

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 $W-C$ σ -Bindungen zu den Ferrocenyl-Substituenten enthält; die Axialpositionen sind mit Sauerstoff besetzt. Nach den temperaturabhängigen 1H - und

* Abkürzungen: Cp = η^5 -cyclopentadienyl, $\eta^5-C_5H_5$; Fc = σ -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}C -NMR-Spektren kann in Lösung eine gehinderte Rotation der Ferrocenyl-Reste um die W-C(ferrocenyl)-Bindung als Achse angenommen werden [1].

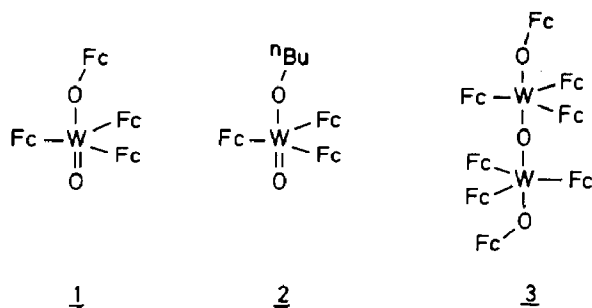
Im folgenden werden weitere Triferrocenyl-wolfram(VI)-Komplexe beschrieben, die ausgehend von der Umsetzung zwischen WOCl_4 und Ferrocenyl-lithium, FcLi , dargestellt wurden. In allen Produkten liegt das Zentralmetall Wolfram in der höchstmöglichen Oxidationsstufe +VI vor. In Analogie zu **1** läßt sich 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

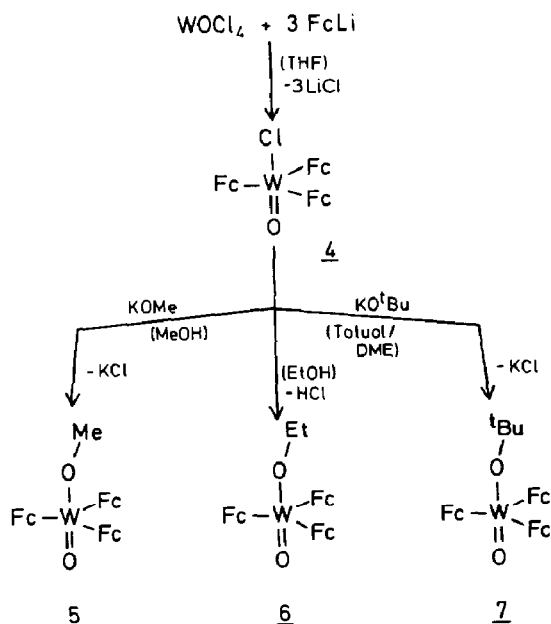
Bei der Reaktion von Wolframoxidtetrachlorid mit überschüssigem Ferrocenyl-lithium (Molverhältnis $\text{WOCl}_4/\text{FcLi} = 1/6$) in THF-Lösung entstehen nebeneinander 3 Triferrocenylwolfram-Komplexe, nämlich die beiden einkernigen Verbindungen $\text{WO}(\text{OR})\text{Fc}_3$ ($\text{R} = \text{Fc}$ (**1**) und ^nBu (**2**)) sowie das zweikernige, sauerstoff-verbrückte Produkt $\text{W}_2\text{O}_3\text{Fc}_6$ (**3**). Als Nebenprodukte bilden sich auch immer Ferrocen, FcH , und Biferrocen, 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 WOCl_4 mit 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.

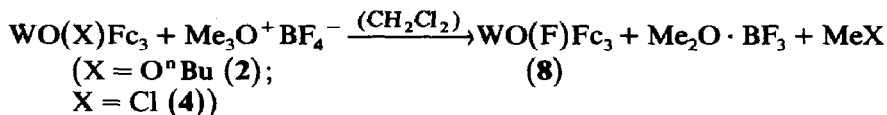
Umsetzungen von $\text{WO}(\text{Cl})\text{Fc}_3$ (**4**) mit O-haltigen Salzen, deren Anionen wie Acetat, CH_3COO^- , oder *S*-Methyldithiocarbonat, $\text{CH}_3\text{S-COS}^-$, als Chelatliganden gebunden werden können, ergaben in THF-Lösung in geringer Menge $\text{WO}(\text{O}^n\text{Bu})\text{Fc}_3$ (**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



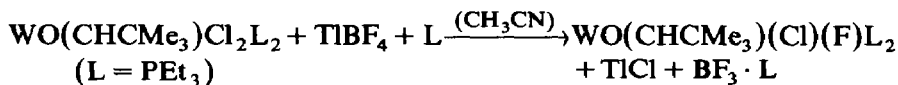
Schema 1

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 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 P_4S_{10} führten jedoch nicht zu dem erwarteten Sauerstoff-Schwefel-

