyl-Verbindungen, die jeweils einen unsubstituierten und einen substituierten Fünfring enthalten, erscheinen alle diese Absorptionen als Doppelbanden.

Eine der intensivsten Banden im IR-Spektrum der einkernigen Komplexe  $\text{WO}(\text{X})\text{Fc}_3$  entspricht der  $\text{W}=\text{O}$ -Streckschwingung (Tabelle 2). Ihre Frequenz hängt von der Art des *trans*-ständigen Liganden X ab. Handelt es sich dabei um eine Alkoxy-Gruppe, so erscheint die  $\nu(\text{W}=\text{O})$ -Bande im Bereich von 910–930  $\text{cm}^{-1}$ . Ist die *trans*-Position dagegen von einem Halogenliganden besetzt, so werden die Banden zu höheren Wellenzahlen (960–970  $\text{cm}^{-1}$ ) verschoben. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Osborn et al. [3] bei den Komplexen  $\text{WO}(\text{X})\text{R}_3$  ( $\text{R} = \text{Np}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OR}$ ) gemacht.

Im Falle des sauerstoff-verbrückten Zweikernkomplexes  $\text{W}_2\text{O}_3\text{Fc}_6$  (3) wird im  $\text{W}=\text{O}$ -Streckschwingungsbereich nur eine schwache Bande bei 949  $\text{cm}^{-1}$  gefunden; andererseits tritt nur bei diesem Komplex eine sehr intensive Absorption bei 629  $\text{cm}^{-1}$  auf, die der asymmetrischen  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann. Ganz analoge Beobachtungen wurden für  $\text{W}_2\text{O}_3\text{Np}_6$  gemacht [6], dessen Struktur röntgenographisch gesichert ist, ( $\nu(\text{W}=\text{O})$ : 962;  $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ : 693  $\text{cm}^{-1}$ ). Die geringe Intensität der terminalen  $\nu(\text{W}=\text{O})$ -Absorption in diesen Zweikernkomplexen weist darauf hin, daß die Kopplung der beiden Oxo-Liganden klein ist.

### NMR-Spektren (Tabellen 3 und 4)

Sowohl die  $^1\text{H}$ - als auch die protonen-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Triferrocenyl-oxo-wolfram-Komplexe sind reversibel temperaturabhängig. Bei hohen Temperaturen wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das für Ferrocenyl-Verbindungen typische Absorptionsmuster beobachtet, das 1 Singulett und 2 Pseudotriplets (Intensitätsverhältnis 5/2/2) enthält. Die beiden triplettartigen Signale entsprechen den 4 Protonen des substituierten Cyclopentadienylrings ( $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem) [9]. Im folgenden sollen nur diese beiden Signale der Protonen des substituierten

Tabelle 3  
<sup>1</sup>H-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>-Lösung)

Komplex	δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	δ(H(2)/H(5)) a	δ(H(3)/H(4)) b	Ligand X
WO(OMe)Fc <sub>3</sub> <sup>a</sup> (5) + 52 °C	4.04(s, 15H)	4.76(br, 6H)	4.54(t, 6H) [ <sup>3</sup> J = 1.8 Hz]	δ(OCH <sub>3</sub> ) 4.22(s, 3H)
- 31 °C	4.02(s, 15H)	4.47(br) 4.93(br)	4.53(br)	4.18(s, 3H)
WO(OEt)Fc <sub>3</sub> <sup>d</sup> (6) + 20 °C	4.05(s, 15H)	-	4.55(t, br, 6H)	δ(OCH <sub>2</sub> ) 4.52(q, 2H) [ <sup>3</sup> J = 7.4 Hz]
				δ(CH <sub>3</sub> ) 1.62(t, 3H) [ <sup>3</sup> J = 7.1 Hz]
WO(O <sup>t</sup> Bu)Fc <sub>3</sub> <sup>c</sup> (2) + 70 °C	4.02(s, 15H)	4.77(br, 6H)	4.51(t, 6H) [ <sup>3</sup> J = 1.65/1.84 Hz]	δ(OCH <sub>2</sub> ) 4.38(t, 2H) [ <sup>3</sup> J = 7.2 Hz]
- 40 °C	4.02(s, 15H)	4.56 4.94 (m, 3H) (m, 3H)	4.47 4.51 (m, 3H) (m, 3H)	δ(OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) 2.02(m, 2H) [ <sup>3</sup> J = 7.2 Hz]
				1.98(m, 2H) [ <sup>3</sup> J = 7.2 Hz]
WO(O <sup>t</sup> Bu)Fc <sub>3</sub> <sup>b</sup> (7) + 20 °C	4.03(s, 15H)	4.86(br, 6H)	4.53(t, 6H)	δ(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) 1.63(m, 2H) [ <sup>3</sup> J = 7.2 Hz]
- 20 °C	3.98(s)	4.59 4.98 (m, br) (m, br)	4.48 4.53 (m, br) (m, br)	1.60(m, 2H) [ <sup>3</sup> J = 7.2 Hz]
				δ(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) 1.14(t, 3H) [ <sup>3</sup> J = 7.2 Hz]
				1.13(t, 3H)

