

Journal of Organometallic Chemistry, 413 (1991) 355–377
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21545

Thiophendioxid-Komplexe des Cobalts *

Reinhard Albrecht und Erwin Weiss *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 12. November 1990)

Abstract

Thiophene-1,1-dioxide (TDO) is thermally unstable and can be stabilized by coordination to metals in low oxidation states as hitherto shown in the case of some iron carbonyl compounds. We now present examples of cobalt complexes such as $\text{CoCp}(\eta^4\text{-TDO})$ (4) and their derivatives: $\text{CoCp}(\eta^4\text{-2,5-diphenylthiophenedioxide})$ (5), $\text{CoCp}(\eta^4\text{-3,4-diphenylthiophenedioxide})$ (6), $\text{CoCp}(\eta^4\text{-tetraphenylthiophenedioxide})$ (7), $\text{CoCp}(\eta^4\text{-2,5-di-t-butylthiophenedioxide})$ (8) and $\text{CoCp}(\eta^4\text{-2,4-di-t-butylthiophenedioxide})$ (9). Also complexes with the η^3 -ligand 2-hydrothiophenedioxide (TDO-H), containing a cyclic allyl system have been obtained: $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{TDO-H})$ (11). One or two CO groups may be substituted by a variety of organophosphanes and phosphites including the chelating diphosphanes DPPM and DPPE. All compounds have been characterized by ^1H and ^{13}C NMR methods. In addition the crystal structures of 4, 7 and $\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-DPPE})(\text{TDO-H})$ (11i) have been determined.

Zusammenfassung

Das thermisch instabile Thiophendioxid (TDO) läßt sich durch Koordination an Metalle in niedrigen Oxidationsstufen stabilisieren, wie bisher am Beispiel einiger Eisencarbonyl-Verbindungen gezeigt wurde. Wir berichten nun über Cobalt-Komplexe wie $\text{CoCp}(\eta^4\text{-TDO})$ (4) und dessen Derivative: $\text{CoCp}(\eta^4\text{-2,5-diphenylthiophendioxid})$ (5), $\text{CoCp}(\eta^4\text{-3,4-diphenylthiophendioxid})$ (6), $\text{CoCp}(\eta^4\text{-tetraphenylthiophendioxid})$ (7), $\text{CoCp}(\eta^4\text{-2,5-di-t-butylthiophendioxid})$ (8) und $\text{CoCp}(\eta^4\text{-2,4-di-t-butylthiophendioxid})$ (9). Auch Komplexe mit dem η^3 -Liganden 2-Hydrothiophendioxid (TDO-H), der ein cyclisches Allyl-System enthält, wurden erhalten: $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{TDO-H})$ (11). Hier können eine oder zwei CO-Gruppen durch eine Vielzahl von Organophosphanen und -phosphiten einschließlich der chelatbildenden Diphosphane DPPM und DPPE substituiert werden. Alle Verbindungen wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Methoden charakterisiert. Ferner wurden die Kristallstrukturen von 4, 7 und $\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-DPPE})(\text{TDO-H})$ (11i) bestimmt.

Einführung

Thiophendioxide sind als cyclische Diene zur Bildung von Komplexen mit niedervalenten Übergangsmetallen befähigt und fungieren dabei als 4-Elektronen-Donatoren. Die bekanntesten Beispiele sind Eisencarbonyl-Verbindungen des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-thiophendioxid})$, die zuerst mit substituierten Thiophendioxiden [1],

* Herrn Prof. Peter Pauson gewidmet.

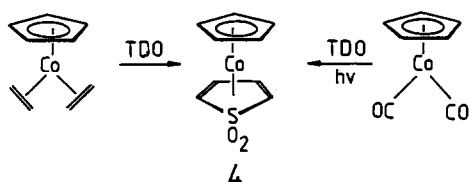
später auch mit dem unsubstituierten Thiophendioxid (TDO, 1) [2] synthetisiert wurden. Über ausführliche Untersuchungen an $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-TDO})$ (2) und dessen Derivaten berichteten wir unlängst [3].

TDO ist ein besonders reaktionsfähiges Dien. Bei Raumtemperatur ist es nur in Lösung kurzzeitig haltbar und dimerisiert bzw. polymerisiert innerhalb weniger Stunden [4]. Aus einem primär gebildeten Diels–Alder-Dimer entsteht durch SO_2 -Abspaltung das isolierbare 3*a*,7*a*-Dihydrobenzo[*b*]thiophen-1,1-dioxid (3), dessen Festkörperstruktur wir kürzlich mitteilten [3].

1 kann aber ähnlich wie Cyclobutadien oder Cyclopentadienon durch Komplexierung stabilisiert werden. Wir berichten hier über erste TDO-Komplexe des Cobalts. Nach allgemeiner komplexchemischer Erfahrung sollte hierfür ein mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ isoelektronisches Fragment, beispielsweise die Gruppe $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, besonders geeignet sein.

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-thiophendioxid})\text{cobalt}$ (4)

Die gewünschte Verbindung $\text{CoCp}(\eta^4\text{-TDO})$ (4) wurde durch Umsetzung frisch dargestellter Lösungen von 1 sowohl mit $\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [5] als auch mit $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ [6] erhalten.



Nach der ersten Methode entsteht 4 unter Verwendung des besonders reaktionsfähigen, aber auch sehr empfindlichen $\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in nur geringer Ausbeute (8–10%). Die gleichzeitige Bildung von 3*a*,7*a*-Dihydrobenzo[*b*]thiophen-1,1-dioxid (2), wurde bereits bei den Synthesen von TDO–Eisen-Komplexen be-

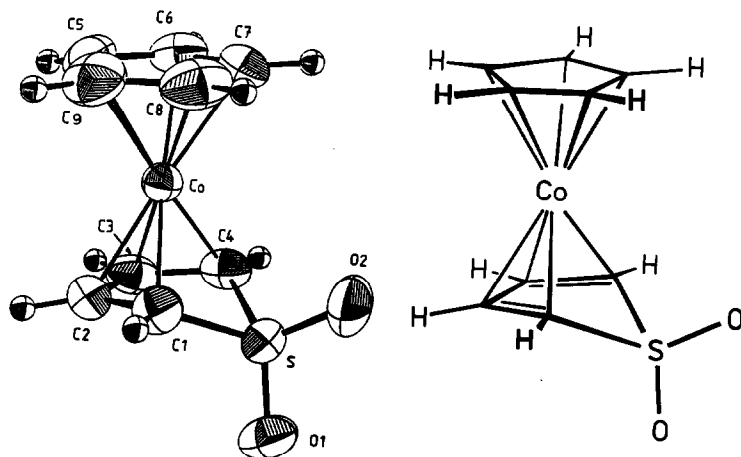
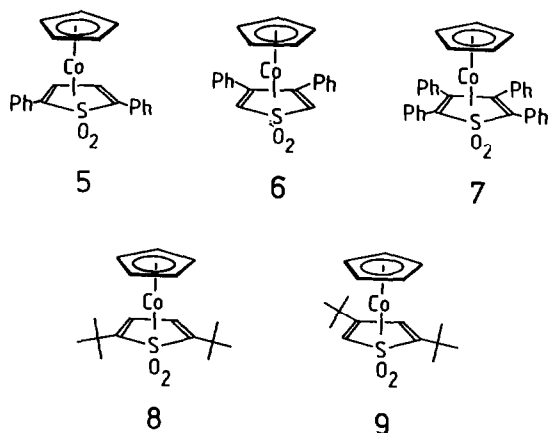