Tabelle 1

Wolfram-haltige Molekül- und/oder Fragmentionen in den EI-Massenspektren^a

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

567 [13]	567 [4]	567 [4]	-	567 [5]	567 [7]	567 [2]	[WOFc ₂ -3H] ⁺
501 [7]	-	501 [3]	501 [1]	-	501 [5]	-	
448 [15]	448 [10]	448 [13]	-	449 [2]	448 [27]	448 [6]	WOFc(C ₅ H ₃) ⁺
705 [1]	705 [1]	-	-	-			WO ₂ Fc ₂ ⁺ WO ₂ Fc ₂ (C ₃ H ₃ Fe) ⁺
585 [9]	585 [6]	585 [10]	585 [19]			650 [1]	WO ₂ Fc ₂ (C ₃ H ₄) ⁺
519 [15]	519 [12]	519 [20]	519 [28]			586 [7]	[WO ₂ Fc ₂ -2H] ⁺
400 [20]	402 [27]	402 [47]	402 [100]			519 [10]	WO ₂ Fc(C ₅ H ₂ Fe) ⁺
						400 [8]	WO(OH)Fc ⁺

^a *m/e*-Werte [relative Intensitäten in %]. Bei 1 ist Ferrocen (FcH⁺, *m/e* 186), bei 3, 4 und 8 Biferrocenyl (Fc₂⁺, *m/e* 370) der Basispeak.

Austausch. Bei Umsetzungen mit Isocyanaten RNCO (R = Me, ^tBu), die in einer Metathese-Reaktion zu Imidowolfram-Komplexen führen sollten, wurde Trimerisierung des Isocyanats beobachtet.

In den Triferrocenyl-wolfram-Komplexen WO(X)Fc₃ besitzt der terminale Oxo-Ligand relativ hohe Elektronendichte und sollte daher Lewis-Säuren addieren. Ähnlich wie Osborn et al. [3] bei WO(X)Np₃ (X = Cl, Br, ONp) konnten wir bei der Reaktion von WO(OFc)Fc₃ (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)Fc₃ (1): $\nu(\text{W}=\text{O})$ 927 cm⁻¹, W(OAlCl₃)(OFc)Fc₃: $\nu(\text{W}=\text{O})$ 909 cm⁻¹ in CH₂Cl₂-Lösung.) Ein Absinken der $\nu(\text{W}=\text{O})$ -Valenzabsorption wird auch beobachtet, wenn eine Lösung von WO(OⁿBu)Fc₃ (2) mit NaBH₄ versetzt und die entstehende Suspension angesäuert wird. Vermutlich entsteht ein Addukt des reaktiven Monoborans, "BH₃". (WO(OⁿBu)Fc₃ (2): $\nu(\text{W}=\text{O})$ 908, W(OBH₃)(OⁿBu)Fc₃: $\nu(\text{W}=\text{O})$ 894 cm⁻¹ in CH₂Cl₂-Lösung.) Die Addukte der Triferrocenyl-oxowolfram-Komplexe mit den Lewis-Säuren sind luftempfindlich und konnten nicht in reiner Form isoliert werden. Dagegen liegt für das AlBr₃-Addukt des Tri(neopentyl)-Komplexes W(OAlBr₃)(Br)Np₃ eine Röntgenstrukturanalyse vor [4]; die W-O-Al Bindungsachse ist mit 172(1)° nahezu linear. Die Addukte von WO(X)Np₃ (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 (¹⁸²W 26.4%, ¹⁸³W 14.4%, ¹⁸⁴W 30.6%, ¹⁸⁶W 28.4%). Nur für das Molekül- und zwei Fragmentionen des Komplexes WO(Cl)Fc₃ (4) wird ein etwas anderes Bild beobachtet, weil sich die Isotopenmuster des Wolframs und des Chlors (³⁵Cl 75.5%, ³⁷Cl 24.5%) überlagern. Die in Tab. 1 angegebenen Massen der Molekül- und Fragmentionen beziehen sich auf die Isotopen ¹⁸⁴W, ⁵⁶Fe und ³⁵Cl.

Alle Verbindungen außer dem zweikernigen Komplex W₂O₃Fc₆ (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_n⁺, WOFc_n⁺ bzw. WO₂Fc_n⁺ (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)Fc₃). 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)Fc₃ (2, 5-7) läßt sich noch eine weitere Fragmentierungsreihe mit den Bruchstückionen WO₂Fc_n⁺ (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⁺, m/e 202) auf.

