

*Journal of Organometallic Chemistry*, 191 (1980) 261–282  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

### LIV \*. NEUE METALLO-CENYL-CARBEN- UND -CARBINKOMPLEXE DER VI. NEBENGRUPPE — DARSTELLUNG, VERGLEICH UND ELEKTROCHEMISCHES VERHALTEN \*\*

ERNST OTTO FISCHER \*, FRANZ J. GAMMEL, JÜRGEN OTTO BESENHARD, ALBIN FRANK und DIETMAR NEUGEBAUER

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046, Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. August 1979)

#### Summary

The lithiated metallocenes ruthenocene  $(C_5H_5)_2Ru$  and 1,1'-dimethylferrocene  $(C_5H_4CH_3)_2Fe$  react with the metal hexacarbonyls of Group VIB to yield acylato complexes, from which, by subsequent alkylation with  $[Et_3O][BF_4]$ , the corresponding pentacarbonylethoxyruthenocenylcarbene (I–III) as well as pentacarbonylethoxydimethylferrocenylcarbene complexes (IV–VI) of chromium, molybdenum and tungsten are obtained. The reaction of the new tungsten complexes III + VI with boron and aluminium halides ( $MX_3$ ; X = Cl, Br) at low temperatures yields *trans*-halogenotetra-carbonylruthenocenylcarbyne (VII, VIII) and *trans*-bromotetra-carbonyldimethylferrocenylcarbyne complexes (IX). The reaction conditions, the results of spectroscopic and electrochemical measurements, compared to previously discussed ferrocenylcarbene- and -carbyne complexes and the X-ray structure of III are reported.

#### Zusammenfassung

Die lithiierten Metallocene Ruthenocen  $(C_5H_5)_2Ru$  und 1,1'-Dimethylferrocen  $(C_5H_4CH_3)_2Fe$  reagieren mit den Metallhexacarbonylen der VI. Nebengruppe zu Acylatkomplexen, welche bei nachfolgender Alkylierung mit Hilfe von  $[Et_3O][BF_4]$  in die entsprechenden Pentacarbonylethoxyruthenocenylcarben- (I–III) bzw. Pentacarbonylethoxydimethylferrocenylcarben-Verbindungen (IV–VI) von Chrom, Molybdän und Wolfram übergeführt werden können. Die Umsetzung solcher neuer Wolfram-Komplexe III + VI mit Bor- bzw. Alumi-

\* Teil LIII siehe Lit. [1].

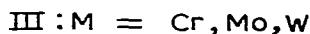
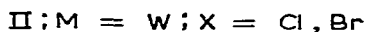
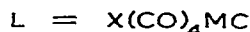
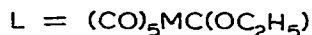
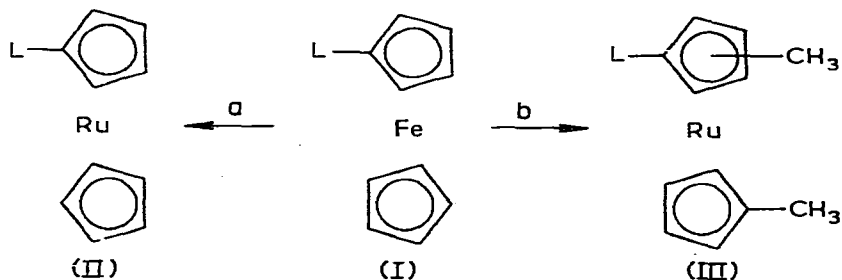
\*\* Herrn Professor Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

niem-trihalogeniden ( $\text{MX}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) führt bei tiefen Temperaturen zu *trans*-Halogenotetracarbonylruthenocenylcarbin- (VII, VIII) bzw. *trans*-Bromotetracarbonyldimethylferrocenylcarbin-Verbindungen (IX).

Neben Darstellungsbedingungen und Ergebnissen der spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen im Vergleich zu den bereits beschriebenen Ferrocenylcarben- und -carbin-Komplexen wird auch die Röntgenstrukturanalyse von III mitgeteilt.

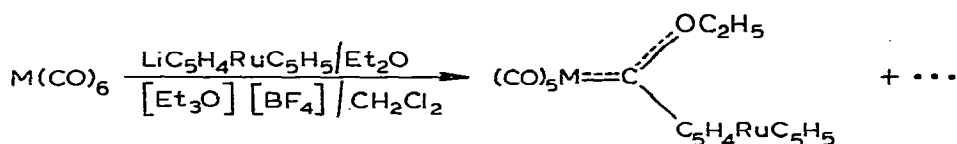
## Einleitung

Übergangsmetall-alkoxyorganylcarben-Komplexe stellen oftmals Ausgangsverbindungen für neuartige Substanzklassen dar. Durch den Angriff eines Nucleophils besteht die Möglichkeit, einen CO-Liganden abzuspalten und durch das Nucleophil zu ersetzen [2–4]. Es kann aber auch ein Angriff am positivierten Carbenkohlenstoffatom stattfinden, was im ersten Schritt zu einer formalen  $\sigma$ -Bindung zwischen Kohlenstoffatom und Metallatom führt. Diese Komplexe können in manchen Fällen isoliert werden. Meistens treten jedoch Folgereaktionen ein, die unter Wiederabspaltung des Nucleophils, Aufbrechen der Metall–C(Carben)-Bindung oder Trennung der C(Carben)–Sauerstoff-Bindung zu anderen, stabilen Produkten führen [2–4]. So ist es nicht verwunderlich, dass in Carbenkomplexen  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR}')\text{R}$  viele neue Reste R eingeführt und deren Einflüsse auf das Reaktionsverhalten untersucht wurden. Nachdem uns mit der Synthese von  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$  ( $\text{M} = \text{Cr}$  [5],  $\text{Mo}$  [6],  $\text{W}$  [7]) die Darstellung metallocensubstituierter Carbenkomplexe gelungen war, drängte sich die Frage auf, welchen Veränderungen die gegenseitigen Wechselwirkungen von  $(\text{CO})_5\text{M}$  und Carbenligand unterliegen, wenn die Elektronendichteverteilung im Metallocenrest variiert wird. Dazu bieten sich zwei Möglichkeiten an: zum einen der Ersatz des Zentralatoms im Metallocen (a; Verwendung von Ruthenocen anstelle von Ferrocen); zum anderen die Einführung von Substituenten am Cyclopentadienylring (b; um dabei die Zahl der möglichen Isomeren zu beschränken, bediente man sich bei der Darstellung des 1,1'-Dimethylferrocens).



## Präparative Ergebnisse

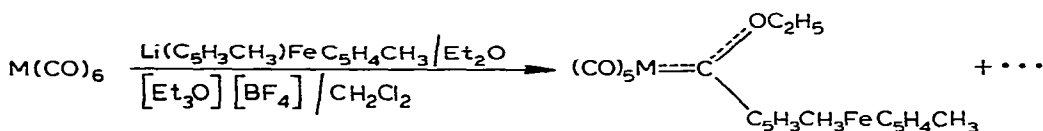
Durch die äquimolare Umsetzung von Ruthenocen mit *n*-Butyllithium in Ether erhält man in etwa 10%iger Ausbeute Ruthenocenyllithium [8]. Setzt man die so gewonnene lithiumorganische Verbindung mit den Metallhexacarbonylen der VI. Nebengruppe um und alkyliert die entstehenden Lithiumacetylverbindungen mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat in Methylenechlorid, so erhält man die neuen Pentacarbonylethoxyruthenocencylcarbenkomplexe I–III:



(M = Cr (I), Mo (II), W (III))

Die Reinigung der Komplexe I–III erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylenechlorid/Pentan. Nach Umkristallisieren aus Pentan fallen die diamagnetischen Komplexe als orangegelbe, nur mässig luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle an. In polaren Lösungsmitteln wie Aceton und Methylenechlorid sind sie gut, in Hexan jedoch nur mässig löslich.

Die Synthese der Pentacarbonylethoxydimethylferrocencylcarben-Verbindungen IV–VI erfolgte auf gleiche Art und Weise. Zur Darstellung des lithiierten Metallorens wird 1,1'-Dimethylferrocen in Anlehnung an die Darstellung von Monolithioferrocen [9] äquimolar mit *n*-Butyllithium in Ether bei Raumtemperatur umgesetzt.

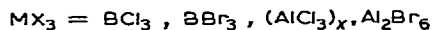
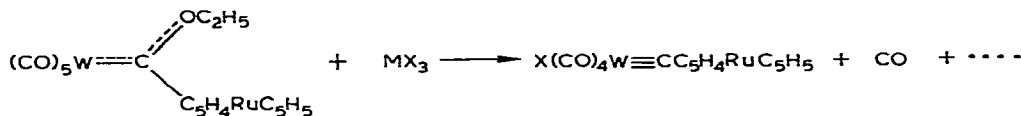


(M = Cr (IV), Mo (V), W (VI))

Eine gleichzeitige Metallierung an beiden Ringen, die zu symmetrisch substituiertem Ferrocen der Form  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_3)_2\text{L}_2$  mit  $\text{L} = (\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  hätte führen können, oder eine Lithiierung an der Seitenkette, wie sie bei der Metallierung von Alkylbenzolen auftreten kann [10,11], wird bei der Reaktion nicht beobachtet. Die diamagnetischen Carbenverbindungen IV–VI fallen als tiefrote Kristalle an. In polaren Solventien (Ether, Methylenechlorid, Aceton) sind sie sehr gut, in Hexan mässig löslich. Die bei Raumtemperatur unter Stickstoff unzersetzt lagerfähigen Kristalle sind wenig empfindlich gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff.