Fig. 1. ORTEP- und Strichzeichnung von $\text{CoCp}(\eta^4\text{-TDO})$ (4). Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar (Temperaturfaktoren der H-Atome $B = 1.0$).



obachtet [3]. Bei der zweiten Darstellungsweise mit dem weniger reaktiven Ausgangsprodukt $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ ist eine UV-Bestrahlung des Ansatzes notwendig; auch hier betragen die Ausbeuten nur ca. 9%.

Die Struktur von 4 wurde röntgenographisch gesichert (Fig. 1); Einzelheiten hierzu sowie IR- und NMR-spektroskopische Daten werden weiter unten mitgeteilt.

CpCo-Komplexe mit substituierten Thiophendioxiden

Zu Beginn dieser Arbeit waren nur wenige Verbindungen des Typs $\text{CoCp}(\text{thiophendioxid})$ bekannt [7], weshalb die Darstellung einiger weiterer Derivate angestrebt wurde. Die hierzu erforderlichen substituierten Thiophendioxide wurden durch Oxidation [8] der entsprechenden Thiophene gewonnen. Obwohl substituierte Thiophendioxide thermisch erheblich stabiler als TDO sind, wurde für die Synthese der folgenden Verbindungen stets von $\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ausgegangen. Nachstehende Komplexe 5–9 wurden erhalten:

(Cyclopentadienyl)(2,5-diphenylthiophendioxid)cobalt, $\text{CoCp}(2,5\text{-DPTDO})$ (5) entsteht aus dem freien Liganden [8] und $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$; der rote Komplex kann von unumgesetztem 1 säulenchromatographisch abgetrennt werden (Ausbeute ca. 33%).

(Cyclopentadienyl)(3,4-diphenylthiophendioxid)cobalt, $\text{CoCp}(3,4\text{-DPTDO})$ (6) wird aus 3,4-Diphenylthiophendioxid [9] und $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ erhalten (Ausb. 63%). Es ist gelb, während die folgenden Komplexe orange bis rote Färbung aufweisen. Auch 7–9 können ohne Schwierigkeiten synthetisiert werden (säulenchromatographische Trennung):

(Cyclopentadienyl)(tetraphenylthiophendioxid)cobalt, $\text{CoCp}(\text{TPTDO})$ (7) (Ausb. 62%);

(Cyclopentadienyl)(2,5-di-t-butylthiophendioxid)cobalt, $\text{CoCp}(2,5\text{-DTBTDO})$ (8) (Ausb. 80%);

(Cyclopentadienyl)(2,4-di-t-butylthiophendioxid)cobalt, $\text{CoCp}(2,4\text{-DTBTDO})$ (9) (Ausb. 70%).

Da die IR-Spektren dieser Verbindungen wenig aussagekräftig sind, erfolgte ihre Charakterisierung ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch. Von 7 wurde außerdem eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Fig. 2).

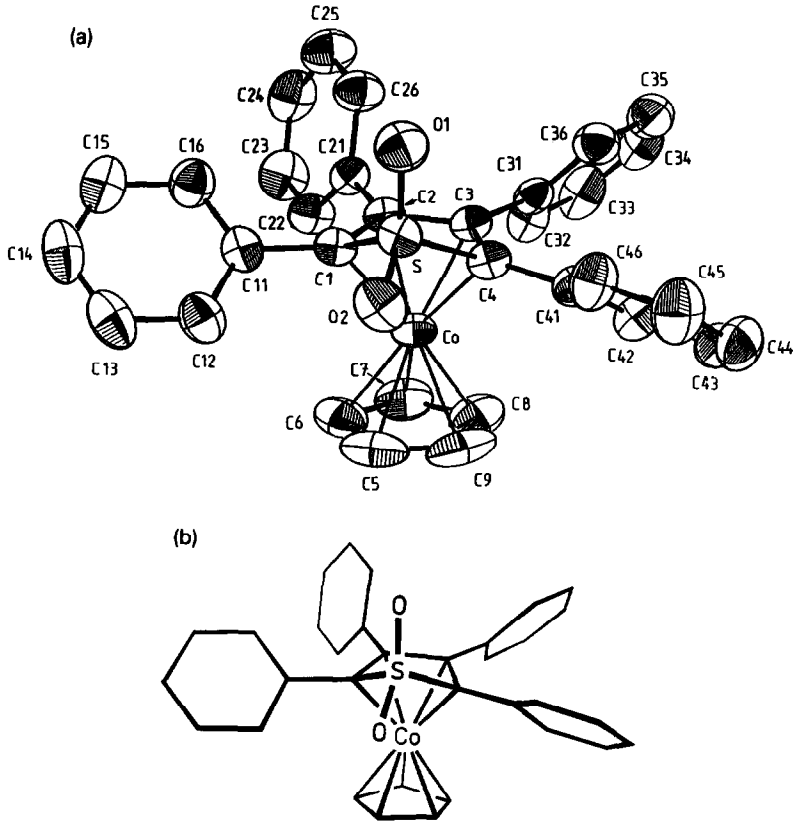


Fig. 2. ORTEP- und Strichzeichnung von (Cyclopentadienyl)(tetraphenylthiophendioxid)cobalt, $\text{CoCp}(\text{TPDTO})$ (7). Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

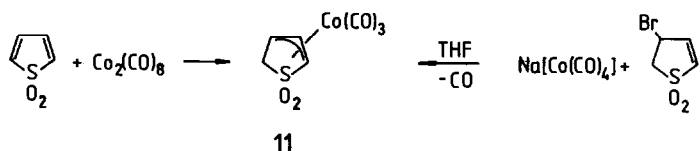
*Versuchte Komplexierung von Tetra-*t*-butylthiophendioxid (10).* Das sterisch sehr anspruchsvolle Tetra-*t*-butylthiophendioxid konnte mit $\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ nicht mehr zur Reaktion gebracht werden.

