

TRIFERROCENYL-KOMPLEXE VON WOLFRAM(VI): MOLEKÜLSTRUKTUR IM FESTKÖRPER UND DYNAMISCHES VERHALTEN IN LÖSUNG VON TRIFERROCENYL-FERROCENOXY-OXO-WOLFRAM, $WO(OFc)Fc_3$

MAX HERBERHOLD*, HEIDEMARIE KNIESEL, LUDWIG HAUMAIER,

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

und ULF THEWALT

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

(Eingegangen den 29. August 1985)

Summary

Triferrocenyltungsten complexes of the type $WO(X)Fc_3$ ($X = Cl$, (1), OMe (2), OFc (3) and O^nBu (4)) were obtained by treating $WOCl_4$ with ferrocenyllithium, $FcLi$, in tetrahydrofuran solution*. Reaction of $WOCl_4$ with a threefold excess of $FcLi$ gives 1, which may be converted into 2 using $KOCH_3$. Reaction of $WOCl_4$ with a sixfold excess of $FcLi$ gives a mixture containing 3 and 4 in addition to ferrocene and biferrocene. According to the X-ray crystallographic analysis, $WO(OFc)Fc_3$ (3) has a trigonal-bipyramidal structure with three ferrocenyl ligands occupying the equatorial positions and an axial ferrocenoxy group coordinated *trans* to the oxo ligand. The three $W-C(\text{ferrocenyl})$ (average 2.092 Å) and the $O-C(\text{ferrocenyl})$ (1.33(1) Å) bond distances are remarkably short. The axial tungsten–oxygen distances correspond to a $W=O$ double and a $W-O$ single bond (1.705(5) and 1.945(5) Å), respectively. The 1H and ^{13}C NMR spectra of $WO(OFc)Fc_3$ (3) are temperature-dependent. This is ascribed to a hindered rotation of the ferrocenyl ligands around the $W-C(\text{ferrocenyl})$ bonds; the free activation enthalpy $\Delta G^\ddagger(T_c)$ of this intramolecular dynamic process is $62.5 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von $WOCl_4$ mit Ferrocenyl-lithium, $FcLi$, in Tetrahydrofuran-Lösung wurden Triferrocenylwolfram-Komplexe des Typs $WO(X)Fc_3$ ($X = Cl$

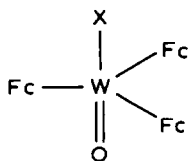
* $Cp = \eta^5\text{-cyclopentadienyl}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $Fc = \text{ferrocenyl}$, $CpFeC_5H_4$; $Me = \text{methyl}$, CH_3 ; $nBu = n\text{-butyl}$, nC_4H_9 ; $Np = \text{neopentyl}$, $CH_2C(CH_3)_3$.

(1), OMe (2), OFc (3) und OⁿBu (4) erhalten *. Die Reaktion von WOCl₄ mit einem dreifachen Überschuss an FcLi ergibt **1**, das sich mit KOCH₃ in **2** umwandeln lässt. Die Reaktion von WOCl₄ mit einem sechsfachen Überschuss an FcLi ergibt ein Gemisch, das neben Ferrocen und Biferrocen auch **3** und **4** enthält. Nach der Röntgenstrukturanalyse hat WO(OFc)Fc₃ (**3**) die Struktur einer trigonalen Bipyramide mit drei Ferrocenyl-Liganden in den equatorialen Positionen und einer axialen Ferrocenoxy-Gruppe *trans* zum Oxo-Liganden. Die drei W–C(ferrocenyl)-Bindungsabstände (2.092 Å im Durchschnitt) und der O–C(ferrocenyl)-Abstand (1.33(1) Å) sind bemerkenswert kurz. Die axialen Wolfram–Sauerstoff-Abstände entsprechen einer W=O-Doppel- und einer W–O-Einfachbindung (1.705(5) bzw. 1.945(5) Å). Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von WO(OFc)Fc₃ (**3**) sind temperaturabhängig. Dies wird einer gehinderten Rotation der Ferrocenyl-Liganden um die W–C(ferrocenyl)-Bindungen zugeschrieben; die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^{*}(T_c) des intramolekularen dynamischen Prozesses wird zu 62.5 ± 0.5 kJ mol⁻¹ gefunden.

Einleitung

Bisher sind nur ganz wenige Übergangsmetallkomplexe bekannt, die mehrere Ferrocenyl-Liganden an einem Zentralmetall enthalten. Neben den homoleptischen Tetraferrocenylen MFc₄ (M = Ti, Zr, Hf) [1] wurden einige Diferrocenyl-Komplexe wie (NEt₂)₂TiFc₂ [2], Cp₂MFc₂ (M = Ti, Zr, Hf) [3] und Cp₂NbFc₂ [4] beschrieben; für Cp₂TiFc₂ liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor [5]. Alle diese Verbindungen enthalten das Metall in der Oxidationsstufe +IV.