Versetzt man III in Pentan, Methylenechlorid oder Toluol bei tiefer Temperatur mit Bor- bzw. Aluminium-trihalogeniden, so erhält man unter Abspaltung des Ethoxyrestes und einer CO-Gruppe und Einbau eines Halogenidions die entsprechenden *trans*-Halogenotetracarbonylruthenocencylcarbinwolfram-Kom-

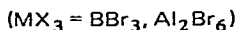
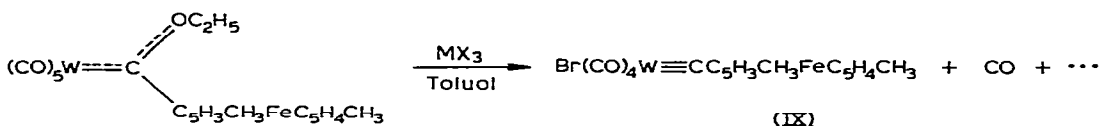
plexe VII und VIII. Die Ausbeuten sind dabei in Methylchlorid und Toluol wesentlich besser (ca. 80%) als in Pentan (ca. 40%) als Lösungsmittel.



(x = Cl (VII), Br (VIII))

Die mittels Säulenchromatographie gereinigten und aus Methylchlorid/Pentan umgefällten Verbindungen stellen hellgelbe, diamagnetische Pulver dar. Sie sind in Pentan nicht, in Ether, Methylchlorid und Tetrahydrofuran zunehmend besser löslich. Sowohl in festem Zustand, wie auch in verstärkter Masse in Lösung sind VII und VIII feuchtigkeits-, luft- und temperaturempfindlich.

Auf gleichem Weg entsteht durch Umsetzung von VI mit  $\text{BBr}_3$  oder  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  in Toluol *trans*-Bromotetracarbonyldimethylferrocenylcarbin-wolfram (IX).



Der diamagnetische Komplex IX fällt nach Umkristallisieren aus Methylchlorid/Pentan als himbeerfarbenes, wenig luftempfindliches Pulver an. In polaren Lösungsmitteln (Aceton, Methylchlorid) ist es gut löslich, wobei bei Raumtemperatur langsame Zersetzung eintritt.

## Spektroskopische Untersuchungen

### IR-Spektren

In Übereinstimmung mit der Zugehörigkeit des Metallcarbonylfragmentes der Carbenkomplexe I–VI zur Punktgruppe  $C_{4v}$  finden sich im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich stets vier Banden. Die Wellenzahlen und relativen Intensitäten der Absorptionen und deren Zuordnung sind der Tab. 1 zu entnehmen. Die Tabelle 1 veranschaulicht die starke Donoreigenschaft aller Metallocenylgruppen gegenüber einem Phenylrest in entsprechenden  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ -Komplexen. Das drückt sich in einer Verschiebung der Banden bis zu  $20 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen aus.

Eine Gegenüberstellung analoger Ferrocenyl- und Ruthenocenylcarbenkomplexe I–III zeigt deutlich den wesentlich geringeren Einfluss, den der Austausch des Übergangsmetalls im Metallocenrest bewirkt. Dennoch ist eine, bei I und II zwar geringe, aber doch signifikante Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten. Der Ruthenocenylrest ist demnach in der Lage, einen grösseren

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN VON CARBENKOMPLEXEN  $(CO)_5MC(OC_2H_5)R$  IM  $\nu(CO)$ -BEREICH IN  $\epsilon$ -HEXAN (in  $cm^{-1}$ )Fc =  $C_5H_4FeC_5H_5$ ; Rc =  $C_5H_4RuC_5H_5$ ; MeFc =  $C_5H_3CH_3FeC_5H_4CH_3$ 

M	R	$A_1^2$ (m)	$B_1$ (w)	$A_1^1$ (s)	E (vs)	Lit.
Cr	$C_6H_5$	2062	1963	1954	1942	22
W	$C_6H_5$	2070		1958	1948	22
Cr	Fc	2056	1977	1949	1939	4
Mo	Fc	2058	1974	1943	1934	5
W	Fc	2066	1976	1948	1936	6
Cr	Rc	2055	1971	1942	1936	
Mo	Rc	2057	1973	1940	1933	
W	Rc	2058	1967	1938	1929	
Cr	MeFc	2053	1973	1942	1932	
Mo	MeFc	2060	1976	1946	1936	
W	MeFc	2060	1980	1938	1931	

Elektronenschub als der homologe Ferrocenylligand auszuüben und führt so zu einer Erniedrigung des CO-Bindungsgrades. Man sollte nun auch für den Dimethylferrocenylrest infolge der erhöhten Elektronendichte am Cyclopentadienylring (+I Effekt der  $CH_3$ -Gruppe) erwarten, dass er besser als die Ferrocenylgruppe in der Lage ist, das Elektronendefizit am Carbenkohlenstoff auszugleichen. Der Einfluss ist jedoch nur gering. Die Variation des Zentralmetalls M der  $(CO)_5M$ -Gruppe wirkt sich auf die Ladungsverteilung und damit auf die Lage der  $\nu(CO)$ -Banden ebenfalls nur wenig aus. Beim Übergang von Chrom über Molybdän zu Wolfram ist eine geringe Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zu erkennen. Auffallend ist, dass die  $A_1$ -Schwingungen der Chrom-Verbindungen alle bei niedrigeren Wellenzahlen, die E-Schwingungen dagegen bei höheren Frequenzen erscheinen, wenn man sie mit den Wolframcarbenkomplexen vergleicht. Diese schon bei den Ferrocenylcarbenverbindungen beobachtete Erscheinung [6] dürfte auf die mit steigendem Atomradius und damit voluminöseren  $d$ -Orbitalen zunehmend grösser werdende Überlappung mit den  $\pi$ -Orbitalen der CO-Liganden zurückzuführen sein.

Die  $\nu(CO)$ -Absorptionen der Carbinkomplexe VII–IX sind in Tab. 2 aufgeführt. Wie zu erwarten zeigen die Banden relativ zu den Ausgangskomplexen III und VI eine starke Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Die bereits bei

TABELLE 2

 $\nu(CO)$ -ABSORPTIONEN VON  $X(CO)_4WCR$ -KOMPLEXEN (in  $cm^{-1}$ ); LÖSUNGSMITTEL  $CH_2Cl_2$ 

X	R	$A_1$	E	Lit.
Cl	Fc	2111	2018	6
Br	Fc	2112	2020	6
Cl	Rc	2116	2020	
Br	Rc	2116	2022	
Br	MeFc	2112	2023	

den Carbenverbindungen diskutierte, bessere Elektronendonorfähigkeit der Metallocenylreste gegenüber den Phenylcarbinverbindungen  $X(CO)_4WCC_6H_5$  [12] wird auch hier durch eine Verschiebung der Banden um  $8\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ) und  $18\text{ cm}^{-1}$  ( $E$ ) nach niedrigeren Wellenzahlen bestätigt. Vergleichbare Absorptionswerte hierzu liegen auch bei *p*-Dimethylaminophenylcarbinkomplexen vor, in denen die  $N(CH_3)_2$ -Gruppe die Elektronendichte des Aromaten durch Mesomerie stark erhöhen kann [6]. Stellt man die ermittelten  $\nu(CO)$ -Werte von VII und VIII denen der analogen Ferrocenylverbindungen gegenüber, so ist nahezu kein Unterschied zu erkennen. Die geringfügige Verschiebung der  $A_1$ -Bande zu höheren Wellenzahlen weist für den Ruthenocenylrest eher eine schwächere Wechselwirkung mit der  $(CO)_4W$ -Gruppierung aus. Eine Variation des Halogens bewirkt eine geringfügige Änderung der Absorptionen zu höheren Wellenzahlen. Dieses Verhalten stimmt mit den bisher festgestellten Gesetzmässigkeiten überein und sollte auf die unterschiedliche Fähigkeit der Halogenliganden zur Ausbildung von Rückbindungen zurückzuführen sein.

Die Absorptionswerte von IX decken sich innerhalb der Fehlergrenzen mit den Daten des homologen *trans*-Bromotetracarbonylferrocenylcarbinkomplexes [6], woraus man schliessen muss, dass ein Austausch der Cyclopentadienylringe im Metallocen gegen Methylcyclopentadienylringe zumindest auf das Metall-tetracarbonylfragment keinen signifikanten Einfluss besitzt.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 3) von I—III erscheint für die Protonen der unsubstituierten Cyclopentadienylringe (Ringe B) stets ein Singulett der Intensität 5. Die Protonen der Ringe, welche am Carbenkohlenstoffatom gebunden sind (Ringe A) erzeugen im Spektrum zwei Multipletts mit Zentrum bei  $\delta$  5.32 ppm und einer Intensität von 4. Gegenüber dem Signal eines nicht substituierten Ruthenocens bedeutet das eine paramagnetische Verschiebung und damit eine beträchtliche Positivierung vor allem des gebundenen Cyclopentadienylringes. Ein Vergleich mit den entsprechenden Daten der Ferrocenylverbindungen [6] bestätigt die bereits abgeleitete, geringfügig bessere Elektronen-

TABELLE 3

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN VON  $(CO)_5MC(OC_2H_5)R$ -KOMPLEXEN IN ACETON-*d*<sub>6</sub> BEI 25°CChemische Verschiebungen rel. int. TMS ( $\delta$  in ppm); Multiplizitäten und Intensitäten in ( )Fc =  $C_5H_4FeC_5H_5$  [6]; Rc =  $C_5H_4RuC_5H_5$ 