Zur Veranschaulichung des sterischen Anspruchs wurden von diesem potentiellen Liganden und auch vom zugrundeliegenden Thiophen $\text{Bu}_4\text{C}_4\text{S}$ Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, deren Ergebnisse an anderer Stelle publiziert werden sollen [9]. Demnach ist hier eine Koordination des Thiophendioxids aus sterischen Gründen nicht mehr möglich. In 10 sind die *t*-Butylgruppen nicht mehr koplanar mit dem Dien-Ring sondern abwechselnd zur einen bzw. zur anderen Ringseite herausgehoben. Bei nur zweifacher *t*-Butyl-Substitution, dazu noch in nicht unmittelbaren benachbarten Positionen, wie in den Komplexen 8 oder 9, können sich dagegen die Substituenten noch in einer Richtung aus der Dien-Ebene herausheben und dadurch die Koordination an der anderen Ringseite ermöglichen.

Die Umsetzung von Thiophendioxid mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Darstellung eines Komplexes mit hydriertem Thiophendioxid $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{TDO-H})$ (11)

Bekanntlich reagieren einige Fünfring-Heterocyclusen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu Komplexen des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dien})$ und/oder $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{dien})_2$. In der Absicht, ent-

sprechende TDO-Komplexe darzustellen, wurde TDO mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ umgesetzt. Die Reaktion verlief unter spontaner Gasentwicklung. Bei der chromatographischen Aufarbeitung (Abtrennung von **3**) wurde jedoch als einziges metallorganisches Produkt $\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-TDO-H})$ (**11**) erhalten.



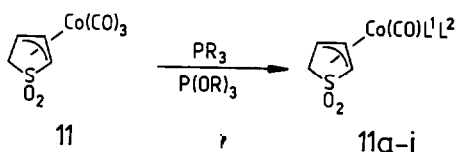
11 erwies sich als Tricarbonylcobalt-Komplex eines allylartig gebundenen Hydrothiophendioxids (im folgenden mit TDO-H abgekürzt). H-Übertragungsreaktionen werden bei metallorganischen Reaktionen häufiger beobachtet; der Wasserstoff kann aus dem Lösungsmittel oder aus organischen Liganden, z. B. Cyclopentadien stammen. Im vorliegenden Fall wäre auch an eine Herkunft von noch in der Lösung vorhandenem Triethylamin zu denken. Es wurden keine Versuche zur Aufklärung dieser Reaktion unternommen.

Wegen der Ähnlichkeit von Thiophendioxiden und Cyclopentadienonen als Liganden ist **11** der bekannten Verbindung $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\eta^3\text{-2-hydrocyclopentadienon})$ [10] analog. Die Struktur von **11** wurde spektroskopisch ermittelt.

Eine allgemeine Darstellungsweise für $\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-allyl})$ -Komplexe besteht in der Umsetzung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit Allylhalogeniden. Dementsprechend ließ sich **11** aus 4-Brom-2-sulfolen [11*] und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ erhalten. Diese Synthese verläuft ohne Nebenprodukte und ist daher vorteilhafter.

CO-Substitution in $\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-TDO-H})$ (**11**) durch Phosphane und Phosphite

Der Tricarbonylkomplex **11** reagiert mit tertiären Phosphanen und Phosphiten unter CO-Substitution, wie anhand mehrerer Beispiele untersucht wurde. Folgende Produkte wurden erhalten und spektroskopisch charakterisiert:



11a: $\text{L}^1 = \text{CO}, \text{L}^2 = \text{PPh}_3$

11f: $\text{L}^1 = \text{CO}, \text{L}^2 = \text{DPPM}$

11b: $\text{L}^1 = \text{CO}, \text{L}^2 = \text{PBu}_3$

11g: $\text{L}^1\text{L}^2 = \text{DPPM}$

11c: $\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{P}(\text{OPh})_3$

11h: $\text{L}^1 = \text{CO}, \text{L}^2 = \text{DPPE}$

11d: $\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{P}(\text{OMe})_3$

11i: $\text{L}^1\text{L}^2 = \text{DPPE}$

11e: $\text{L}^1 = \text{L}^2 = \text{PMe}_3$

Umsetzung von 11 mit Monophosphanen und -phosphiten. Die Umsetzung von **11** mit Triphenyl- und Tributylphosphan in heißem Toluol führt zu den Monosub-

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

stitutionsprodukten $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{TDO-H})$ (**11a**) (70%) bzw. $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)(\text{TDO-H})$ (**11b**) (83%). Mit den tertiären Phosphiten $\text{P}(\text{OPh})_3$ und $\text{P}(\text{OMe})_3$ wurden die Disstitutionsprodukte $\text{Co}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2(\text{TDO-H})$ (**11c**) (94%) und $\text{Co}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{TDO-H})$ (**11d**) (58%) erhalten. Auch PMe_3 in heißem Toluol reagierte unter Ersatz zweier Carbonylgruppen zum Disstitutionsprodukt $\text{Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{TDO-H})$ (**11e**) (83%).

Umsetzung von 11 mit den Diphosphanen DPPM und DPPE. Bis(diphenylphosphino)methan (DPPM) und Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE) besetzen unter Chelatbildung häufig zwei Koordinationsstellen eines Metalls. Daneben gibt es aber auch Beispiele für einzähnige sowie für verbrückende Koordination [12].

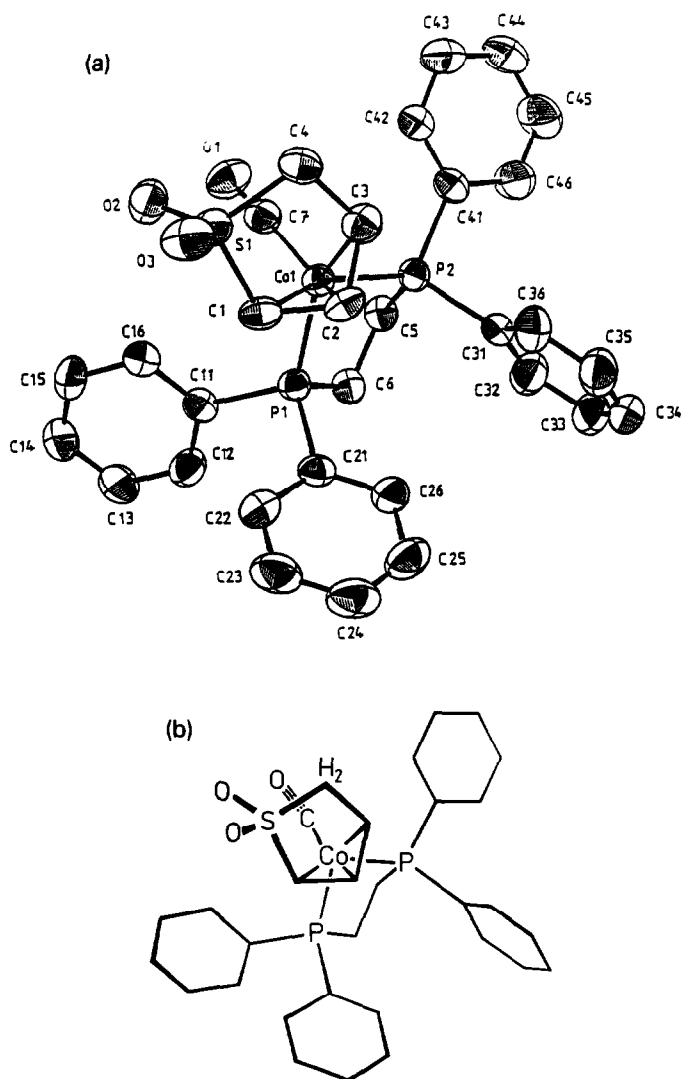


Fig. 3. ORTEP- und Strichzeichnung von $\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-DPPE})(\text{TDO-H})$ **11i**. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