Wir haben nun beobachtet, dass bei der Umsetzung von Wolfram-oxidtetrachlorid, WOCl₄, mit Ferrocenyl-lithium, FcLi, Triferrocenyl-wolfram(VI)-Komplexe des Typs WO(X)Fc₃ (**1–4**) erhalten werden können. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Wolfram-Komplexen CpW(CO)₃Fc [6,7], CpW(NO)₂Fc [8] und CpWO₂Fc [8], die nur jeweils *einen* Ferrocenyl-Liganden enthalten, sind in **1–4** *drei* Ferrocenyl-Reste direkt an das Zentralmetall Wolfram gebunden.



- (1 X = Cl ;
 2 X = OMe ;
 3 X = OFc ;
 4 X = OⁿBu)

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen von WOCl₄ mit Ferrocenyl-lithium

Im Festkörper liegt WOCl₄ als O-verbrücktes Kettenpolymeres vor [9], das sich

im koordinierenden Solvens Tetrahydrofuran (THF) löst. Für die gelöste Spezies kann – in Analogie zu anderen 1:1 Addukten mit Lewis-Basen [10] – die Zusammensetzung $WOCl_4(THF)$ angenommen werden.

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



Es gelang nicht, einen vierten Ferrocenyl-Liganden in den Wolfram(VI)-Komplex einzuführen. Bei der Reaktion von $WOCl_4$ mit überschüssigem $FcLi$ (1/6) in THF-Lösung entstand ein Gemisch, in dem (neben Ferrocen und Biferrocen) der Ferrocenoxy-Komplex **3** und der n-Butoxy-Komplex **4** vorlagen. Der n-Butoxy-Rest stammt entweder aus Resten von nBuLi oder aus dem Solvens THF; der Anteil von **4** lässt sich etwas zurückdrängen, wenn wenig THF verwendet wird. In Toluol als Lösungsmittel bleibt die Reaktion auch in Gegenwart von überschüssigem $FcLi$ auf der Stufe von $WO(Cl)Fc_3$ (**1**) stehen.

Die Bruttozusammensetzung von **1–4** ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stehen in Einklang mit dem Diamagnetismus der Komplexe und bestätigen die Zusammensetzung; sie sind temperaturabhängig. Von besonderem Interesse ist der Ferrocenoxy-Komplex $WO(OFc)Fc_3$ (**3**), der vier Ferrocenyl-Einheiten enthält; seine Molekülstruktur im Festkörper und seine Strukturдинамик in Lösung werden im folgenden beschrieben. Die vollständige Diskussion der Spektren (IR-, 1H - und ^{13}C -NMR- sowie Massenspektren) und die chemische Reaktivität der Komplexe des Typs $WO(X)Fc_3$ wird Gegenstand einer weiteren Publikation [11] sein.

*Molekülstruktur von $WO(OFc)Fc_3$ (**3**)*

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

Die drei Ferrocenyl-Liganden sind so orientiert, dass ihre fünzfähligen Symmetrieachsen in erster Näherung in der Equatorebene des Wolfram-Koordinationspolyeders liegen. Das Zentralmetall W ist geringfügig (um 0,08 Å) aus der C(10),C(20),C(30)-Ebene zum terminalen Oxoliganden hin verschoben; die Abstände der Eisenatome von dieser Ebene betragen bei Fe(1) –0,27, bei Fe(2) 0,10, bei Fe(3) 0,22 und bei Fe(4) –4,71 Å. Die drei W–C-Bindungen liegen nicht ganz in der Ebene des zugehörigen Cyclopentadienylringes: das Wolframatom weicht um –0,15, 0,14 und 0,33 Å von der jeweiligen Cyclopentadienyl-Ringebeine ab (Tabelle 2). Da alle drei Ferrocenyl-Liganden gleichsinnig angeordnet sind, muss jedes Einzelmolekül von **3** chiral sein.