M	R	$\delta(C_5H_5)$	$\delta(C_5H_4)$		$\delta(OCH_2)$	$\delta(CH_3)$
			H <sub>2,5</sub>	H <sub>3,4</sub>		
	FcH	4.26 (S, —)				
Cr	Fc	4.37 (S, 5)		5.01 (M, 4)	5.18 (Q, 2)	1.65 (T, 3)
Mo	Fc	4.45 (S, 5)		5.16 (M, 4)	5.18 (Q, 2)	1.60 (T, 3)
W	Fc	4.37 (S, 5)		5.03 (M, 4)	4.98 (Q, 2)	1.63 (T, 3)
	RcH	4.59 (S, —)				
Cr	Rc	4.78 (S, 5)	5.42 (M, 2)	5.23 (M, 2)	5.15 (Q, 2)	1.54 (T, 3)
Mo	Rc	4.76 (S, 5)	5.39 (M, 2)	5.25 (M, 2)	5.07 (Q, 2)	1.54 (T, 3)
W	Rc	4.79 (S, 5)	5.41 (M, 2)	5.23 (M, 2)	5.02 (Q, 2)	1.54 (T, 3)

donoreigenschaft des Ruthenocenylrestes. Betrachtet man die beiden, in erster Näherung als "Triplets" zu bezeichnenden Multipletts, die den Protonen am Ring A entsprechen, so ist in Analogie zu anderen elektronenziehenden Substituenten (CN, NO<sub>2</sub>) eine Zuordnung der bei tieferem Feld erscheinenden Signalgruppe zu den H<sub>2,5</sub>-Protonen, des bei höherem Feld zu beobachtenden Multipletts zu den H<sub>3,4</sub>-Protonen möglich [13]. Berechnet man die  $\Delta$ -Werte (Verschiebung äquivalenter Protonensignale gegenüber dem Protonensignal freien Metallocens; vgl. Tab. 4), so ist für die Differenz  $\Delta_1$  ein grösserer Wert festzustellen, als bei den homologen Ferrocenverbindungen, während sich die  $\Delta_{2,5}$  und  $\Delta_{3,4}$ -Werte jeweils entsprechen. Das bedeutet, dass der Elektronenabzug aus Ring A bei beiden Metallocenen vergleichbar gross ist. Die bessere Donorwirkung des Ruthenocenylrestes ist damit auf die Fähigkeit des als elektronische Brücke fungierenden Rutheniums zurückzuführen, besser Elektronendichte des Ringes B "übertragen" zu können. Zur Erklärung sollte die bessere Überlappung der voluminöseren Orbitale des Rutheniums mit den  $\pi$ -Orbitalen der Cyclopentadienylringe in Betracht gezogen werden.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von VI mit VIII erscheinen die Ringprotonen der  $\pi$ -gebundenen C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-Moleküle (Ring B) ebenfalls als Singulett. Die zugehörige Methylgruppe tritt als Singulett im Bereich  $\delta$  1.91–1.95 ppm auf (vgl. Tab. 5).

Die Ringprotonen am Ring A erzeugen ein Multiplett bei 5.00–5.07 ppm. Beiden Ringen wird somit Elektronendichte entzogen, wobei wiederum der direkt gebundene Ring einen wesentlich grösseren Beitrag leistet, als der Ring B. Für die am Ring A gebundene Methylgruppe sind zwei Singuletts zu erkennen, die sich um 0.1 ppm unterscheiden. Diese Tatsache könnte einerseits auf das Vorliegen von Isomeren hinweisen, die den Carbenrest in  $\alpha$ - oder in  $\beta$ -Stellung zur Methylgruppe tragen [14]. Andererseits kann aber auch eine gehinderte Rotation der Ethoxygruppe um die C...O-Bindung eine solche Aufspaltung bewirken [15]. Das Auftreten nur mehr einer Methylresonanz im entsprechenden Carbinkomplex IX, bei dem durch das Fehlen der OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe kein Anisotropie-Effekt mehr zu beobachten sein sollte, spricht für das Vorliegen zweier Rotationsisomere. Infolge dieser gehinderten Rotation tritt das Resonanzsignal der OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppe in Form zweier Triplets auf. Die Signale, die den

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG  $\Delta$  (in Hz) DER CARBENSUBSTITUIERTEN METALLOCENRING-PROTONEN GEGEN METALLOCEN

$\Delta_1$  = H<sub>Ring B</sub> gegen Metallocen-H

$\Delta_{2,5}$  = H<sub>2,5</sub> gegen Metallocen-H

$\Delta_{3,4}$  = H<sub>3,4</sub> gegen Metallocen-H

$\Delta$	Metallocen	Carben <sub>Cr</sub>	Carben <sub>Mo</sub>	Carben <sub>W</sub>
$\Delta_1$	Fc [6]	–6		–9
$\Delta_{2,5}$	Fc	–83		–83
$\Delta_{3,4}$	Fc	–60		–66
$\Delta_1$	Rc	–19	–17	–20
$\Delta_{2,5}$	Rc	–83	–80	–82
$\Delta_{3,4}$	Rc	–64	–66	–64

TABELLE 5

 $^1\text{H-NMR-SPEKTREN VON } (\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{MeFc}$ , M = Cr (IV), Mo (V), W (VI)Multiplizitäten und relative Intensitäten in ( ),  $\delta$ -Werte in ppm, Solvens = Aceton- $d_6$ , T 25°CMeFc =  $\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_3\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ 

	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>
IV	5.20	1.65 (T, 3) 1.73 (T, 3)	1.91 (S, 3)	2.14 (S, 3) 2.24 (S, 3)	4.28 (S, 4)	5.00 (M)
V	5.07 <sup>a</sup>	1.67 (T, 3) 1.73 (T, 3)	1.92 (S, 3)	2.17 (S, 3) 2.27 (S, 3)	4.25 (S, 4)	5.07 (M)
VI	5.01 <sup>a</sup>	1.68 (T, 3) 1.75 (T, 3)	1.95 (S, 3)	2.18 (S, 3) 2.28 (S, 3)	4.25 (S, 4)	5.00 (M)
MeFc			1.87 (S, 6)		3.90 (S, 8)	

<sup>a</sup> Signale liegen unter dem Multiplett von C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>.

*E*- und *Z*-Isomeren entsprechen, weisen ein Intensitätsverhältnis von  $\delta$  1.67/1.73 ppm wie 1/3 auf. Die Protonensignale der OCH<sub>2</sub>-Gruppe werden durch das Multiplett der C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Ringprotonen überdeckt. Die Intensität beider Resonanzen entspricht jedoch den geforderten fünf (—CH<sub>2</sub> und C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>) Protonen.

Für die Ruthenocenylcarbinkomplexe (VII) und (VIII) beobachtet man im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (vgl. Tab. 6) das Signal der Protonen am unsubstituierten Cyclopentadienylring als Singulett. Die Protonen des am Carbinkohlenstoffatom gebundenen Ringes erscheinen als zwei symmetrische "Triplets", von denen in Analogie zu den Carbenkomplexen IV—VI die bei höherem Feld zu beobachtende Resonanz jeweils den H<sub>3,4</sub>-Protonen zugesprochen werden kann. Bemerkenswert ist die stark paramagnetische Verschiebung der B-Ring-Protonen. Deren Signal erscheint bei tieferem Feld als das der H<sub>3,4</sub>-Protonen des Ringes A. Daraus ist abzulesen, dass beide Ringe einem vergleichbaren Elektronenzug unterliegen, während bei den Carbenkomplexen IV—VI lediglich der direkt gebundene Ring stark positiviert wurde.

Das Protonenresonanzspektrum von IX zeigt in Methylenchlorid bei T —30°C ein Singulett S bei  $\delta$  2.0 ppm und drei Multipletts M bei  $\delta$  4.56; 4.35 und 4.25 ppm bez. auf TMS intern. Das Intensitätsverhältnis beträgt S/M = 6/7.

TABELLE 6

 $^1\text{H-NMR-SPEKTREN VON X}(\text{CO})_4\text{WCR-KOMPLEXEN}$ Chem. Verschiebung  $\delta$  rel. int. TMS, in ppm; Multiplizitäten und Intensitäten in ( ); T —30°CFc =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ ; Rc =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{RuC}_5\text{H}_5$ 

X	R	$\delta$ (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	$\delta$ (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )		Solvens
			H <sub>3,4</sub>	H <sub>2,5</sub>	
Cl	Fc <sup>a</sup>	4.58 (S, 5)	4.60 (M, 2)	4.92 (M, 2)	Aceton- $d_6$
Br	Fc	4.58 (S, 5)	4.60 (M, 2)	5.00 (M, 2)	Aceton- $d_6$
Cl	Rc	4.83 (S, 5)	4.70 (M, 2)	4.99 (M, 2)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Br	Rc	4.83 (S, 5)	4.70 (M, 2)	5.03 (M, 2)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

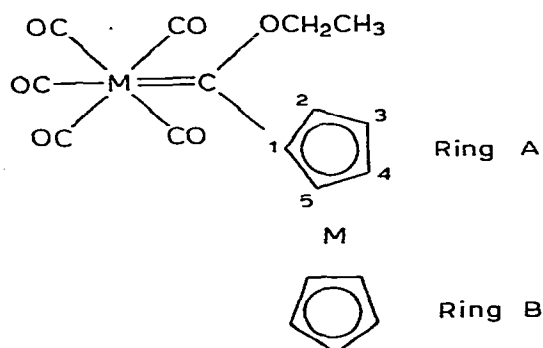
<sup>a</sup> Lit. [6].