	$\delta(\text{C}_3\text{H}_3)'$	$\delta(\text{H}(2/5)')$	$\delta(\text{H}(3/4)')$
$\text{WO}(\text{OFe})\text{Fc}_3^c$ (1)			
+70 °C	4.07(s, 15H)	4.97(t, 6H) [ $^3J = 1.8/1.5 \text{ Hz}$ ]	4.60(t, 6H) [ $^3J = 1.8 \text{ Hz}$ ]
-30 °C	4.07(s, 15H)	4.83 4.94 (m, 3H) (m, 3H)	4.60 4.66 (sext., (sext., 3H) (3H)
$\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3^a$ (4)			
+67 °C	4.11(s, 15H)	5.0 (br, 6H)	4.69 (t, 6H)
-10 °C	4.11(s)	4.78(br) 5.10(br)	4.71(t)
$\text{WO}(\text{F})\text{Fc}_3^c$ (8)			
+60 °C	4.10(s)	4.70(t)	4.88(br)
-10 °C	4.09(s, 15H)	4.67 4.76 (m, 3H) (m, 3H)	4.80 4.85 (m, 3H) (m, 3H)
$\text{W}_2\text{O}_3\text{Fc}_6^c$ (3)			
+60 °C	4.20(s, 30H)	4.49(m, br, 12H)	5.14(m, br, 12H)
-30 °C	4.22(s, 30H)	4.30 4.69 (br, 6H) (br, 6H)	4.85 5.18 (br, 6H) (br, 6H)

<sup>a</sup> 90 MHz, JEOL FX 90Q. <sup>b</sup> 200 MHz, Bruker. <sup>c</sup> 250 MHz, Bruker. <sup>d</sup> 300 MHz, Bruker.

Tabelle 4

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ -Lösung)

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{C}(2/5))$ und/oder $\delta(\text{C}(3/4))$	$\delta(\text{C}(1))$ [J(W,C)]	$\delta(\text{OCH}_3)$
<b>WO(OMe)Fc<sub>3</sub><sup>a</sup> (5)</b>				
+20 °C	70.50	73.4	133.10	58.20
-20 °C	70.50	77.4(br) 83.5(br) 73.1(br) 73.8(br)	132.90	58.40
<b>WO(OEt)Fc<sub>3</sub><sup>a</sup> (6)</b>				
+20 °C	70.51	82.65(br) 73.40	131.1 [144.6 Hz]	$\delta(\text{OCH}_2)$ 65.95
-20 °C	70.48	78.14 83.98 73.09 73.62	132.9 [144.5 Hz]	$\delta(\text{CH}_3)$ 18.55
<b>WO(O<sup>n</sup>Bu)Fc<sub>3</sub><sup>a</sup> (2)</b>				
+44 °C	70.54	81.10(br) 73.38	133.19	$\delta(\text{OCH}_2)$ 70.98
-20 °C	70.46	77.8(br) 84.1(br) 73.20 73.75	132.89 [144.5 Hz]	$\delta(\text{OCH}_2 - \text{CH}_2)$ 70.87
				$\delta(\text{CH}_2 - \text{CH}_3)$ 19.53
				$\delta(\text{CH}_3)$ 14.38

WO(O <sup>i</sup> Bu)Fc <sub>3</sub> <sup>a</sup> (7)		δ(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )		δ(CH <sub>3</sub> )					
+28 °C	70.43	83.1(br)	73.34	133.04					
-40 °C	70.41	79.80 85.80	73.10 73.64	132.89					
WO(OFc)Fc <sub>3</sub> <sup>a</sup> (1)		δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )'		δ(C(2/5)')		δ(C(3/4)')		δ(C(1)')	
+53 °C	71.0	81(br)	74.0	134.6	60.2	62.5	62.5	126.4	
0 °C	71.0	77.7 84.2	73.5 74.4	134.4	60.0	60.3	62.5	126.0	
[144.2 Hz]									
WO(Cl)Fc <sub>3</sub> <sup>a</sup> (4)		86.99		82.33	142.79				
0 °C	72.08								
WO(F)Fc <sub>3</sub> <sup>b</sup> (8)		78.00/83.48/		74.20/75.14	137.82				
+20 °C	71.54								
W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fc <sub>6</sub> <sup>a</sup> (3)		-		134.3					
+50 °C	71.2								
-20 °C	71.2	71.8/74.0/	83.9/85.7	134.1					
[142.7 Hz]									

<sup>a</sup> 22.5 MHz. <sup>b</sup> 75.5 MHz.