11 reagierte mit DPPE in heißem Toluol zu zwei säulenchromatographisch trennbaren Produkten $\text{Co}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-DPPE})(\text{TDO-H})$ (**11h**) (21%) und $\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-DPPE})(\text{TDO-H})$ (**11i**) (38%) [13*]. Mit DPPM entstand zunächst das Monosubstitutionsprodukt $\text{Co}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-DPPM})(\text{TDO-H})$ (**11f**) (49%), aus dem durch Erhitzen auf 100 °C die zweifach substituierte Chelat-Verbindung $\text{Co}(\text{CO})(\eta^2\text{-DPPM})(\text{TDO-H})$ (**11g**) entstand (71%). Alle vier Verbindungen sind gelbe Feststoffe; sie wurden spektroskopisch charakterisiert.

Generell bewirkt der Ersatz von CO durch Phosphane und Phosphite eine langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen. Analoge Beobachtungen wurden bei der Untersuchung der Substitutionsprodukte des Eisenkomplexes **2** [3] gemacht.

Zur endgültigen Strukturabsicherung erfolgte eine Röntgenstrukturanalyse am Beispiel des DPPE-Derivates **11i** (Fig. 3).

IR- und NMR-Spektren

Die folgenden Tabellen fassen die spektroskopischen Ergebnisse zusammen; eine Diskussion schließt sich an.

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-thiophendioxid})\text{cobalt}$ (**4**). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegt die Struktur von **4**. Die Cp-Protonen erscheinen bei 5.16 ppm als Singulett. Für die H-Atome des TDO-Liganden ergibt sich dasselbe Aufspaltungsschema wie beim analogen Eisenkomplex **2** [3], nämlich Multipletts (5.26 und 4.33 ppm), aus deren Aufspaltung nur der Wert für $J + J'$ (4.75 Hz) bestimmt werden kann.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erkennt man bei 82.2 ppm die Cp-Resonanzen. Die C-Atome des koordinierten TDO erscheinen bei 70.4 und 57.9 ppm, wobei das Signal bei tieferem Feld zu den C-Atomen in 3,4-Stellung (C_β) gehört. Damit ist sowohl für die ^1H - als auch für die ^{13}C -NMR-Werte ein direkter Vergleich mit $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-TDO})$ (**2**) [3] möglich.

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(2,5\text{-diphenylthiophendioxid})\text{cobalt}$, $\text{CoCp}(2,5\text{-DPTDO})$ (**5**). Hier zeigen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Cp-Protonen als Singulett bei 4.74 ppm. Die H_β -Protonen (3,4-Stellung) des Thiophendioxids ergeben ein weiteres Singulett bei 5.69 ppm, das gegenüber dem freien Liganden (7.05 ppm) [8b] hochfeld-

Tabelle 1

$^1\text{H-NMR}$ -Daten von $\text{CoCp}(\text{thiophendioxid})$ -Komplexen

Verbindung		Chem. Verschiebung δ (ppm)
$\text{CoCp}(\text{TDO})$	(4)	5.32–5.16 (M, 2H) 4.36–4.30 (M, 2H) 5.16 (S, 5H, Cp)
$\text{CoCp}(2,5\text{-DPTDO})$	(5)	7.82–7.66 (M, Ph) 7.41–7.25 (M, Ph) 5.69 (S, 2H) 4.74 (S, 5H, Cp)
$\text{CoCp}(3,4\text{-DPTDO})$	(6)	7.41–7.22 (M, 10H, Ph) 5.12 (S, 5H, Cp) 4.66 (S, 2H)
$\text{CoCp}(\text{TPTDO})$	(7)	7.35–7.01 (M, 20H; Ph) 4.93 (S, 5H, Cp)
$\text{CoCp}(2,5\text{-DTBTDO})$	(8)	5.13 (S, 7H) 1.31 (S, 18H)
$\text{CoCp}(2,4\text{-DTBTDO})$	(9)	5.08 (S, 5H, Cp) 4.99 (D, 1H) 4.09 (D, 1H) (J 1.3 Hz) 1.31 (S, 9H, ^1Bu) 1.24 (S, 9H, ^1Bu)

Tabelle 2

 ^{13}C -NMR-Daten von $\text{CoCp}(\text{thiophendiooxid})$ -Komplexen

Verbindung		Chem. Verschiebung δ (ppm)
$\text{CoCp}(\text{TDO})$	(4)	82.2 (Cp) 70.4 (C3, C4) 57.9 (C2, C5)
$\text{CoCp}(2,5\text{-DPTDO})$	(5)	84.3 (Cp) 132.8, 129.1, 127.8, 126.6 (Ph) 74.5 (C2, C5) 68.2 (C3, C4)
$\text{CoCp}(3,4\text{-DPTDO})$	(6)	84.1 (Cp) 132.2, 130.1, 128.7, 128.3 (Ph) 89.2 (C3, C4) 60.8 (C2, C5)
$\text{CoCp}(\text{TPTDO})$	(7)	86.2 (Cp) 132.1–127.5 (Ph) 89.6 (C3, C4) 74.5 (C2, C5)
$\text{CoCp}(2,5\text{-DTBTDO})$	(8)	81.7 (Cp) 85.4 (C2, C5) 67.6 (C3, C4) 33.3 (CMe_3) 30.6 (Me)
$\text{CoCp}(2,4\text{-DTBTDO})$	(9)	81.9 (Cp) 81.4 (C2) 77.3 (C4) 67.6 (C3) 53.7 (C5) 33.3, 31.5 (CMe_3) 30.9, 29.9 (Me)

verschoben ist. Die Protonen der Phenylgruppen liefern Multipletts bei 7.82 bis 7.66 sowie 7.41 bis 7.25 ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Signale der Phenyl-C-Atome (132.8–126.6 ppm) und der Cp-C-Atome (84.4 ppm, Singulett). Für die C-Atome des Thiophendiooxids (74.5 und 68.2 ppm) kann die Resonanz bei 74.5 ppm den der Sulfongruppe benachbarten C_α -Atomen zugeordnet werden (quartäre C-Atome, daher erfahrungsgemäß geringere Signalintensität).