Als Hauptachse des Komplexes kann die Bindung von Wolfram zum terminalen

(Fortsetzung s. S. 360)

TABELLE 1
 MOLEKÜLSTRUKTUR VON $W(O_4)_2Fe_3$ (3): ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°)

W-O(1)	1.705(5)								
W-O(4)	1.945(5)								
W-C(10)	2.106(7)	W-C(20)	2.084(6)	W-C(30)	2.085(7)	O(4)-C(40)	1.33(1)		
C(10)-C(11)	1.45(1)	C(20)-C(21)	1.47(1)	C(30)-C(31)	1.47(1)	C(40)-C(41)	1.45(1)		
C(11)-C(12)	1.47(1)	C(21)-C(22)	1.43(1)	C(31)-C(32)	1.43(1)	C(41)-C(42)	1.46(1)		
C(12)-C(13)	1.42(1)	C(22)-C(23)	1.42(1)	C(32)-C(33)	1.41(1)	C(42)-C(43)	1.43(1)		
C(13)-C(14)	1.44(1)	C(23)-C(24)	1.41(1)	C(33)-C(34)	1.44(1)	C(43)-C(44)	1.43(1)		
C(14)-C(10)	1.43(1)	C(24)-C(20)	1.45(1)	C(34)-C(30)	1.46(1)	C(44)-C(40)	1.43(1)		
C(15)-C(16)	1.45(3)	C(25)-C(26)	1.47(2)	C(35)-C(36)	1.43(2)	C(45)-C(46)	1.44(2)		
C(16)-C(17)	1.33(3)	C(26)-C(27)	1.44(2)	C(36)-C(37)	1.42(1)	C(46)-C(47)	1.41(2)		
C(17)-C(18)	1.29(2)	C(27)-C(28)	1.38(2)	C(37)-C(38)	1.41(1)	C(47)-C(48)	1.45(2)		
C(18)-C(19)	1.34(2)	C(28)-C(29)	1.44(2)	C(38)-C(39)	1.41(1)	C(48)-C(49)	1.49(2)		
C(19)-C(15)	1.40(3)	C(29)-C(25)	1.41(2)	C(39)-C(35)	1.42(1)	C(49)-C(45)	1.45(2)		
Fe(1)-Z(10)	1.65	Fe(2)-Z(20)	1.64	Fe(3)-Z(30)	1.64	Fe(4)-Z(40)	1.65		
Fe(1)-Z(15)	1.68	Fe(2)-Z(25)	1.66	Fe(3)-Z(35)	1.67	Fe(4)-Z(45)	1.65		
O(1)-W-O(4)	176.4(2)								
O(1)-W-C(10)	91.4(3)								
O(1)-W-C(20)	93.8(2)								
O(1)-W-C(30)	91.7(3)								
O(4)-W-C(10)	85.8(2)								
O(4)-W-C(20)	89.6(2)								
O(4)-W-C(30)	87.8(2)								
C(10)-W-C(20)	118.7(3)								
C(10)-W-C(30)	121.7(3)								
C(20)-W-C(30)	119.1(3)								
C(14)-C(10)-C(11)	108.6(6)	C(24)-C(20)-C(21)	106.6(6)	C(34)-C(30)-C(31)	105.9(6)	W-O(4)-C(40)	171.1(4)		
C(10)-C(11)-C(12)	105.9(6)	C(20)-C(21)-C(22)	106.7(6)	C(30)-C(31)-C(32)	108.2(7)	C(44)-C(40)-C(41)	109.3(6)		
C(11)-C(12)-C(13)	109.0(6)	C(21)-C(22)-C(23)	109.3(7)	C(31)-C(32)-C(33)	109.2(8)	C(40)-C(41)-C(42)	105.5(6)		
C(12)-C(13)-C(14)	107.8(6)	C(22)-C(23)-C(24)	108.3(7)	C(32)-C(33)-C(34)	108.4(8)	C(41)-C(42)-C(43)	109.0(7)		
C(13)-C(14)-C(10)	108.8(6)	C(23)-C(24)-C(20)	109.0(7)	C(33)-C(34)-C(30)	108.3(7)	C(42)-C(43)-C(44)	108.1(7)		
						C(43)-C(44)-C(40)	108.1(6)		