Cyclopentadienylrings betrachtet werden. Bei schrittweiser Abkühlung der Lösung wird zunächst eine Verbreiterung der beiden Signale beobachtet, bis unterhalb der Koaleszenztemperatur  $T_c$  insgesamt 4 Multipletts erscheinen. Das bedeutet, daß nun alle 4 Protonen des substituierten Cyclopentadienylrings verschieden sind (ABCD-Spinsystem). In Tab. 3 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten aller Triferrocenyl-oxo-wolfram-Komplexe für jeweils 2 Temperaturen angegeben. Der Grund für das dynamische Verhalten könnte in einer Rotation der Ferrocenyl-Liganden um die W–C-Bindung liegen. Auch während dieses Prozesses sind die 3 Ferrocenyl-Reste immer äquivalent. Bei einer solchen Rotationsbewegung sollten die Protonen H(2/5) des substituierten Ferrocenyl-Rings stärker beeinflußt werden als die beiden anderen Protonen, H(3/4). Aus diesem Grunde wird das Signal a, das unterhalb der Koaleszenztemperatur eine stärkere Aufspaltung zeigt, den  $\alpha$ -Protonen H(2/5) zugeordnet.

Ein entsprechendes dynamisches Verhalten findet sich auch bei den protonenentkoppelten  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Bei hohen Temperaturen, wo die Rotation der 3 äquivalenten Ferrocenyl-Reste bezüglich der NMR-Zeitskala schnell erfolgen sollte, werden jeweils 1 Signal für den unsubstituierten Cp-Ring, für die äquivalenten C-Atome C(2/5) bzw. C(3/4) und für C(1) beobachtet. Im "eingefrorenen" Zustand erscheinen jedoch für die C-Atome C(2)–C(5) insgesamt 4 Signale. Auffallend ist die hohe Intensität des Signals des quartären C-Atoms C(1) und dessen beträchtliche Tieffeld-Verschiebung. Ein eindeutiger Beweis dafür, daß das stark tieffeldverschobene Signal tatsächlich C(1) entspricht, ist das Auftreten von W-Satelliten ( $^{183}\text{W}$ , 14,4% natürliche Häufigkeit, Kernspin  $I = 1/2$ ). In allen Fällen, in denen die W-Satelliten beobachtet werden konnten, lag die Kopplungskonstante  $^1J(\text{W,C})$  im Bereich von 142–145 Hz (Tab. 4).

Das  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum des Komplexes  $\text{WO}(\text{F})(\text{Fc})_3$  (**8**) zeigt nur ein einziges Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 28.2$  ppm. Eine Kopplung mit dem Isotop  $^{183}\text{W}$  konnte leider nicht beobachtet werden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Schutzgas ( $\text{N}_2$  oder Ar) durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Diethylether, Tetrahydrofuran und Pentan über Na/K-Legierung, Dichlormethan über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) und mit  $\text{N}_2$  gesättigt.

Ferrocenyl-lithium,  $\text{FcLi}$ , wurde in Anlehnung an Lit. [10] aus Ferrocenylbromid,  $\text{FcBr}$ , und n-Butyl-lithium,  $^n\text{BuLi}$ , dargestellt [1]. Dazu wurde eine Lösung von  $\text{FcBr}$  (1–10 mmol, 265–2650 mg) in Ether (ca. 10–50 ml) bei  $-78^\circ\text{C}$  mit der äquivalenten Menge  $^n\text{BuLi}$  (Merck, 1.6 molare Hexanlösung) umgesetzt. Die klare Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht, wobei  $\text{FcLi}$  als oranger Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, und das Produkt  $\text{FcLi}$  wurde im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 85–90%.

### Umsetzung von $\text{WOCl}_4$ mit Ferrocenyl-lithium (1/6)

Darstellung von Ferrocenoxy-triferrocenyl-oxo-wolfram,  $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$  (**1**), *n*-Butoxy-triferrocenyl-oxo-wolfram,  $\text{WO}(\text{O}^n\text{Bu})\text{Fc}_3$  (**2**) und ( $\mu$ -Oxo)bis[triferrocenyl-oxo-wolfram],  $\text{W}_2\text{O}_3\text{Fc}_6$  (**3**).