(η^5 -Cyclopentadienyl)(3,4-diphenylthiophendioxid)cobalt, $\text{CoCp}(3,4\text{-DPTDO})$ (6). Im ^1H -NMR-Spektrum ist die Signalzuordnung der Phenyl- und Cp-Protonen wieder unproblematisch. Im Vergleich zu 5 werden die Resonanzen der in 2,5-Stellung befindlichen Dien-Protonen hochfeldverschoben, was durch den Anisotropieeffekt der Sulfongruppe erklärbar ist (vgl. [3]). Auch 6 kann gut mit $\text{Fe}(\text{CO})_3(3,4\text{-DPTDO})$ verglichen werden.

Tabelle 3

IR- $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von $\text{Co}(\text{CO})\text{L}^1\text{L}^2(\text{TDO-H})$ -Komplexen

Verbindung		Wellenzahl (cm^{-1}) (CH_2Cl_2)
$\text{Co}(\text{CO})_3(\text{TDO-H})$	(11)	2096, 2037
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{TDO-H})$	(11a)	2030, 1981
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)(\text{TDO-H})$	(11b)	2010, 1945 (Film-IR)
$\text{Co}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{TDO-H})$	(11c)	1980
$\text{Co}(\text{CO})[\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3]_2(\text{TDO-H})$	(11d)	2004
$\text{Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{TDO-H})$	(11e)	1925 (Film-IR)
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{DPPM})(\text{TDO-H})$	(11f)	2031, 1980
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{DPPE})(\text{TDO-H})$	(11h)	2030, 1980
$\text{Co}(\text{CO})(\text{DPPM})(\text{TDO-H})$	(11g)	1960
$\text{Co}(\text{CO})(\text{DPPE})(\text{TDO-H})$	(11i)	1965

Tabelle 4

 $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $\text{Co}(\text{CO})\text{L}^1\text{L}^2(\text{TDO-H})$ -Komplexen

Verbindung		Chem. Verschiebung δ (ppm) (CDCl_3)
$\text{Co}(\text{CO})_3(\text{TDO-H})$	(11)	5.61 (M, 1H) 4.18 (M, 1H) 4.71 (M, 1H) 3.15 (D, 2H)
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{TDO-H})$	(11a)	7.72–7.01 (M, 15H, Ph) 4.65–4.61 (M, 1H) 3.73–3.45 (M, 2H) 3.39–3.09 (M, 2H)
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PBu}_3)(\text{TDO-H})$	(11b)	5.19–5.05 (M, 1H) 4.09–3.86 (M, 1H) 3.50–3.37 (M, 1H) 3.18–2.95 (M, 2H, CH_2) 1.54–1.37 (M, 18H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 0.90–0.83 (M, 9H, $-\text{CH}_3$)
$\text{Co}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2(\text{TDO-H})$	(11c)	7.58–7.15 (M, 30H, Ph) 4.33–4.23 (M, 1H) 4.05–3.8 (M, 1H) 3.3–3.0 (M, 2H) 2.34–2.17 (M, 1H)
$\text{Co}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{TDO-H})$	(11d)	5.01–4.84 (M, 1H) 3.97, 3.87, 3.80 (T, 18H, OMe) 3.69–3.52 (M, 2H) 3.37–3.52 (M, 2H)
$\text{Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{TDO-H})$	(11e)	4.61–4.52 (M, 1H) 3.34–3.24 (M, 1H) 3.07–2.98 (M, 2H) 2.69–2.52 (M, 1H) 1.65–1.25 (M, 18H, Me)
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{DPPM})(\text{TDO-H})$	(11f)	7.63–7.14 (M, 20H, Ph) 4.49–4.44 (M, 1H) 3.90–3.64 (M, 1H) 3.51, 3.49, 3.48, 3.46 (Q, 1H) 3.21–3.05 (M, 3H)
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{DPPE})(\text{TDO-H})$	(11h)	7.55–7.15 (M, 20H, Ph) 4.66–4.61, 4.48–4.43 (M, 2H) 4.16–4.07 (Q, 1H) 3.75–3.30 (M, 2H) 3.27–3.05 (M, 2H)
$\text{Co}(\text{CO})(\text{DPPM})(\text{TDO-H})$	(11g)	1.34, 1.25, 1.16 (T, 2H, $-\text{CH}_2$) 7.8–7.03 (M, 20H, Ph) 4.9–4.84 (M, 1H) 4.3–4.06 (M, 1H) 3.81, 3.74, 3.69, 3.62 (Q, 2H) 3.24–3.02 (M, 3H)
$\text{Co}(\text{CO})(\text{DPPE})(\text{TDO-H})$	(11i)	7.99–6.89 (M, 20H, Ph) 4.03 (M, 1H) 3.52–2.75 (M, 4H) 2.54, 2.32 (D, 4H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum finden sich wieder vier dicht zusammenliegende Signale der Ph-C-Atome (132 bis 128 ppm), weiterhin erwartungsgemäß noch drei Singulett bei 84.1 (Cp), 60.8 und 89.2 ppm. Letzteres wird aufgrund seiner geringen Intensität

Tabelle 5

¹³C-NMR-Daten einiger Co(CO)L¹L²(TDO-H)-Komplexe

Verbindung		Chem. Verschiebung δ (ppm) (CDCl ₃)
Co(CO) ₃ (TDO-H)	(11)	198.3 (CO) 56.3 (CH ₂) 73.1, 71.2, 57.2 (Allyl)
Co(CO)[P(OMe) ₃] ₂ (TDO-H)	(11d)	51.9 (OMe) 57.6 (CH ₂) 66.8, 64.8, 46.7 (Allyl) (<i>J</i> _{PC} 2.7 Hz), CO nicht beob.
Co(CO)(DPPE)(TDO-H)	(11i)	133.8–128.6 (Phenyl) 67.2, 64.8, 44.7 (Allyl) 31.4, 30.2, 29.0, 27.9 (CH ₂ -P) CO nicht beobachtet