Tabelle 2

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

	$\nu(\text{W}=\text{O})$ (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
$\text{WO}(\text{O}'\text{Bu})\text{Fc}_3$ (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
$\text{W}_2\text{O}_3\text{Fc}_6$ ^{a,b} (3)	949w

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

IR-Spektren

Alle Komplexe 1–8 wurden als KBr-Preßlinge im Bereich von 4000–300 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 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 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 cm^{-1} . Ist die *trans*-Position dagegen von einem Halogenliganden besetzt, so werden die Banden zu höheren Wellenzahlen (960–970 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 cm^{-1} gefunden; andererseits tritt nur bei diesem Komplex eine sehr intensive Absorption bei 629 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 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 ^1H - als auch die protonen-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren der Triferrocenyl-oxo-wolfram-Komplexe sind reversibel temperaturabhängig. Bei hohen Temperaturen wird im ^1H -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

¹H-NMR-Daten (CDCl₃-Lösung)

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{H}(2)/\text{H}(5))$ a	$\delta(\text{H}(3)/\text{H}(4))$ b	Ligand X
WO(OMe)Fc ₃ ^a (5) +52 °C	4.04(s, 15H)	4.76(br, 6H)	4.54(t, 6H) [³ J = 1.8 Hz]	$\delta(\text{OCH}_3)$ 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 ₃ ^d (6) +20 °C	4.05(s, 15H)	-	4.55(t, br, 6H)	$\delta(\text{OCH}_2)$ 4.52(q, 2H) [³ J = 7.4 Hz] $\delta(\text{CH}_3)$ 1.62(t, 3H) [³ J = 7.1 Hz]
WO(O ⁱ Bu)Fc ₃ ^c (2) +70 °C	4.02(s, 15H)	4.77(br, 6H)	4.51(t, 6H) [³ J = 1.65/1.84 Hz]	$\delta(\text{OCH}_2)$ 4.38(t, 2H) [³ J = 7.2 Hz] $\delta(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)$ 2.02(m, 2H) [³ 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)	1.98(m, 2H) [³ J = 7.2 Hz] $\delta(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ 1.63(m, 2H) [³ J = 7.2 Hz] 1.60(m, 2H)
WO(O ⁱ Bu)Fc ₃ ^b (7) +20 °C	4.03(s, 15H)	4.86(br, 6H)	4.53(t, 6H)	$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 1.73(s, 9H)
-20 °C	3.98(s)	4.59 4.98 (m, br) (m, br)	4.48 4.53 (m, br) (m, br)	1.67(s)

	$\delta(\text{C}_3\text{H}_3)'$	$\delta(\text{H}(2/5)')$	$\delta(\text{H}(3/4)')$
$\text{WO}(\text{OFe})\text{Fc}_3^c$ (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)

^a 90 MHz, JEOL FX 90Q. ^b 200 MHz, Bruker. ^c 250 MHz, Bruker. ^d 300 MHz, Bruker.

Tabelle 4

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (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)]	$\delta(\text{OCH}_3)$
$\text{WO}(\text{OMe})\text{Fc}_3^a$ (5)				
+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
$\text{WO}(\text{OEt})\text{Fc}_3^a$ (6)				
+20 °C	70.51	82.65(br) 73.40	131.1 [144.6 Hz]	$\delta(\text{OCH}_2)$ 65.95 $\delta(\text{CH}_3)$ 18.55
-20 °C	70.48	78.14 83.98 73.09 73.62	132.9 [144.5 Hz]	65.89 18.43
$\text{WO}(\text{O}^i\text{Bu})\text{Fc}_3^a$ (2)				
+44 °C	70.54	81.10(br) 73.38	133.19	$\delta(\text{OCH}_2)$ 70.98 $\delta(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)$ 35.31 $\delta(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ 19.53 $\delta(\text{CH}_3)$ 14.18
-20 °C	70.46	77.8(br) 84.1(br) 73.20 73.75	132.89 [144.5 Hz]	70.87 35.00 19.62 14.38

WO(O ^t Bu)Fc ₃ ^a (7)	δ(C(CH ₃) ₃)		δ(CH ₃)					
+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 ₃ ^a (1)	δ(C ₅ H ₅)'		δ(C(2/5)')		δ(C(3/4)')		δ(C(1)')	
+53 °C	71.0	81(br)	74.0	134.6	69.3	60.2	62.5	126.4
0 °C	71.0	77.7 84.2	73.5 74.4	134.4	69.2	60.0 60.3	62.5	126.0
				[144.2 Hz]				
WO(Cl)Fc ₃ ^a (4)	72.08	86.99	82.33	142.79	-			
WO(F)Fc ₃ ^b (8)	71.54	78.00/83.48/	74.20/75.14	137.82	-			
W ₂ O ₃ Fc ₆ ^a (3)	71.2	-	-	134.3	-			
+50 °C	71.2	71.8/74.0/	83.9/85.7	134.1	-			
-20 °C				[142.7 Hz]				

^a 22.5 MHz. ^b 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 α -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}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}W konnte leider nicht beobachtet werden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Schutzgas (N_2 oder Ar) durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Diethylether, Tetrahydrofuran und Pentan über Na/K-Legierung, Dichlormethan über P_4O_{10}) und mit N_2 gesättigt.