Zu 480 mg (2.5 mmol) festem  $\text{FcLi}$  wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  nacheinander 20 ml THF und eine Lösung von 147 mg (0.43 mmol)  $\text{WOCl}_4$  in 50 ml THF gegeben. Die Suspension wurde 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Auftauen wurde die

entstandene Lösung 2 h bei +50 °C gehalten. Danach wurde das Solvens abgezogen, das Produktgemisch in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und die Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtriert. Bei der Auftrennung über DC-Platten (Merck Kieselgel, TLC 60 GF; Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) entwickelten sich 4 Zonen: Die 1. Zone (gelb) enthielt Ferrocen und Biferrocen, die 2. Zone (dunkelrot) WO(OFc)Fc<sub>3</sub> (1), die 3. Zone (hellrot) WO(O<sup>n</sup>Bu)Fc<sub>3</sub> (2) und die 4. Zone (lila) W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Fc<sub>6</sub> (3). Die Komplexe 1 und 2 wurden jeweils mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> herausgelöst und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan kristallisiert. Der Zweikernkomplex W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Fc<sub>6</sub> (3) wurde mit Diethylether aus dem Kieselgel eluiert und aus Aceton/Hexan kristallisiert.

Die Produkte 1 (dunkelrote Kristalle, 57 mg, 14%) und 2 (rote Kristalle, 37 mg, 10%) wurden bereits beschrieben [1]. Die Ausbeute an Zweikernkomplex 3 variierte bei verschiedenen Ansätzen zwischen 0 und 21%.

W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Fc<sub>6</sub> (3) fiel als feiner violetter Feststoff an. Ausbeute 26.4 mg (8%, bez. auf WOCl<sub>4</sub>). (Gef.: C, 47.10; H, 3.80; O, 3.38; W, 21.50. C<sub>60</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>Fc<sub>6</sub>W<sub>2</sub> (1525.83) ber.: C, 47.23; H, 3.57; O, 3.15; W, 24.10%).

*Chloro-triferrocenyl-oxo-wolfram, WO(Cl)Fc<sub>3</sub> (4).* Zu einer Suspension von 160 mg (0.47 mmol) WOCl<sub>4</sub> in 30 ml THF wurde bei -78 °C eine Lösung von (1.40 mmol) FcLi in 40 ml THF zugegeben und das Gemisch 30 min bei -78 °C gerührt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Solvens unter Lichtausschluß im Hochvakuum abgezogen. Zur Reinigung des Rohproduktes 4 wurde der Rückstand mit Toluol extrahiert und die violette Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels Toluol wurde der Rückstand mit Pentan ausgewaschen und dann in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach Überschichten mit Hexan fiel 4 bei -20 °C aus. Der lila Feststoff 4 ist lichtempfindlich.

Ausbeute (34%, bez. auf WOCl<sub>4</sub>). (Molmasse: gef. 790 (massenspektroskopisch), ber. 790.396).

*Methoxy-triferrocenyl-oxo-wolfram, WO(OMe)Fc<sub>3</sub> (5).* Aus 160 mg (0.47 mmol) WOCl<sub>4</sub> und 270 mg (1.40 mmol) FcLi frisch hergestelltes WO(Cl)Fc<sub>3</sub> (4) wurde in 80 ml Methanol suspendiert und nach Zugabe von 39 mg (0.55 mmol) KOMe 45 min lang auf +50 °C erhitzt. Das Solvens wurde entfernt und der Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die Reinigung erfolgte durch präparativer Dünnschichtchromatographie (DC). Die 1. Zone (gelb) enthielt Ferrocen und Biferrocen, die 2. Zone (dunkelrot) 1 (< 1%) und die 3. Zone (hellrot) WO(OMe)Fc<sub>3</sub> (5). Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan ergab 57 mg rote Kristalle (16%, bez. auf WOCl<sub>4</sub>) [1].

*Ethoxy-triferrocenyl-oxo-wolfram, WO(OEt)Fc<sub>3</sub> (6).* Es wurden 142 mg (0.18 mmol) WO(Cl)Fc<sub>3</sub> bei Raumtemperatur in 40 ml EtOH suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde zunächst 5 h auf +45 °C erhitzt und dann nach Abkühlen auf Raumtemperatur insgesamt 48 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das Produktgemisch zur Abtrennung der Hauptmenge an Ferrocen und Biferrocen über eine mit Kieselgel gefüllte Säule chromatographiert. Bei der Elution mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde zuerst eine gelbe (FcH, Fc<sub>2</sub>), danach eine rote Lösung (6) erhalten. Die rote Lösung des Rohproduktes 6 wurde konzentriert und nochmals über DC-Platten chromatographiert. Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan ergab 77 mg rote Kristalle (53%, bez. auf WO(Cl)Fc<sub>3</sub>). (Molmasse: gef. 800 (massenspektroskopisch), ber. 800.008).