TABELLE 2
MOLEKÜLSTRUKTUR VON $W(O)_2Fe_3$ (3): ABSTÄNDE VON UND WINKEL ZWISCHEN EBENEN ^a

Nr.	Abweichungen von der Ebene in Å													
I	C(10)*	C(20)*	C(30)*	W	0.08	Fe(1)	-0.27	Fe(2)	0.10	Fe(3)	0.22			
II	C(10)*	C(11)*	C(12)*	-	-	C(13)*	-0.01	Fe(1)	-1.65	W	-0.15			
III	C(15)*	C(16)*	C(17)*	-0.01	-	C(18)*	-	Fe(1)	1.68					
IV	C(20)*	C(21)*	C(22)*	0.01	-0.02	C(23)*	0.01	Fe(2)	1.64	W	0.14			
V	C(25)*	C(26)*	C(27)*	0.03	-0.02	C(28)*	-	Fe(2)	-1.66					
VI	C(30)*	C(31)*	C(32)*	-	-	C(33)*	0.01	Fe(3)	1.64	W	0.33			
VII	C(35)*	C(36)*	C(37)*	-0.01	0.01	C(38)*	-0.01	Fe(3)	-1.67					
VIII	C(40)*	C(41)*	C(42)*	-	0.01	C(43)*	-0.01	Fe(4)	-1.65	W	0.30	0	0.01	
IX	C(45)*	C(46)*	C(47)*	0.02	-0.02	C(48)*	0.01	Fe(4)	1.65					
Winkel (°) zwischen den Ebenen														
I/II	80.8	II/III	3.8											
I/IV	85.2	IV/V	4.2											
I/VI	81.4	VI/VII	5.5											
I/VIII	79.2	VIII/IX	1.0											

^a Ein * bedeutet, dass das betreffende Atom bei der Aufstellung der Ebenen- oder Beste-Ebenen-Gleichung berücksichtigt wurde. Für Abstände < 0.01 Å wird - geschrieben.

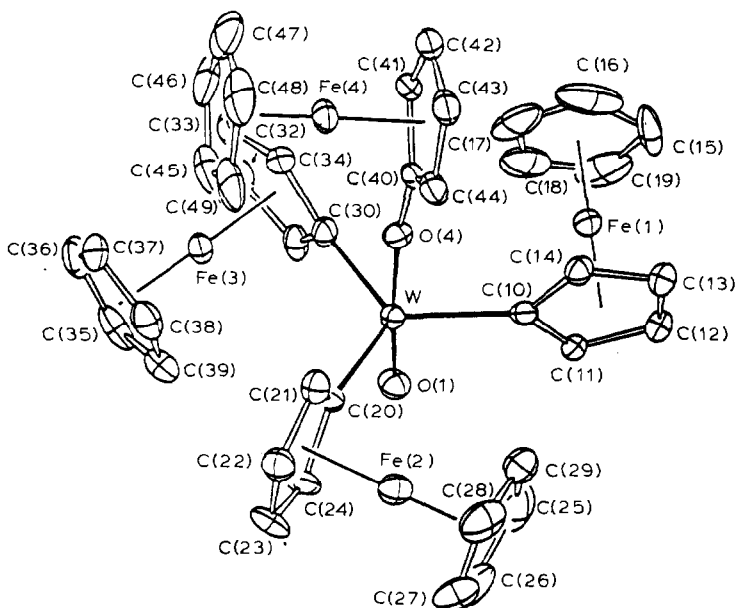


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{WO}(\text{OFe})\text{Fc}_3$ (**3**).

Oxoliganden O(1) definiert werden. Die Atome O(4) und C(40) des Ferrocenoxyl-Restes liegen nahe an dieser Achse. Der grosse Winkel an O(4) ($\text{W}-\text{O}(4)-\text{C}(40)$ $171.1(4)^\circ$) bewirkt, dass das Zentralmetall W nur um 0.30 \AA von der Ebene des Cyclopentadienylringes abweicht, der an O(4) gebunden ist.

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

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

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

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

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

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

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

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

^a 250 MHz, in CDCl_3 ; vgl. Fig. 2. ^b Proton-entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren, 22.5 MHz, in CDCl_3 .
^c Vgl. Fig. 3. ^d $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ 144 Hz.