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

Umsetzung von WOCl_4 mit Ferrocenyl-lithium (1/6)

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

Zu 480 mg (2.5 mmol) festem FcLi 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 °C gehalten. Danach wurde das Solvens abgezogen, das Produktgemisch in CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung über Na₂SO₄ filtriert. Bei der Auftrennung über DC-Platten (Merck Kieselgel, TLC 60 GF; Laufmittel CH₂Cl₂) entwickelten sich 4 Zonen: Die 1. Zone (gelb) enthielt Ferrocen und Biferrocen, die 2. Zone (dunkelrot) WO(OFc)Fc₃ (1), die 3. Zone (hellrot) WO(OⁿBu)Fc₃ (2) und die 4. Zone (lila) W₂O₃Fc₆ (3). Die Komplexe 1 und 2 wurden jeweils mit CH₂Cl₂ herausgelöst und aus CH₂Cl₂/Hexan kristallisiert. Der Zweikernkomplex W₂O₃Fc₆ (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%.

W₂O₃Fc₆ (3) fiel als feiner violetter Feststoff an. Ausbeute 26.4 mg (8%, bez. auf WOCl₄). (Gef.: C, 47.10; H, 3.80; O, 3.38; W, 21.50. C₆₀H₅₄O₃Fc₆W₂ (1525.83) ber.: C, 47.23; H, 3.57; O, 3.15; W, 24.10%).

Chloro-triferrocenyl-oxo-wolfram, WO(Cl)Fc₃ (4). Zu einer Suspension von 160 mg (0.47 mmol) WOCl₄ 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 Na₂SO₄ filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels Toluol wurde der Rückstand mit Pentan ausgewaschen und dann in CH₂Cl₂ gelöst. Nach Überschichten mit Hexan fiel 4 bei -20 °C aus. Der lila Feststoff 4 ist lichtempfindlich.

Ausbeute (34%, bez. auf WOCl₄). (Molmasse: gef. 790 (massenspektroskopisch), ber. 790.396).

Methoxy-triferrocenyl-oxo-wolfram, WO(OMe)Fc₃ (5). Aus 160 mg (0.47 mmol) WOCl₄ und 270 mg (1.40 mmol) FcLi frisch hergestelltes WO(Cl)Fc₃ (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 CH₂Cl₂ 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)Fc₃ (5). Kristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan ergab 57 mg rote Kristalle (16%, bez. auf WOCl₄) [1].

Ethoxy-triferrocenyl-oxo-wolfram, WO(OEt)Fc₃ (6). Es wurden 142 mg (0.18 mmol) WO(Cl)Fc₃ 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 CH₂Cl₂ wurde zuerst eine gelbe (FcH, Fc₂), danach eine rote Lösung (6) erhalten. Die rote Lösung des Rohproduktes 6 wurde konzentriert und nochmals über DC-Platten chromatographiert. Kristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan ergab 77 mg rote Kristalle (53%, bez. auf WO(Cl)Fc₃). (Molmasse: gef. 800 (massenspektroskopisch), ber. 800.008).

t-Butoxy-triferrocenyl-oxo-wolfram, WO(O^tBu)Fc₃ (7). Eine Lösung von 96 mg (0.12 mmol) WO(Cl)Fc₃ in 35 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur mit 0.3 ml einer 0.41 molaren Lösung von KO^tBu 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 CH_2Cl_2 aufgenommen und das Produktgemisch durch Säulenchromatographie getrennt; bei der Elution mit CH_2Cl_2 entwickelte sich eine gelbe (FcH , 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 CH_2Cl_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 dünn-schichtchromatographisch 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 Dünn-schichtchromatographie getrennt: Die 1. Zone (gelb) enthielt FcH und Fc_2 , die 2. Zone (violett) das Produkt $\text{WO}(\text{F})\text{Fc}_3$ (8), das aus CH_2Cl_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 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). ^1H -NMR-Spektren: JEOL FX 90 Q; Bruker Cryospec WM 250. ^{13}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.