*t-Butoxy-triferrocenyl-oxo-wolfram, WO(O<sup>t</sup>Bu)Fc<sub>3</sub> (7).* Eine Lösung von 96 mg (0.12 mmol) WO(Cl)Fc<sub>3</sub> in 35 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur mit 0.3 ml einer 0.41 molaren Lösung von KO<sup>t</sup>Bu in DME (0.12 mmol) versetzt. Die Re-

aktionslösung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt (Farbwechsel lila → rot) und dann zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und das Produktgemisch durch Säulenchromatographie getrennt; bei der Elution mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entwickelte sich eine gelbe ( $\text{FcH}$ ,  $\text{Fc}_2$ ) und eine rote Zone (7). Das Produkt  $\text{WO}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Fc}_3$  (7) kristallisierte aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  in Form roter Kristalle. Ausbeute 45 mg (42%, bez. auf  $\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$ ). (Molmasse: gef. 828 (massenspektroskopisch, ber. 828.062).

*Fluoro-triferrocenyl-oxo-wolfram*,  $\text{WO}(\text{F})\text{Fc}_3$  (8). Eine Lösung von  $\text{WO}(\text{O}^n\text{Bu})\text{Fc}_3$  (2) oder  $\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$  (4) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit einer equimolaren Menge an festem Meerwein-Salz,  $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ , versetzt. Die Reaktionslösung wurde 40–60 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Reaktionsverlauf dünnenschichtchromatographisch verfolgt wurde; nach 15 min setzte leichte Gasentwicklung ein. Die Reaktionslösung wurde über Kieselgel filtriert; dabei konnte die Hauptmenge an Ferrocen abgetrennt werden. Anschließend wurde das Produktgemisch mittels präparativer Dünnenschichtchromatographie getrennt: Die 1. Zone (gelb) enthielt  $\text{FcH}$  und  $\text{Fc}_2$ , die 2. Zone (violett) das Produkt  $\text{WO}(\text{F})\text{Fc}_3$  (8), das aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als violetter Feststoff ausfällt. Bei der Umsetzung von 2 mit Meerwein-Salz entsteht  $\text{WO}(\text{F})\text{Fc}_3$  in einer Ausbeute von 60% (bez. auf  $\text{WO}(\text{O}^n\text{Bu})\text{Fc}_3$ ); bei der Reaktion von 4 mit Meerwein-Salz wird  $\text{WO}(\text{F})\text{Fc}_3$  (8) nahe quantitativ gebildet (33%, bez. auf  $\text{WOCl}_4$ ). (Gef.: C, 46.34; H, 3.53; O, 2.36; F, 2.50; W, 24.0; Molmasse 774 (massenspektroskopisch).  $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{OFFe}_3\text{W}$  (773.946) ber.: C, 46.56; H, 3.52; O, 2.07; F, 2.45; W, 23.8%).

### Spektroskopische Messungen

Es standen folgende Geräte zur Verfügung: IR-Spektren: Perkin–Elmer 983 G (KBr-Preßlinge).  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: JEOL FX 90 Q; Bruker Cryospec WM 250.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: JEOL FX 90 Q (Meßfrequenz 22.5 MHz). Massenspektren: Varian MAT-CH 7 (Ionisierungsenergie 70 eV).

### Literatur

- 1 M. Herberhold, H. Kniesel, L. Haumaier und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) 355.
- 2 J.R.M. Kress, M.J.M. Russell, M.G. Wesolek und J.A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 431.
- 3 J. Kress, M. Wesolek, J.-P. LeNy und J.A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1039; vgl. auch J.R.M. Kress, J.A. Osborn und M.G. Wesolek, Französ. Patentanmeldung 2,499,083 (1981), *Chem. Abstr.*, 99 (1983) 5176r.
- 4 J. Fischer, J. Kress, J.A. Osborn, L. Ricard und M. Wesolek, *Polyhedron*, 6 (1987) 1839.
- 5 I. Feinstein-Jaffé, S.F. Pedersen und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7176.
- 6 I. Feinstein-Jaffé, D. Gibson, S.J. Lippard, R.R. Schrock und A. Spool, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6305.
- 7 J.H. Wengrovius und R.R. Schrock, *Organometallics*, 1 (1982) 148.
- 8 H.-P. Fritz, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 780.
- 9 M. Herberhold, W. Kremnitz und M. Ellinger, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 227.
- 10 F.L. Hedberg und H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 4011.