Aus diesen Beobachtungen kann man ableiten, dass das Singulett zwei Methylgruppen zuzuordnen ist, von denen jeweils eine an den Cyclopentadienylring A und B gebunden ist. Die gleiche chemische Verschiebung wird verständlich, wenn man bedenkt, dass bei allen bisher untersuchten Metallocenylcarbinkomplexen beiden Ringen in etwa dieselbe Elektronendichte entzogen wird. Die Multipletts bei  $\delta$  4.56–4.25 ppm entsprechen den Ringprotonen an Ring A und B und zeigen ein Intensitätsverhältnis von 2 : 3 : 2. Aus der Lage lässt sich eine verstärkte Abschirmung im Vergleich zum nicht methylsubstituierten Ferrocenylkomplex ablesen. Die Verschiebung zu höherem Feld um 0.40 ppm entspricht dabei ziemlich genau der Verschiebung der Ringprotonensignale des 1,1'-Dimethylferrocens ( $\delta$  3.90 ppm) gegen Ferrocen ( $\delta$  4.26 ppm;  $\Delta$  0.36 ppm). Dieses Ergebnis bestätigt die IR-spektroskopische Erkenntnis, dass eine Methylsubstitution am Metallocen keinen signifikanten Einfluss auf die Elektronendichteverteilung des daran gebundenen  $X(\text{CO})_4\text{MC}$ -Restes ausübt.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Den in der Tab. 7 zusammengestellten  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzdaten der Verbindungen I–III liegt folgende Unterscheidung der Ringkohlenstoffatome zugrunde:



Die Kohlenstoffatome des  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylringes B erscheinen in Folge seiner freien Drehbarkeit als ein Signal, während die am Carbenkohlenstoffatom gebundenen Ringe drei Signale ergeben:  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_{2,5}$  und  $\text{C}_{3,4}$ . Mit dem Ruthenocenylrest erwartet man dabei ein weniger stark positiviertes Carbenkohlenstoffatom als mit dem Ferrocenylliganden. Diese Überlegung wird durch das Spektrum bestätigt. Die diamagnetische Verschiebung beträgt jeweils 7.2 ppm. Die Variation des Übergangsmetalls im  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ -Rest manifestiert sich in einer diamagnetischen Verschiebung der Carbenkohlenstoff- und der Carbonylpeaks von Chrom zu Wolfram. Die regelmässige Veränderung, der alle bisher untersuchten Carbenkomplexe unterliegen, sollte hinreichend durch die abnehmende Elektronegativität  $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$ , sowie die geringer werdende Kompaktheit der bindenden Orbitale erklärbar sein.

Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren der Verbindungen VII–IX zeigen das für Carbinkomplexe zu erwartende Bild (vgl. Tab. 8). Im Einklang mit den Ergebnissen bei rein organischen Verbindungen, die für  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome eine stärkere Entschirmung liefern als für  $sp$ -hybridisierte [16], stellt man beim Vergleich der Carben- mit den Carbinkomplexen eine deutliche Verschiebung der C(Carbin)-Signale zu höherem Feld fest. Für VIII konnte eine  $^{183}\text{W}$ - $^{13}\text{C}$ -

TABELLE 7

 $^{13}\text{C}$ -NMR-SPEKTREN VON  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{R}$  BEI  $25^\circ\text{C}$ Werte in ppm bez. auf THF- $d_8$  54,2 ppm bzw.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  67,32 ppmFc =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ ; Rc =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{RuC}_5\text{H}_5$ 

M	R	C(Carben)	CO <sub>trans</sub>	CO <sub>cis</sub>	C <sub>1A</sub>	C <sub>2-5A</sub>	C <sub>B</sub>	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Solvens
Mo	Fc <sup>b</sup>	319,23	213,51	207,35	94,30	76,06 73,69	71,42	78,33	15,54	THF- $d_8$
W	Fc	304,02	203,36	198,61	95,58	75,73 73,79	71,42	78,86	15,66	THF- $d_8$
Cr	Rc	322,90	223,64	218,65	100,22	73,90 <sup>a</sup> 73,68 70,56		76,17	15,54	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
Mo	Rc	312,00	213,50	207,78	100,33	76,49 74,44	73,79	78,00	15,54	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
W	Rc	297,22	203,14	198,94	101,84	76,38 74,87	73,90	78,75	15,43	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$

<sup>a</sup> C<sub>2-5A</sub> und C<sub>B</sub> nicht unterscheidbar. <sup>b</sup> Lit. [6].

TABELLE 8

 $^{13}\text{C}$ -NMR-SPEKTREN VON  $\text{X}(\text{CO})_4\text{WCR}$  KOMPLEXEN IN  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  $\delta$  in ppm, bez. auf  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$  ppm;  $T = -30^\circ\text{C}$ Fc =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ ; Rc =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{RuC}_5\text{H}_5$ ; MeFc =  $\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_3\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ 

R	X	C(Carbin)	CO <sub>cis</sub>	C <sub>1A</sub>	C <sub>2-5A</sub>	C <sub>B</sub>
Fc <sup>a</sup>	Cl	276.18	194.73	89.97	72.71 71.42	70.77
Fc	Br	275.10	193.44	89.54	72.71 71.63	70.90
Rc	Cl	271.87	194.52	94.61		73.90 72.61 72.39
Rc	Br	270.68	193.11	93.86	73.68 72.50	72.71
				C <sub>Ring A/B</sub>		CH <sub>3</sub>
MeFc	Br	276.51	193.44	88.68 87.93 86.83 73.79 72.61 72.39 70.88 70.56		14.55

<sup>a</sup> Lit. [6].

Kopplung von 129.4 Hz beobachtet werden. Dieser Wert steht in Einklang mit denen bereits untersuchter Verbindungen  $\text{X}(\text{CO})_4\text{MCR}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) [17].

Der C(Carbin)-Wert von IX unterscheidet sich nur geringfügig von dem des nicht methylsubstituierten Ferrocenylcarbinkomplexes. Anstelle des zu erwartenden höheren Elektronenschubs des substituierten Ferrocenylliganden ist sogar ein grösseres Elektronendefizit am Carbinkohlenstoffatom — also eine Verschiebung zu tieferem Feld festzustellen. Für die Kohlenstoffatome der Ringe A und B sind die zu erwartenden 8 Signale zu beobachten. Das Auftreten eines einzigen Signals für beide Methylgruppen beweist die schon aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gefolgerte, gleiche Elektronendichte an den Methylgruppen. IX zeigt eine  $^{183}\text{W}$ — $^{13}\text{C}$ -Kopplung von 127.00 Hz.

**Massenspektren**

Die elektronenstossinduzierte Fragmentierung von I—III kann der Tab. 9 entnommen werden. Ausgehend vom Molekülpeak werden sukzessive vier CO-Liganden abgespalten, wobei nur bei III die erste CO-Abspaltung in geringer Intensität beobachtet werden kann. Das Fehlen der entsprechenden Peaks bei I und II kann eventuell durch Synchronabspaltung zweier CO-Gruppen erklärt werden, wie sie schon bei einer Reihe von Carbinkomplexen beobachtet worden ist [18]. Während für II und III unter Bindungsbruch der O—C(Ethyl)-Bindung ein  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Radikal, gefolgt von einem CO-Molekül abgespalten wird, ist für I

TABELLE 9

MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE  $(CO)_5M[C(OC_2H_5)C_5H_4RuC_5H_5]$  (M = Cr (I), Mo (II), W (III))

Ion	M = Cr		M = Mo		M = W	
	m/e	Rel. Int. (%)	m/e	Rel. Int. (%)	m/e	Rel. Int. (%)
$(CO)_5MC(OC_2H_5)C_5H_4RuC_5H_5 ^+$	480	23.6	526	27.1	612	60.0
$(CO)_4MC(OC_2H_5)C_5H_4RuC_5H_5 ^+$					584	2.7
$(CO)_3MC(OC_2H_5)C_5H_4RuC_5H_5 ^+$	424	17.3	470	24.3	556	30.0
$(CO)_2MC(OC_2H_5)C_5H_4RuC_5H_5 ^+$	396	16.4	442	30.0	528	43.3
$(CO)MC(OC_2H_5)C_5H_4RuC_5H_5 ^+$	368	17.3	414	41.4	500	70.0
$(CO)MCO_5H_4RuC_5H_5 ^+$			385	42.2	471	66.7
$MC(OC_2H_5)C_5H_4RuC_5H_5 ^+$	340	48.2				
$MCO_5H_4RuC_5H_5 ^+$	311	8.2	357	64.3	443	100.0
$MC_5H_4RuC_5H_5 ^+$	283	100.0	329	100.0	415	96.7
$MC_5H_4RuC_3H_3 ^+$			303	47.1	389	43.3

erst vollständige Eliminierung aller 5 CO-Gruppen zu erkennen, bevor das Ethylradikal abgespalten wird. Die Fragmentierung setzt sich fort mit einer Decarbonylierung zu  $MC_5H_4RuC_5H_5|^+$ . II und III lassen über dieses Ion hinaus noch die beginnende Fragmentierung eines der beiden Cyclopentadienylringe unter Abspaltung von Acetylen erkennen.

Der elektronenstossinduzierte Zerfall von IV—VI erfolgt nach einheitlichem Muster (Tab. 10). Jeweils nach dem Verlust von fünf Carbonylliganden erfolgt die Abspaltung eines Ethylradikals aus der Ethoxygruppe. Anschliessend beobachtet man Decarbonylierung, gefolgt von der Abspaltung des Eisenatoms. Aus energetischen Überlegungen und Gründen der Ladungsverteilung am Zentralmetall sollte letzterem Schritt eine Umlagerung des Methylcyclopentadienyl-liganden vom Eisen zum jeweiligen Zentralmetall vorausgehen, um so eine leichtere Abtrennung des Eisenatoms zu ermöglichen [19].