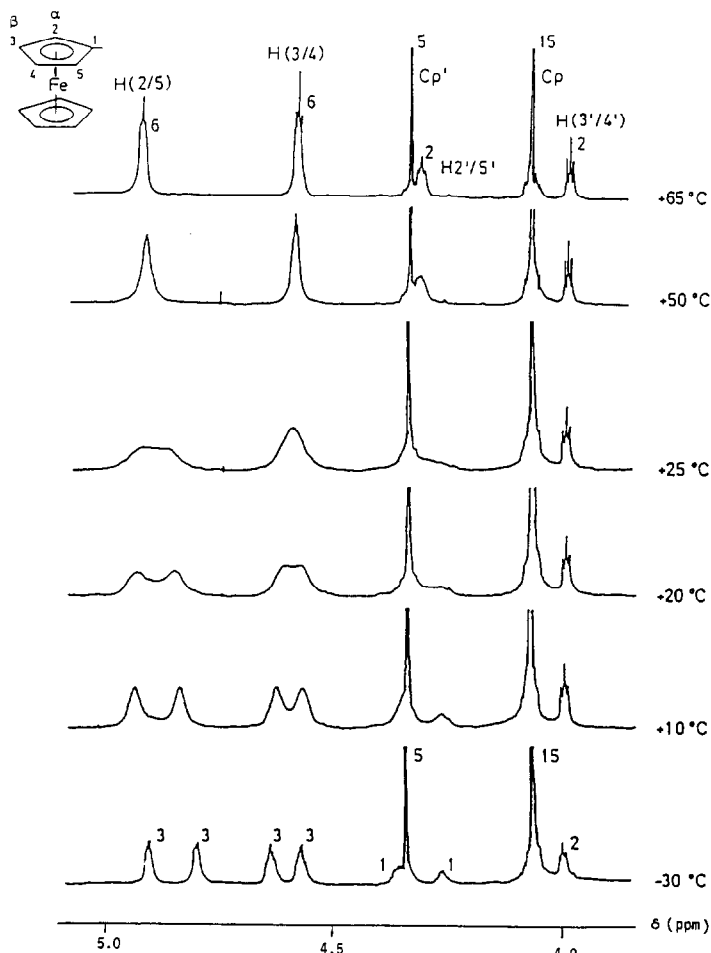


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (**3**) (in CDCl_3).

sich versuchsweise mit einer gehinderten Rotation der Ferrocenyl-Reste deuten. Nach der Röntgenstrukturanalyse sind die W–C-Abstände in der Equatorialebene von **3** so kurz, dass Mehrfachbindungsanteile vorliegen dürften. Es kann daher angenommen werden, dass mit steigender Temperatur eine Rotationsbewegung der Fc-Liganden um die W–C-Bindungen einsetzt, aufgrund derer die bei tiefen Temperaturen (im eingefrorenen Zustand) unterschiedlichen Protonen in α -Position (H(2),H(5)) und in β -Position (H(3),H(4)) jeweils equivalent werden. Die vorgeschlagene Rotation der drei Ferrocenyl-Liganden muss synchron verlaufen, da sich die drei Ferrocenyl-Reste in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht unterscheiden. Bei dem sterischen Gedränge um das Zentralmetall Wolfram (Fig. 1) ist es verständlich, dass auch der Ferrocenyl-Rest des Ferrocenoxy-Liganden in die dynamischen Prozesse im Molekül einbezogen wird. Für die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger dieser Molekülbewegung bei der Koaleszenztemperatur T_c (20–25°C) ergeben sich (vgl. [25]) aus den 3 koaleszierenden Pseudotripletts die gut übereinstimmenden Werte $\Delta G^\ddagger(T_c)$ 62,8, 62,8 und 62,0 kJ mol^{-1} .

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

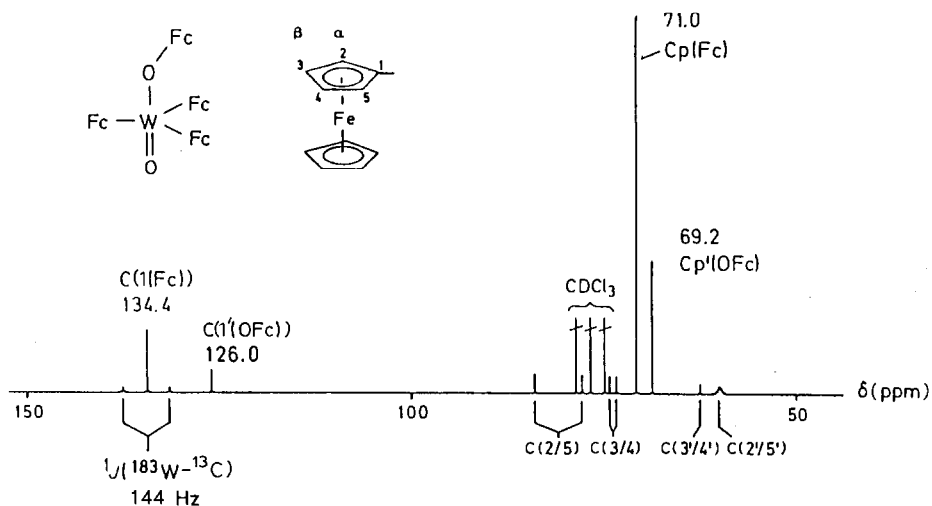


Fig. 3. ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{WO}(\text{OFc})\text{Fc}_3$ (3) (in CDCl_3 , 0°C).

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

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

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

IR-Spektren

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

TABELLE 4
IR-DATEN VON WOCl_4 UND DERIVATEN

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

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

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

Experimenteller Teil

Darstellung der Triferrocenyl-wolfram-Komplexe

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Spektroskopische Messungen

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

Dank

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

Literatur

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

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