den nicht H-substituierten C-Atomen, also den in 3,4-Stellung befindlichen C-Atomen des Fünfrings zugeordnet. Dieser Teil des Spektrums ist wieder demjenigen von **2** sehr ähnlich.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(tetraphenylthiophendioxid)cobalt, *CoCp(TPTDO)* (**7**). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß ein Multiplett für die Ph-Protonen und ein Singulett für die Cp-Protonen. Im ¹³C-NMR-Spektrum treten die C-Atome des Cp-Rings bei 86.2 ppm in Resonanz. Daneben erkennt man die intensitätsgleichen Signale der quartären C-Atome des Thiophendioxid-Liganden (89.6 und 74.6 ppm), die in ihrer Lage weitgehend mit denjenigen in **5** (74.5 ppm) und **6** (89.2 ppm) übereinstimmen. Mithin kann die Resonanz bei 74.5 ppm den beiden der Sulfongruppe benachbarten C-Atomen zugeordnet werden.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(2,5-di-*t*-butylthiophendioxid)cobalt *CoCp(2,5-DTBTDO)* (**8**). Etwas überraschend zeigt das ¹H-NMR-Spektrum nur zwei Signale (5.13 und 1.31 ppm). Aus dem Verhältnis der Integrale kann aber das Zusammenfallen der Signale der Cp-Protonen mit denen der vinyllischen Protonen des Thiophendioxids abgelesen werden. Im Vergleich zu **5** ergibt sich eine stärkere Abschirmung (Hochfeldverschiebung) dieser Protonen.

Auch das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt eindeutig das Vorliegen eines 2,5-disubstituierten Thiophendioxid-Komplexes. Den C-Atomen des Diensystems können die Resonanzen bei 85.4 und 67.6 ppm zugewiesen werden. Davon gehört das bei tieferem Feld liegende Signal zum quartären C-Atom, wie ein nach der APT-Technik aufgenommenes Spektrum zeigt.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(2,4-di-*t*-butylthiophendioxid)cobalt *CoCp(2,4-DTPTDO)* (**9**). Als Folge der Verschiedenartigkeit der beiden Protonen im Diensystem des Thiophendioxid-Liganden treten erstmals im ¹H-NMR-Spektrum Kopplungen auf; man beobachtet zwei Dubletts (4.99 und 4.09 ppm, ⁴*J*_{HH} 1.3 Hz).

Die asymmetrische Substitution in **9** zeigt sich auch im ¹³C-NMR-Spektrum. Die C-Atome des Diens werden jetzt unterscheidbar, somit sind auch vier Signale zu erwarten. Die H-substituierten Atome treten bei 53.7 und 67.9 ppm in Resonanz, die alkyl-substituierten C-Atome bei 81.4 und 77.3 ppm. Auch die *t*-Butylgruppen ergeben aufgrund ihrer Verschiedenheit vier Signale: 29.9 und 30.9 (Methyl) sowie 31.5 und 33.3 (CMe₃).

Die IR-Spektren von **5** bis **9** sind wenig charakteristisch und unterscheiden sich auch nur geringfügig.

Co(CO)₃(TDO-H) (II). Im IR-Spektrum erkennt man die typischen $\nu(\text{SO}_2)$ -Banden und natürlich die Absorptionen endständiger CO-Gruppen. Deren Form entspricht genau der eines Tricarbonylmetall-Komplexes mit idealer C_{3v} -Symmetrie (Schwingungsbande der Rasse E nicht aufgespalten, vgl. 2 [3]). Die Lage der Banden (2096 und 2037 cm^{-1}) ist recht hoch, vergleichbar mit der des Eisenkomplexes. Daraus gibt sich TDO-H als ein sehr elektronenarmer Ligand zu erkennen.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt vier Signalgruppen im Integralverhältnis 1/1/1/2. Mit Multipletts bei 5.61, 4.71, 4.18 und einem Dublett bei 3.15 ppm wird erkennbar, daß die drei erstgenannten Signale zu den H-Atomen des Allylsystems gehören; das Sextett bei 4.18 entstammt dem der Methylgruppe benachbarten H-Atom. Dem Aufspaltungsmuster ist weiterhin zu entnehmen, daß das Multiplett bei 5.61 ppm (in erster Näherung ein Triplett), vom mittleren H-Atom der Allylgruppierung erzeugt wird.

Das ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt endgültig die Struktur von 11. Das η^3 -koordinierte TDO-H besteht aus vier jetzt nicht mehr äquivalenten C-Atomen (73.1, 71.2, 57.2 und 56.3 ppm). Mit einem nach der APT-Technik aufgenommen Spektrum kann das Signal bei 56.3 ppm zweifelsfrei dem Methylen-C-Atom zugeordnet werden; die Zuordnung der restlichen drei Peaks zu den C-Atomen des Allyl-Systems ist nicht eindeutig. Die C-Atome der CO-Liganden ergeben ein Signal (198.3 ppm).

Substitutionsprodukte mit PPh₃ und PBu₃: 11a, 11b. Der Ersatz von CO-Gruppen durch Phosphan-Liganden macht sich in den IR-Spektren der Substitutionsprodukte durch langwellige Verschiebung der Schwingungsfrequenzen bemerkbar (Tab. 3).

In den NMR-Spektren (Tab. 4) erkennt man die Phosphan-Substitution durch die Multipletts im aromatischen Bereich (11a) bzw. im Bereich zwischen 0.9 und 1.7 ppm (11b). Die Signale der Allyl-Protonen sind gegenüber 11 hochfeldverschoben. Im Spektrum von 11a sind keine Einzelheiten mehr erkennbar. Eine extreme Signalverstärkung des Spektrum von 11b ermöglicht den Vergleich mit der Ausgangsverbindung 11. Demnach bleibt die Signalform im wesentlichen erhalten; die Protonen der CH₂-Gruppe erzeugen ein Multiplett (3.18 bis 2.95 ppm), das nur in erster Näherung einem Dublett ähnelt.

Substitutionsprodukte mit P(OPh)₃ und P(OMe)₃: 11c, 11d. Erwartungsgemäß tritt in den IR-Spektren nur noch eine, langwellig verschobene $\nu(\text{CO})$ -Bande auf. Den Eintritt der Phosphit-Liganden erkennt man auch in den dazugehörigen ^1H -NMR-Spektren an den charakteristischen Signalen der Phenoxy- bzw. Methoxy-Gruppen sowie an den Resonanzen des Hydrothiophendioxids (unübersichtliche Multipletts).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 11d läßt im Bereich zwischen 40 und 70 ppm fünf Signale erkennen. Das intensivste Signal (51.9 ppm) wird von den C-Atomen in den P(OMe)₃-Liganden erzeugt. Die Signale der C-Atome des Allyl-Systems sind gegenüber 11 zu höherem Feld verschoben. Außerdem tritt bei den an das Cobalt gebundenen C-Atomen Kopplung mit dem Phosphor auf. Das C-Atom der CH₂-Gruppe im organischen Liganden koppelt dagegen nicht (Singulett) und zeigt fast dieselbe Verschiebung wie in 11. Diesem Atom wird daher der Peak bei 57.6 ppm zugeordnet, während die Signale bei 66.8, 64.8 und 46.7 ppm von den C-Atomen des Allyl-Systems herrühren.