Beim Methylferrocenylcarbinkomplex IX folgt auf die Abspaltung der vier

TABELLE 10

MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE  $(CO)_5M[C(OC_2H_5)CH_3C_5H_3FeC_5H_4CH_3]$  (M = Cr (IV), Mo (V), W (VI))

Ion	M = Cr		M = Mo		M = W	
	m/e	Rel. Int. (%)	m/e	Rel. Int. (%)	m/e	Rel. Int. (%)
$(CO)_5MC(OC_2H_5)CH_3C_5H_3FeC_5H_4CH_3 ^+$	462	77.0	508	38.8	594	81.9
$(CO)_4MC(OC_2H_5)CH_3C_5H_3FeC_5H_4CH_3 ^+$	434	0.3				
$(CO)_3MC(OC_2H_5)CH_3C_5H_3FeC_5H_4CH_3 ^+$	406	39.3	452	18.8	538	18.1
$(CO)_2MC(OC_2H_5)CH_3C_5H_3FeC_5H_4CH_3 ^+$	378	59.0	424	28.8	510	25.0
$(CO)MC(OC_2H_5)CH_3C_5H_3FeC_5H_4CH_3 ^+$	350	45.9	396	31.3	482	27.8
$MC(OC_2H_5)CH_3C_5H_3FeC_5H_4CH_3 ^+$	322	93.4	368	3.8	454	30.6
$MCOCH_3C_5H_3FeC_5H_4CH_3 ^+$	293	24.6	339	36.3	425	48.6
$MCH_3C_5H_3FeC_5H_4CH_3 ^+$	265	100.0	311	100.0	397	100.0
$CH_3C_5H_4CrC_5H_3CH_3 ^+$	209	82.0	255	58.8	341	44.4

TABELLE 11

MASSENSPEKTREN VON  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4\text{RuC}_5\text{H}_5)$  (VIII) UND  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_3)$  (IX)

Ion	<i>m/e</i>	Rel. Int. (%)
<b>VIII</b>		
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_5\text{H}_4\text{RuC}_5\text{H}_5 ^+$	620	17.9
$\text{Br}(\text{CO})_3\text{WCC}_5\text{H}_4\text{RuC}_5\text{H}_5 ^+$	592	16.5
$\text{Br}(\text{CO})_2\text{WCC}_5\text{H}_4\text{RuC}_5\text{H}_5 ^+$	564	35.7
$\text{Br}(\text{CO})\text{WCC}_5\text{H}_4\text{RuC}_5\text{H}_5 ^+$	536	10.7
$\text{BrWCC}_5\text{H}_4\text{RuC}_5\text{H}_5 ^+$	508	100.0
$\text{BrWC}_9\text{H}_7\text{Ru} ^+$	482	64.3
$\text{BrWC}_7\text{H}_5\text{Ru} ^+$	456	21.4
$\text{BrWC}_5\text{H}_3\text{Ru} ^+$	430	28.6
$\text{BeWC}_3\text{HRu} ^+$	404	20.5
<b>IX</b>		
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_3 ^+$	602	23.1
$\text{Br}(\text{CO})_3\text{WCCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_3 ^+$	574	11.5
$\text{Br}(\text{CO})_2\text{WCCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_3 ^+$	546	100.0
$\text{Br}(\text{CO})\text{WCCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_3 ^+$	518	0.5
$\text{BrWCCH}_3\text{C}_5\text{H}_3\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_3 ^+$	490	69.2
$\text{BrWCC}_{10}\text{H}_9\text{Fe} ^+$	462	43.6

im Molekül vorhandenen Carbonylliganden lediglich die Eliminierung von Ethylen aus einem der Methylcyclopentadienylringe (vgl. Tab. 11).

Die Ruthenocenylverbindung VIII hingegen zeigt von  $[M - 4\text{CO}]^+$  aus den vollständigen Abbau der Cyclopentadienylliganden bis hin zum Ion  $\text{BrWC}_3\text{HRu}|^+$  (*m/e* 404). Bei dieser stufenweisen Eliminierung von Acetylenmolekülen ist eine Koordination zunächst eines, später zweier Cyclopropenylliganden am Ruthenium zu diskutieren. Der weitere Abbau könnte dann zu einem hypothetischen kumulierten System der Art  $\text{BrW}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{Ru}\equiv\text{CH}$  führen [19]. Von der Verbindung VII liess sich auf Grund der thermischen Instabilität kein Massenspektrum erhalten.

#### Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_5\text{H}_4\text{RuC}_5\text{H}_5$ (III)

Um Aufschluss über den Molekülbau von III zu erhalten, wurde ein Kristall (ungefähre Grösse  $0.2 \times 0.35 \times 0.3$  mm) röntgenographisch untersucht. Auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer ( $\text{Mo-K}\alpha$ ,  $\lambda$  71.069 pm, Graphit-Monochromator) wurden dazu die Zelldaten bestimmt und insgesamt 2657 unabhängige Reflexe ( $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ) gesammelt. Die wichtigsten Kristalldaten: Summenformel  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{RuW}$ , Molekulargewicht 596.3, Raumgruppe  $P2_1/c$ , ( $Z$  4), Zellkonstanten:  $a$  1172(1),  $b$  1188(1),  $c$  1494(2) pm,  $\beta$  116.36(8)°,  $V = 1883.9 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Dichte (berechnet) 2.12 g cm<sup>-3</sup>, Linearer Abs. Koeff. 73.4 cm<sup>-1</sup> ( $\text{Mo-K}\alpha$ ).

Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode. Die Lagen des Wolfram- und Rutheniumatoms konnte den Pattersonmaximas entnommen werden, die Leichtatome wurden aus zwei anschliessenden Differenz-Fourier-

(Fortsetzung s.S. 276)

TABELLE 12

## ATOMKOORDINATEN VON III

Der Temperaturfaktor  $T$  ist gegeben durch:  $T = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$ 

Atom	$x/a$ (SD)	$y/b$ (SD)	$z/c$ (SD)	$B$	$B_{11}$ (SD)	$B_{22}$ (SD)	$B_{33}$ (SD)	$B_{12}$ (SD)	$B_{13}$ (SD)	$B_{23}$ (SD)
W	0.09029(6)	0.14322(6)	0.19333(4)		1.56(4)	1.86(3)	2.43(3)	-0.19(2)	0.87(2)	-0.18(2)
Ru	0.4771(1)	0.2562(1)	0.4845(1)		1.70(7)	2.97(5)	2.07(5)	0.16(4)	0.87(4)	0.2(4)
C(11)	0.390(2)	0.233(1)	0.320(1)		1.8(8)	2.4(6)	1.9(6)	-0.7(5)	1.0(5)	-0.3(5)
C(12)	0.502(2)	0.306(2)	0.355(1)		1.3(8)	5.1(9)	1.8(6)	-0.1(7)	1.8(5)	-0.1(6)
C(13)	0.614(2)	0.246(1)	0.422(1)		1.3(8)	3.4(8)	2.9(7)	-0.7(6)	0.5(6)	0.0(6)
C(14)	0.578(2)	0.135(2)	0.435(1)		1.8(9)	5.0(9)	3.1(8)	0.9(7)	2.1(7)	0.6(6)
C(15)	0.439(2)	0.123(1)	0.373(1)		1.3(9)	2.2(6)	3.6(7)	-0.1(6)	2.0(6)	-0.2(5)
C(21)	0.431(2)	0.210(1)	0.605(1)		4.7(13)	2.7(8)	3.9(9)	-0.7(7)	2.9(9)	-0.2(6)
C(22)	0.345(2)	0.297(2)	0.547(1)		2.9(11)	8.0(14)	2.5(8)	0.0(10)	2.4(7)	0.0(8)
C(23)	0.413(2)	0.392(2)	0.550(1)		6.4(15)	3.8(9)	2.1(7)	0.9(9)	2.0(8)	-0.2(6)
C(24)	0.546(3)	0.366(2)	0.615(2)		8.6(19)	5.4(12)	2.7(8)	-1.6(11)	2.5(10)	-2.0(8)
C(25)	0.558(2)	0.254(2)	0.648(1)		2.2(11)	6.8(14)	2.1(8)	1.6(10)	1.1(7)	2.0(9)
C(1)	-0.057(2)	0.092(2)	0.144(2)		3.2(11)	3.0(8)	5.7(11)	-1.1(8)	0.8(8)	-0.6(8)
C(2)	-0.085(2)	0.251(1)	0.208(1)		3.5(11)	2.0(7)	4.0(8)	-0.6(7)	2.4(8)	0.1(6)
C(3)	0.022(2)	0.191(1)	0.045(1)		2.4(9)	1.7(6)	3.5(8)	0.3(6)	1.0(6)	-0.4(5)
C(4)	0.203(2)	0.025(1)	0.174(1)		2.8(10)	2.4(7)	2.4(6)	0.0(6)	2.0(6)	-0.8(5)
C(5)	0.143(2)	0.090(1)	0.339(2)		2.1(9)	1.4(6)	5.1(10)	0.1(6)	1.1(7)	-0.2(6)

C(6)	0.258(2)	0.262(1)	0.253(1)	1.4(8)	1.9(8)	1.9(6)	-0.3(6)	1.2(5)	-0.1(4)
C(61)	0.142(2)	0.425(1)	0.151(1)	2.6(9)	2.1(7)	4.7(9)	-0.9(6)	0.2(7)	1.3(6)
C(62)	0.179(2)	0.544(2)	0.145(2)	4.7(13)	4.1(9)	4.8(10)	0.7(9)	2.9(9)	1.9(6)
O(1)	-0.138(2)	-0.035(1)	0.120(1)	4.7(9)	6.7(9)	7.4(9)	-4.1(8)	2.8(6)	-1.5(8)
O(2)	-0.113(2)	0.312(1)	0.210(1)	5.3(10)	4.9(8)	6.8(9)	0.1(8)	3.7(6)	0.2(7)
O(3)	-0.018(1)	0.208(1)	-0.038(1)	4.7(8)	4.4(7)	3.1(6)	1.1(6)	1.2(5)	0.6(5)
O(4)	0.280(2)	-0.042(1)	0.163(1)	5.3(9)	4.4(7)	4.9(7)	0.7(7)	1.8(7)	-1.1(6)
O(5)	0.167(1)	0.058(1)	0.415(1)	3.2(7)	6.9(9)	3.4(6)	0.0(6)	1.8(5)	1.6(6)
O(6)	0.259(1)	0.370(1)	0.225(1)	1.3(6)	2.9(5)	3.0(5)	0.0(4)	0.5(4)	1.4(4)
H(622)	0.140	0.574	0.068						
H(623)	0.286	0.554	0.182	4.0					
H(611)	0.107	0.383	0.075	4.0					
H(612)	0.066	0.422	0.172	4.0					
H(13)	0.714	0.280	0.460	4.0					
H(14)	0.648	0.067	0.484	4.0					
H(15)	0.380	0.048	0.365	4.0					
H(21)	0.400	0.122	0.613	4.0					
H(22)	0.237	0.291	0.502	4.0					
H(23)	0.366	0.472	0.512	4.0					
H(24)	0.628	0.429	0.636	4.0					
H(25)	0.653	0.213	0.702	4.0					
H(621)	0.143	0.595	0.185	4.0					
H(12)	0.500	0.396	0.334	4.0					

synthesen erhalten. Die Verfeinerung der Lage- und Temperaturparameter aller Atome (ausser den Wasserstoffatomen wurden alle Atome anisotrop verfeinert) führte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit 2358 Strukturparametern zu den endgültigen  $R$ -Werten von  $R_1 = 0.064$  und  $R_2 = 0.083$  ( $F_o \geq 5.0\sigma(F_o)$ ).

Tabelle 12 gibt die Lage- und Temperaturparameter von III an. Tabelle 13 sind die wichtigsten Abstände und Winkel zu entnehmen, Fig. 1 zeigt die Geometrie von III.

Der Molekülbau von III weicht nur geringfügig von der für Pentacarbonylcarbenverbindungen typischen, pseudooktaedrischen Koordination des Zentralmetalles ab. Die äquatorialen Carbonylgruppen sind geringfügig vom Carbenliganden weggebogen. Ähnlich wie in bisher untersuchten Carbenkomplexen [23] ist der Bindungsabstand vom Wolframatom zu den äquatorialen Carbonylgruppen mit 204 pm (*gem*) geringfügig gegenüber den in Wolframhexacarbonyl beobachteten (206 pm) [24] verkürzt. Die kürzere Bindung des Wolframatoms zum *trans*-ständigen Carbonylkohlenstoff C(1) mit 201(2) pm entspricht dem schon bekannten *trans*-Effekt des Carbenliganden [25].

Das Carbenkohlenstoffatom C(6) liegt 5 pm über der aus W—C(11)—O(6) gebildeten Ebene und kann damit als annähernd  $sp^2$ -hybridisiert angesehen werden. Die Ebenen der Atome C(11)···C(15) bzw. O(6)—C(61)—C(62) sind koplanar zur  $sp^2$ -Ebene des Carbenkohlenstoffatoms, welche ihrerseits in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen zwei *cis*-ständigen äquatorialen Carbonylgruppen liegt, um die sterisch günstigste Konformation zu verwirklichen. Die Bindungslänge des Sauerstoffatoms O(6) zum Carbenkohlenstoff weist mit 135(2) pm auf einen Mehrfachbindungsanteil hin.

Die beiden Cyclopentadienylringe des Ruthenocenylliganden liegen mit einer Abweichung von nur  $3^\circ$  parallel zu einander. Im Gegensatz zum auf Deckung stehenden unsubstituierten Ruthenocen [26] sind die beiden Ringe hier im Liganden um  $21.4^\circ$  (*gem*) gegeneinander verdreht. Diese Änderung im Vergleich zur Stammverbindung ist möglicherweise ebenso wie im Ferrocenylcarbinokomplex  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCFc}$  [6] auf Gittereffekte zurückzuführen. Mit einem mittleren Kohlenstoffabstand von 144 pm (im  $\text{C}_5\text{H}_4$ ) und 141 pm (im  $\text{C}_5\text{H}_5$ ) sowie einem mittleren Ruthenium-Kohlenstoffabstand von 219 pm

TABELLE 13

DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad) VON III

W—C(1)	201(2)	W—C(6)	223(2)
W—C(2)···C(5)	204(2), 205(2), 204(2), 205(2)		
C(6)—O(6)	135(2)	C(6)—C(11)	143(3)
O(6)—C(61)	144(2)	C(61)—C(62)	149(3)
Ru—C(11)···C(15)	218(1), 217(2), 221(2), 220(2), 218(2)		
Ru—C(21)···C(25)	218(2), 221(3), 220(2), 217(2), 216(2)		
C(11)—C(12)···C(15)	145(3), 141(3), 143(3), 145(3), 149(2)		
C(21)—C(22)···C(25)	142(3), 137(4), 143(4), 141(3), 142(4)		
C(6)—W—C(2)···C(5)	96.1(8), 94.3(7), 89.0(7), 90.5(7)		
C(6)—W—C(1)	177.6(8)	W—C(6)—C(11)	125.7(11)
		W—C(6)—O(6)	127.6(11)
		O(6)—C(6)—C(11)	106.5(13)
		Summe	359.8



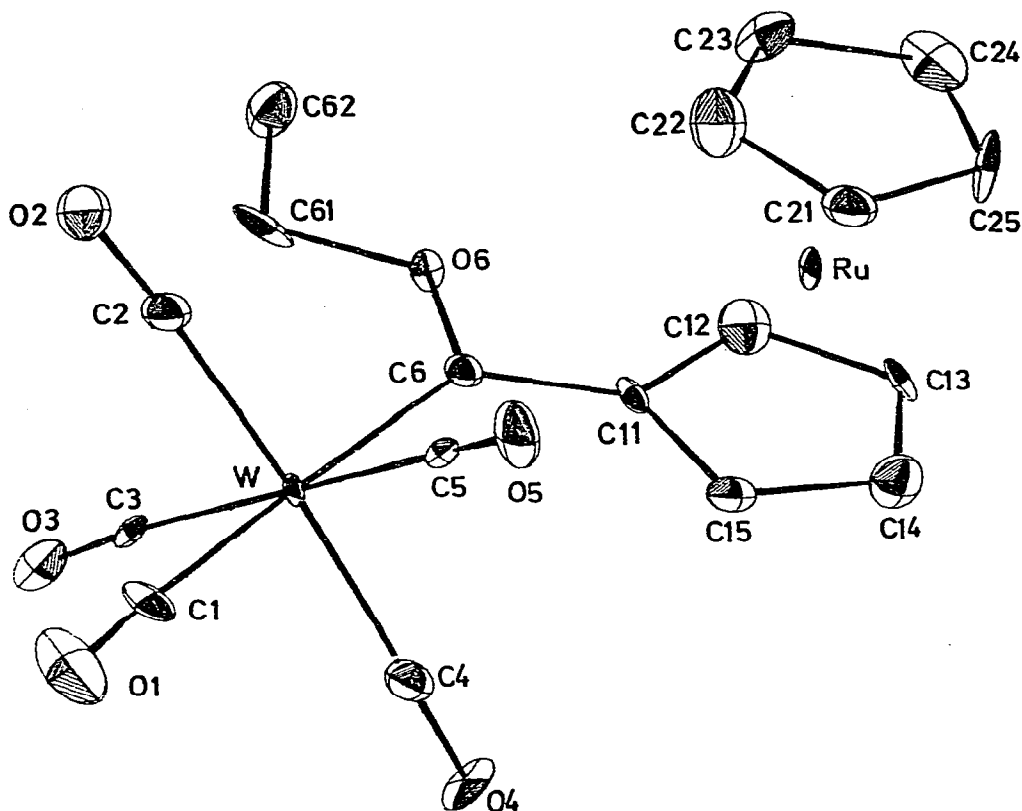


Fig. 1. Röntgenstruktur von  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_5\text{H}_4\text{RuC}_5\text{H}_5$  (III).

bzw. 218 pm sind gegenüber dem unsubstituierten Ruthenocen (C—C 143 pm, Ru—C 221 pm) keine signifikanten Veränderungen festzustellen [26].

Der W—C(Carben)-Abstand ist mit 223 pm länger als in den beiden bisher strukturell charakterisierten Wolfram—Carben-Komplexen (214 pm in  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  [28], 215 pm in  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  [29]).

### Elektrochemische Untersuchungen

Die Elektronenaustauschgeschwindigkeit in Redoxsystemen  $\text{FcR}/\text{FcR}^+$  sind im allgemeinen sehr hoch. Deshalb kann  $E_{1/2}$  dieser schnellen Reaktionen sehr genau und praktisch frei von kinetischen Störungen („Überspannung“) gemessen werden. Die  $E_{1/2}$ -Werte von IV—VI, IX wurden cyclovoltammetrisch (an Pt, in 0.5 M KPF<sub>6</sub>/DME (1,2-Dimethoxyethan), bei  $-20^\circ\text{C}$ , Konzentration  $c \approx 2 \times 10^{-3}$  M, Polarisationsgeschwindigkeit  $v \approx 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) gegen  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  bestimmt.  $E_{1/2}$  ergibt sich dabei als Schwerpunkt des anodischen und kathodischen Peakpotentials ( $E_{\text{pa}}$  und  $E_{\text{pk}}$ ) nach  $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pk}})/2$ . Der Quotient der Peakströme  $i_{\text{pk}}/i_{\text{pa}}$  behält auch bei kleinen  $v$ -Werten ( $25 \text{ mV s}^{-1}$ ) noch nahezu den Wert 1, ein Zeichen dafür, dass die Ferroceniumionen keine Sekundärreaktionen eingehen. Auch aus der Differenz zwischen anodischem und kathodischem Peakpotential geht hervor, dass alle Systeme nahezu ideal reversibel sind. Dabei

liegen ebenso wie beim Ferrocen 1-Elektronenübergänge vor. Der typische Peakabstand  $\Delta E_p$  der untersuchten Verbindungen IV–VI, IX lag in unserer Messanordnung bei  $-20^\circ\text{C}$  im Bereich 60–65 mV und entsprach damit  $\Delta E_p$  von FcH. Aufgrund verschiedener messtechnischer Beschränkungen (Trägheit des Schreibers, Rauigkeit der Elektrodenoberfläche, IR-Abfall) ist eine Abweichung vom theoretischen Wert (48.4 mV [27] bei  $-20^\circ\text{C}$ ) immer zu erwarten. Basierend auf früheren elektrochemischen Oxidationen von  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{R}$  und  $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) [17], die erst im Bereich von +1.1– +1.8 V gegen SCE irreversibel erfolgen, kann die reversible Oxidation der hier untersuchten Komplexe – obwohl sie mehrere oxidierbare Zentren haben – sicher der Bildung carben- bzw. carbin-substituierter Ferroceniumionen zugeordnet werden.