Substitutionsprodukt mit PMe₃: 11e. Die zweifache Substitution wird wiederum

im IR-Spektrum durch nur eine CO-Absorptionsbande deutlich (1925 cm^{-1}). Sie ist gegenüber den Substitutionsprodukten der Phosphite merklich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was dem noch schwächeren π -Akzeptor-Charakter der Phosphane zuzuschreiben ist.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erzeugen die CH_2 -Protonen infolge Kopplung mit den P-Atomen ein Multiplett (1.5 bis 0.9 ppm). Weiterhin erkennt man die Protonen des Allyl-Systems durch Multipletts, die gegenüber **11** zu höherem Feld verschoben sind. Ein weiteres CH_2 -Multiplett erscheint dagegen mit etwa derselben Verschiebung.

Substitutionsprodukte mit OPPM und OPPE: 11f–11i. Der Substitutionsgrad kann wieder an den IR-Spektren der Verbindungen abgelesen werden. Wenig instruktiv sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, die sich nur gering unterscheiden. Die exemplarische Betrachtung von **11n** und **11i** zeigt, daß sich aus den Integralverhältnissen jeweils nur ein Diphosphan-Ligand im Molekül ableiten läßt. Dabei fallen die Signale der aromatischen Ringprotonen unübersichtlich zusammen; dasselbe gilt für die anderen noch vorkommenden Multipletts (Protonen der CH_2 -Gruppen und des Allyl-Systems).

Neben der IR-Spektroskopie ist vor allem die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie zur Unterscheidung der Mono- und Dicarbonyl-Verbindungen geeignet. Die Signale der P-Atome erfahren durch Koordination an ein Metall eine deutliche Tieffeld-Verschiebung. Sind die P-Atome außerdem nicht äquivalent, beobachtet man aufgrund der P–P-Kopplung zwei Dubletts. Dieses tritt in den Spektren von **11f** und **11h** auf, während die Spektren der Monocarbonyl-Produkte **11g** und **11i** nur ein Singulett aufweisen.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **11i** zeigt im Bereich zwischen 20 und 90 ppm fünf Signale. Aufgrund der Kopplung mit den P-Atomen können den C-Atomen des Allyl-Teils von TDO-H die Signale bei 67.2, 64.8 und 44.7 ppm (J_{PC} ca. 2.7 Hz) zugeordnet werden. Diese Lagen unterscheiden sich kaum von denen in **11d**. Die CH_2 -Gruppe dieses Liganden tritt bei 59.2 ppm als Singulett in Resonanz. Das Diphosphan erzeugt die Signale zwischen 133.8 und 128.6 ppm (Ph) und ein Quartett bei 29.65 ppm (CH_2 -Gruppen).

Röntgenographische Untersuchungen [14*]

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-thiophendioxid})\text{cobalt (4)}$

Orangerote Kristalle aus einer mit Hexan überschichteten CH_2Cl_2 -Lösung. Mittels Patterson-Synthese wurden die Co- und S-Lagen, dann durch Differenzfouriersynthesen die der anderen Nichtwasserstoff-Atome ermittelt. Die Verfeinerung erfolgte mit H-Atomen in berechneten Positionen und im letzten Zyklus mit fixierten C–H-Bindungslängen bis zum R-Wert 3.7% (Gerüstatome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren).

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-tetraphenylthiophendioxid})\text{cobalt (7)}$

Kristallzüchtung wie bei **4**. Mit direkten Methoden und Differenzfouriersynthesen konnten alle Gerüstatome bestimmt werden. Die Positionen der H-Atome wurden zunächst berechnet, dann aber aufgrund des guten Reflex/Parameter-Verhältnisses (einschließlich derjenigen der Phenylgruppen) völlig frei verfeinert.

Tabelle 6

Kristallstrukturdaten von 4

Summenformel	$C_9H_9CoO_2S$
Molmasse $g\ mol^{-1}$	240.09
Kristallgröße mm^3	$0.3 \times 0.3 \times 0.4$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Berechnete Dichte $g\ cm^{-3}$	1.77
Formeleinheiten pro Zelle	4
Lin. Abs.-Koeff. $(Mo-K_\alpha)\ cm^{-1}$	20.0
Zellparameter pm	
<i>a</i>	794.5(3)
<i>b</i>	999.4(2)
<i>c</i>	1131.1(4)
Zellvolumen $pm^3 \cdot 10^6$	898.7(5)
Gemessener θ -Bereich	$4.5 < 2\theta < 60.0$
Anzahl symmetriunabhängiger Reflexe	1527
Anzahl signifikanter Reflexe ($ F < 3\sigma(F)$)	1315
Anzahl verfeinerter Parameter	154
<i>R</i> -Werte <i>R</i>	0.037
<i>R_w</i>	0.042
Gew. $[\sigma^2(F) + a F ^2]^{-1} a$:	0.0008
Diffraktometer u. Meßtemperatur	Syntex $P2_1$, 293 K

Tabelle 7

Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{eq} von 4

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Co	1.08848(7)	0.48922(5)	0.03058(5)	0.036(1)
S	0.81472(15)	0.45096(12)	0.16642(10)	0.045(1)
O1	0.6709(5)	0.3668(4)	0.1949(4)	0.062(4)
O2	0.8274(7)	0.5713(4)	0.2367(4)	0.080(5)
C1	0.8375(6)	0.4825(5)	0.0152(4)	0.045(4)
C2	0.9162(7)	0.3709(5)	-0.0380(4)	0.053(4)
C3	1.0136(6)	0.3021(5)	0.0455(6)	0.053(5)
C4	1.0052(6)	0.3644(5)	0.1576(4)	0.047(4)
C5	1.3047(7)	0.5215(6)	-0.0690(5)	0.059(5)
C6	1.3404(6)	0.5253(6)	0.0531(5)	0.057(5)
C7	1.2424(7)	0.6311(6)	0.1019(6)	0.062(5)
C8	1.1434(8)	0.6868(5)	0.0126(7)	0.070(7)
C9	1.1817(9)	0.6178(7)	-0.0939(6)	0.069(6)
H11	0.7673(50)	0.5385(38)	-0.0330(36)	0.054(12)
H21	0.9061(124)	0.3319(89)	-0.1153(29)	0.132(31)
H31	1.0815(67)	0.2308(39)	0.0145(52)	0.056(15)
H41	1.0625(68)	0.3263(56)	0.2244(34)	0.069(18)
H51	1.3526(155)	0.4413(68)	-0.1013(93)	0.180(46)
H61	1.4154(48)	0.4687(37)	0.0969(36)	0.041(12)
H71	1.2221(111)	0.6870(69)	0.1696(41)	0.102(26)
H81	1.0798(105)	0.7613(62)	0.0423(80)	0.139(34)
H91	1.1369(72)	0.6297(55)	-0.1720(23)	0.067(17)