Die Messwerte der Tab. 14 zeigen, dass erwartungsgemäss 1,1'-Dimethylferrocen infolge des +I-Effektes der beiden Methylgruppen wesentlich leichter oxidierbar ist als Ferrocen. Die Einführung der stark elektrophilen  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ - bzw.  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}$ -Reste als Substituenten überkompensieren diesen Effekt und führen zu schwerer oxidierbaren Komplexen mit Halbstufenpotentialen von +177 bis +242 mV analog RFc. Bei den untersuchten Carbenkomplexen IV–VI ist ein schwaches Ansteigen der  $E_{1/2}$ -Werte in der Reihenfolge  $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$  von 220 auf 242 mV zu erkennen. Obwohl die typische Streuung der Absolutwerte  $\pm 10$  mV beträgt und damit nahe an die Grössenordnung der Potentialdifferenz heranreicht, kann die Abstufung der Werte als gesichert angesehen werden, da die Messungen unmittelbar aufeinander folgten. Die hohen  $E_{1/2}$ -Werte der Carbenkomplexe im Vergleich zur entsprechenden Carbinverbindung sind durch die starke Überlappung der Cyclopentadienyl- $\pi$ -Orbitale mit dem  $p$ -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms zu erklären.

Bildet man die Differenz der  $E_{1/2}$ -Werte von nur carben- bzw. carbin-substituierten und den zusätzlich methylsubstituierten Ferrocenen, so zeigt sich, dass die durch die Methylgruppen induzierte Elektronendichte nahezu ganz im Metallocen verbleibt. Weder Carben- noch Carbinreste sind in der Lage,

TABELLE 14

CYCLOVOLTAMMETRISCHE MESSUNGEN AN CHROM-, MOLYBDÄN-, UND WOLFRAM-KOMPLEXEN AN PLATINELEKTRODEN IN 0.5 M  $\text{KPF}_6/\text{DME}$ <sup>a</sup> BEI  $-20^\circ\text{C}$  GEGEN  $E_{1/2}$  FcH/FcH<sup>+</sup>

Substratkonzentration  $2 \times 10^{-3}$  M,  $E_{1/2}$  in mV

MeFc =  $\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_3\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ; Fc =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$

Verbindung	$E_{1/2}$ ( $\pm 10$ )	
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{Fc}$	+310	
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{MeFc}$	+220	$\Delta = 90$
$(\text{CO})_5\text{MoC}(\text{OEt})\text{MeFc}$	+239	
$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{Fc}$	+315	
$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{MeFc}$	+242	$\Delta = 73$
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCFc}$	+270	
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCMFc}$	+177	$\Delta = 93$
FcH	$\pm 0$	
MeFcH	-96	$\Delta = 96$

<sup>a</sup> DME = 1,2-Dimethoxyethan.

dieses zusätzliche Angebot an negativer Ladung zum Ausgleich des eigenen Elektronendefizits zu verwerten.

### Experimentelles

IR Spektren: Aufnahmen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich, Perkin—Elmer, Modell 21, LiF-Optik.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol C 60 HL und Varian EM 360. Es wurden gesättigte Lösungen vermessen.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HFX-90. Massenspektren: Atlas CH 4 bzw. Varian 311 A.

Alle Arbeiten wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren nachgetrocknet (Na,  $\text{CaH}_2$  bzw.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) und stickstoffgesättigt.

1. *Pentacarbonyl[ethoxy(ruthenocenyl)carben]chrom (I)*. Bei  $-50^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von 2.32 g (10 mmol)  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  [20] in 100 ml Ether mit 5.82 ml einer 1.72 N n-Butyllithiumlösung (10 mmol) in Hexan vereinigt. Nach sechsständigem Rühren bei Raumtemperatur giesst man die Reaktionsmischung zu einer auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von 2.2 g (10 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 500 ml Ether und lässt unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Nach ca. 2 h zieht man das Lösungsmittel ab, bis der Rückstand eine breiige Konsistenz angenommen hat. Er wird dann mit Pentan extrahiert, um nicht umgesetztes  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  abzutrennen. Der zurückbleibende ölige Feststoff wird in 100 ml Methylenchlorid gelöst und mit 1.90 g (10 mmol)  $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  in 10 ml Methylenchlorid alkyliert. Nach 20 min Rühren filtriert man die Reaktionslösung durch eine kurze Schicht Kieselgel. Die Flüssigkeit wird auf 20 ml eingengt und auf eine mit  $\text{SiO}_2$  gefüllte, kühlbare Chromatographiersäule (l 70 cm,  $\phi$  3 cm,  $T -30^\circ\text{C}$ ) aufgetragen. Mit Pentan lassen sich  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und das als Hauptprodukt entstandene  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$ -n eluieren. Nach deren Abtrennung eluiert man I als orangefarbene Zone mit Pentan/Methylenchlorid (5 : 1). Die Lösung wird auf 20 ml eingengt und bei  $-78^\circ\text{C}$  auf Trockeneis gestellt. Dabei fällt der Komplex in orangegelben Kristallen aus, welche noch 5 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet werden.

Ausb. 0.67 g (14%, bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ), Schmp.  $113^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 45.04; H, 3.00; O, 19.80; Cr, 10.72; Ru, 21.30. Molmasse, 448 (osmometrisch in Aceton bei  $25^\circ\text{C}$ ), 480 (massenspektroskopisch bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{102}\text{Ru}$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{CrRu}$  (480.00) ber.: C, 45.04; H, 2.94; O, 20.00; Cr, 10.83; Ru, 21.19%.

2. *Pentacarbonyl[ethoxy(ruthenocenyl)carben]molybdän (II)*. 2.64 g (10 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  werden mit einer Lithiumruthenocenyllösung aus 2.32 g (10 mmol)  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und 5.82 ml einer 1.72 N n-Butyllithiumlösung analog 1 umgesetzt und aufgearbeitet. Nach 5 h Trocknen fällt II in orangegelben Kristallen an. Ausb. 0.52 g (10%, bez. auf  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ), Schmp.  $108^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 41.74; H, 2.85; O, 18.60; Mo, 18.47; Ru, 19.20. Molmasse, 529 (osmometrisch in Aceton bei  $25^\circ\text{C}$ ), 526 (massenspektrometrisch bez. auf  $^{96}\text{Mo}$ ,  $^{102}\text{Ru}$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{MoRu}$  (523.95) ber.: C, 41.26; H, 2.69; O, 18.32; Mo, 18.31; Ru, 19.41%.

3. *Pentacarbonyl[ethoxy(ruthenocenyl)carben]wolfram (III)*. Wie unter 1 beschrieben werden 3.52 g (10 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit einer Lithiumruthenocenyllösung (3.52 g (10 mmol)  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , 5.82 ml einer 1.72 N n-Butyllithium-

lösung in Hexan) zur Umsetzung gebracht und aufgearbeitet. Man erhält III nach dem Trocknen als orangefarbene Kristalle. Ausb. 1.04 g (17%, bez. auf  $W(CO)_6$ ), Schmp.  $142^\circ C$ . Analyse: Gef.: C, 35.38; H, 2.31; O, 15.70; W, 30.00; Ru, 16.50. Molmasse, 615 (osmometrisch in Aceton bei  $25^\circ C$ ), 612 (massenspektroskopisch bez. auf  $^{184}W$ ,  $^{102}Ru$ ).  $C_{18}H_{14}O_6WRu$  (611.86) ber.: C, 35.34; H, 2.31; O, 15.69; W, 30.05; Ru, 16.62%.

4. *Pentacarbonyl[ethoxy(dimethylferrocenyl)carben]chrom (IV)*. 2.14 g (10 mmol) 1,1'-Dimethylferrocen [21] werden in 250 ml Ether gelöst und mit 6.06 ml 1.65 N n-Butyllithiumlösung in Hexan (11 mmol) versetzt. Man lässt 14 h bei Raumtemperatur rühren und giesst dann die Reaktionsmischung zu einer Suspension von 2.2 g (10 mmol)  $Cr(CO)_6$  in 700 ml Ether von  $-78^\circ C$ . Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man noch 3 h und zieht dann das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in 100 ml Methylenchlorid gelöst und mit 1.9 g (10 mmol)  $[Et_3O][BF_4]$  in 10 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Man filtriert durch eine kurze Schicht Kieselgel und zieht das Solvens ab. Es verbleibt ein rotes Öl, welches in Pentan aufgenommen und auf  $SiO_2$  chromatographiert wird (Säule: l 70 cm,  $\phi$  3 cm,  $T -30^\circ C$ ). Dabei findet Pentan so lange als Laufmittel Verwendung, bis die ersten beiden Zonen, welche  $Fe(C_5H_4CH_3)_2$  und  $(CO)_5CrC(OC_2H_5)C_4H_9$ -n enthalten, vollständig abgetrennt sind. Die verbleibende, dunkelrote Zone wird dann, nach dem Abhebern von Zersetzungsprodukten am Säulenkopf, mit  $CH_2Cl_2$  eluiert. IV wird vom Lösungsmittel befreit, aus Hexan umkristallisiert und bei  $25^\circ C$  im Hochvakuum 8 h getrocknet. Es fällt dabei in schwarzroten Kristallen an. Ausb. 1.5 g (32%, bez. auf  $Cr(CO)_6$ ), Schmp.  $105^\circ C$ . Analyse: Gef.: C, 52.14; H, 4.17; O, 20.60; Cr, 10.74; Fe, 12.08. Molmasse, 462 (massenspektroskopisch bez. auf  $^{52}Cr$ ,  $^{56}Fe$ ).  $C_{20}H_{18}O_6CrFe$  (461.85) ber.: C, 51.97; H, 3.90; O, 20.79; Cr, 11.26; Fe, 12.09%.

5. *Pentacarbonyl[ethoxy(dimethylferrocenyl)carben]molybdän (V)*. Eine Lösung von  $LiC_5H_3CH_3FeC_5H_4CH_3$ , dargestellt durch Umsetzung von 2.14 g (10 mmol)  $Fe(C_5H_4CH_3)_2$  mit 5.47 ml 1.83 N n-Butyllithiumlösung, wird mit 2.64 g (10 mmol)  $Mo(CO)_6$  entsprechend 4 umgesetzt. Die Temperatur der Reaktionslösung sollte während der gesamten Umsetzung  $0^\circ C$  nicht übersteigen. V fällt in schwarzroten Kristallen an. Ausb. 1.37 g (27%, bez. auf  $Mo(CO)_6$ ), Schmp.  $100^\circ C$ . Analyse: Gef.: C, 47.78; H, 3.76; O, 19.20; Mo, 19.00; Fe, 10.75. Molmasse 508 (massenspektroskopisch bez. auf  $^{56}Fe$ ,  $^{98}Mo$ ).  $C_{20}H_{18}O_6MoFe$  (505.79) ber.: C, 47.45; H, 3.56; O, 18.98; Mo, 18.98; Fe, 11.04%.

6. *Pentacarbonyl[ethoxy(dimethylferrocenyl)carben]wolfram (VI)*. 3.52 g (10 mmol)  $W(CO)_6$  werden mit  $LiC_5H_3CH_3FeC_5H_4CH_3$  (aus 2.14 g (10 mmol) 1,1'-Dimethylferrocen und äquimolarer Menge n-Butyllithium) umgesetzt und aufgearbeitet wie unter 4 beschrieben. VI fällt als schwarzrotes Kristallpulver an. Ausb. 1.78 g (30%, bez. auf  $W(CO)_6$ ), Schmp.  $123^\circ C$ . Analyse: Gef.: C, 40.69; H, 3.16; O, 15.80; W, 31.40; Fe, 9.30. Molmasse, 602 (osmometrisch in Aceton bei  $25^\circ C$ ), 594 (massenspektroskopisch bez. auf  $^{56}Fe$ ,  $^{184}W$ ).  $C_{20}H_{18}O_6WFe$  (593.70) ber.: C, 40.42; H, 3.03; O, 16.17; W, 30.97; Fe, 9.41%.

7. *trans-Chlorotetracarbonyl(ruthenocenylcarbin)wolfram (VII)*. In ein Schlenkrohr werden bei  $-78^\circ C$  ca. 2 ml  $BCl_3$  einkondensiert und mit 50 ml  $CH_2Cl_2$  verdünnt. Man versetzt mit einer Lösung von 1.53 g (2.5 mmol) 50 ml Methylenchlorid und erwärmt auf  $-30^\circ C$ . Nach 12 h Rühren bei dieser Temp. wird das Lösungsmittel entfernt und der gelbe Rückstand mehrmals mit

Pentan gewaschen, um anhaftendes  $\text{BCl}_3$  zu entfernen. Das gelbe Pulver wird in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und an einer kühlbaren Säule ( $l$  40 cm,  $\phi$  2,5 cm,  $T$   $-50^\circ\text{C}$ ) an Kieselgel mit Pentan/Methylenchlorid (5 : 2) chromatographiert. Die dritte, intensiv gelbe Zone wird aufgefangen und auf 30 ml eingengt. Aus dieser Lösung wird VII bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Pentan ausgefällt, mehrmals mit Pentan gewaschen und bei  $-30^\circ\text{C}$  im Hochvakuum 12 h getrocknet. VII fällt als hellgelbes Pulver an. Ausb. 1.1 g (77%, bez. auf III), Zers. über  $-20^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 31.59; H, 1.73; O, 10.80; Ru, 17.90.  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ClO}_4\text{WRu}$  (574.24) ber.: C, 31.39; H, 1.58; O, 11.15; Ru, 17.72%.

8. *trans-Bromotetracarbonyl(ruthenocenylcarbin)wolfram (VIII)*. 1.53 g (2.5 mmol) III werden in 50 ml Toluol oder Methylenchlorid gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  portionsweise mit 0.67 g (2.5 mmol) frisch sublimiertem  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  versetzt, und nach Erwärmen auf  $-30^\circ\text{C}$  ca. 1 h gerührt. Nach beendeter Gasentwicklung fügt man bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise ca. 10 ml Methanol zu, um überschüssiges  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  zu zerstören. Man filtriert anschliessend bei  $-30^\circ\text{C}$  über eine kurze Schicht Kieselgel und arbeitet wie unter 7 auf. VIII fällt als hellgelbes Pulver an. Ausb. 1.07 g (86%, bez. auf III), Zers. über  $-5^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 29.23; H, 1.49; Br, 12.70; O, 10.50; W, 29.30; Ru, 16.60. Molmasse, 620 (massenspektroskopisch bez. auf  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{102}\text{Ru}$ ,  $^{184}\text{W}$ ).  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrO}_4\text{WRu}$  (618.70) ber.: C, 29.12; H, 1.47; Br, 12.92; O, 10.34; W, 29.72; Ru, 16.44%.

9. *trans-Bromotetracarbonyl(dimethylferrocenylcarbin)wolfram (IX)*. 1.19 g (2 mmol) VI werden in 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  tropft man  $\text{BBr}_3$  äquimolar zu, taut auf  $-30^\circ\text{C}$  auf und rührt 6 h bei dieser Temperatur. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand zur Entfernung von  $\text{BBr}_3$  mehrmals mit Pentan gewaschen und wie 7 gereinigt. IX fällt als himbeerfarbenes Kristallpulver an. Ausb. 0.87 g (72%, bez. auf VI), Schmp.  $50^\circ\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 33.84; H, 2.25; O, 10.80; W, 30.30. Molmasse, 602 (massenspektroskopisch bez. auf  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{184}\text{W}$ ).  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrO}_4\text{WFe}$  (600.70) ber.: C, 33.96; H, 2.17; O, 10.66; W, 30.61%.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen für wertvolle Unterstützung, sowie den Herren Dr. F.R. Kreissl, Dr. W. Uedelhoven und K. Eberl für die Aufnahme und Unterstützung bei der Auswertung von  $^{13}\text{C}$ -NMR und Massenspektren.

## Literatur

- 1 N.Q. Dao, E.O. Fischer und Ch. Kappenstein, *Nouveau Journal de Chimie*, eingereicht.
- 2 E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651.
- 3 E.O. Fischer, *Adv. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 1.
- 4 C.P. Casey, in H. Alper (Hrsg.), *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. I, Academic Press, New York, 1976, p. 190.
- 5 G.A. Moser, E.O. Fischer und M.D. Rausch, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 379.
- 6 E.O. Fischer, M. Schluge, J.O. Besenhard, P. Friedrich, G. Huttner und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3530.
- 7 J.A. Connor und J.P. Lloyd, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1470.
- 8 A.N. Nesmeyanov, A.A. Lubovich und S.P. Gubin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, 8 (1972) 1823.
- 9 S.I. Goldberg, L.H. Keith und T.S. Prokopov, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 850.
- 10 R.A. Benkeser, A.E. Trevillyan und J. Hooz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4971.

- 11 G.G. Eberhardt und W.A. Butte, *J. Org. Chem.*, **29** (1964) 2928.
- 12 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **12** (1973) 564.
- 13 M.D. Rausch und A. Siegel, *J. Organometal. Chem.*, **17** (1969) 117.
- 14 D.E. Bublitz, *J. Organometal. Chem.*, **16** (1969) 149.
- 15 C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, **81** (1969) 780.
- 16 G.M. Bodner, S.B. Kahl, B.N. Storhoff, J.E. Wuller und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 1071.
- 17 H.J. Kalder, Dissertation Technische Universität München, 1976.
- 18 T.L. Lindner, Dissertation Technische Universität München, 1976.
- 19 W. Uedelhoven, Dissertation Technische Universität München, 1979.
- 20 E.O. Fischer and H. Grubert, *Chem. Ber.*, **92** (1959) 2302.
- 21 G. Wilkinson und F.A. Cotton, *Chem. Ind. London*, (1954)307.
- 22 M.Y. Darensbourg und D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 32.
- 23 A. Frank, Dissertation Technische Universität München, 1978.
- 24 S.P. Arnesen und H.M. Seip, *Acta Chem. Scand.*, **20** (1966) 2711.
- 25 G. Huttner und B. Krieg, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 67.
- 26 G.L. Hardgrove und D.H. Templeton, *Acta Cryst.*, **12** (1959) 28.
- 27 S. Fiekarski und R.N. Adams, in A. Weissberger und B.W. Rossiter (Hrsg.) *Techniques of Chemistry, Vol. I, Physical Methods of Chemistry, Part IIa Electrochemical Methods*, Wiley-Interscience, New York, 1971 p. 538.
- 28 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2127.
- 29 J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, J. Daran, Y. Jeannin und L. Martin, *J. Organometal. Chem.*, **155** (1978) C1.