Tabelle 8

Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) in **4**

Co-C1	200.3(5)	S-C1	175.2(5)
Co-C2	196.8(5)	S-C4	174.6(5)
Co-C3	197.0(5)	C1-C2	141.3(7)
Co-C4	201.6(5)	C2-C3	140.2(8)
Co-C5	208.0(6)	C3-C4	141.6(8)
Co-C6	205.0(5)	C-C(Cp)	140.8 (Mittel)
Co-C7	203.9(6)		
Co-C8	203.3(5)	O1-S-O2	114.4(3)
Co-C9	204.7(7)	C1-S-C4	86.8(2)
S-O1	145.5(4)		
S-O2	144.7(5)		

Tabelle 9

Kristallstrukturdaten von **7**

Summenformel	$C_{33}H_{25}CoO_2S$
Molmasse $g\ mol^{-1}$	544.35
Kristallgröße mm^3	$0.8 \times 0.5 \times 0.2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Berechnete Dichte $g\ cm^{-3}$	1.38
Formeleinheiten pro Zelle	4
Lin. Abs. -Koeff. ($Mo-K_{\alpha}$) cm^{-1}	7.09
Zellparameter (pm, $^{\circ}$)	
<i>a</i>	850.2(2)
<i>b</i>	1419.8(3)
<i>c</i>	2186.5(8)
β	97.90(3)
Zellvolumen $pm^3 \cdot 10^6$	2614.5(13)
Gemessener θ -Bereich	$4.5 < 2\theta < 55.0$
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6041
Anzahl signifikanter Reflexe ($ F > 3\sigma(F)$)	4723
Anzahl verfeinerter Parameter	434
R-Werte	0.043
R_w	0.049
Gew. $[\sigma^2(F) + a F ^2]^{-1} a$:	0.0007
Diffraktometer u. Meßtemperatur	Syntex $P2_1$, 293 K

Gerüstatoome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren (R -Wert 4.4%).

[η^2 -Bis(diphenylphosphino)ethan](carbonyl)(η^3 -2-hydrothiophen-1,1-dioxid)cobalt (III)

Die Züchtung kleiner dunkelgelber Kristalle gelang wie vorher beschrieben. Die Gerüstatoome wurden mittels direkter Methoden und durch Differenz-Fouriersynthesen ermittelt. Abschließende Verfeinerung wie bei **7** mit zunächst berechneten, dann freien H-Lagen (R -Wert 4.8%).

Tabelle 10

Atomkoordinaten und thermische Parameter von 7

Atom	x	y	z	U_{eq}
Co	0.20767(4)	0.13824(2)	0.41054(2)	0.038(1)
S	0.51387(7)	0.19217(5)	0.40720(3)	0.038(1)
O1	0.6179(2)	0.2611(2)	0.3851(1)	0.055(2)
O2	0.5943(2)	0.1177(2)	0.4439(1)	0.053(2)
C1	0.3589(3)	0.2415(2)	0.4432(1)	0.037(2)
C2	0.2392(3)	0.2739(2)	0.3947(1)	0.036(2)
C3	0.2421(3)	0.2188(2)	0.3396(1)	0.036(2)
C4	0.3661(3)	0.1490(2)	0.3490(1)	0.036(2)
C5	0.2102(4)	0.0330(3)	0.4745(2)	0.071(4)
C6	0.0915(4)	0.1004(3)	0.4826(2)	0.065(4)
C7	-0.0186(4)	0.1024(3)	0.4284(2)	0.064(4)
C8	0.0324(4)	0.0395(3)	0.3866(2)	0.069(4)
C9	0.1731(5)	-0.0041(2)	0.4149(2)	0.078(5)
C11	0.4013(3)	0.2785(2)	0.5069(1)	0.042(2)
C12	0.4486(4)	0.2167(2)	0.5554(1)	0.055(3)
C13	0.4967(4)	0.2504(3)	0.6147(2)	0.067(4)
C14	0.4983(5)	0.3451(3)	0.6263(2)	0.068(4)
C15	0.4521(4)	0.4073(3)	0.5791(2)	0.065(4)
C16	0.4047(4)	0.3747(2)	0.5194(1)	0.054(3)
C21	0.1339(3)	0.3573(2)	0.3988(1)	0.038(2)
C22	0.0098(4)	0.3590(2)	0.4325(2)	0.055(3)
C23	-0.0819(4)	0.4399(3)	0.4347(2)	0.070(4)
C24	-0.0480(4)	0.5191(2)	0.4036(2)	0.068(4)
C25	0.0764(5)	0.5186(2)	0.3693(2)	0.070(4)
C26	0.1657(4)	0.4379(2)	0.3668(2)	0.057(3)
C31	0.1358(3)	0.2358(2)	0.2806(1)	0.040(2)
C32	-0.0284(3)	0.2417(2)	0.2789(1)	0.051(3)
C33	-0.1233(4)	0.2591(3)	0.2232(2)	0.066(4)
C34	-0.0583(5)	0.2702(2)	0.1699(2)	0.064(4)
C35	0.1055(5)	0.2650(2)	0.1709(2)	0.065(4)
C36	0.2003(4)	0.2474(2)	0.2262(1)	0.051(3)
C41	0.4054(3)	0.0746(2)	0.3062(1)	0.041(2)
C42	0.2876(4)	0.0282(2)	0.2665(1)	0.050(3)
C43	0.3272(4)	-0.0438(2)	0.2282(1)	0.057(3)
C44	0.4827(4)	-0.0710(2)	0.2294(2)	0.064(3)
C45	0.5993(4)	-0.0266(3)	0.2676(2)	0.069(4)
C46	0.5624(4)	0.0461(2)	0.3059(2)	0.055(3)

Tabelle 11

Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) in 7

Co-C1	201.5(2)	C-C(Cp)	140.6(Mittel)
Co-C2	198.2(3)	C-C(Ph)	138.3(Mittel)
Co-C3	198.1(3)	C1-C2	144.0(3)
Co-C4	203.7(3)	C2-C3	144.1(4)
Co-C5	204.5(4)	C3-C4	144.1(3)
Co-C6	204.3(4)	S-O1	144.6(2)
Co-C7	207.8(3)	S-O2	144.2(2)
Co-C8	206.1(5)		
Co-C9	204.6(3)		
S-C1	176.9(3)	C1-S-C4	87.6(1)
S-C4	177.1(2)	O1-S-O2	114.7(1)

Tabelle 12

Kristallstrukturdaten von 11i

Summenformel	C ₃₁ H ₂₉ CoO ₃ P ₂ S
Molmasse g mol ⁻¹	602.45
Kristallgröße mm ³	0.2 × 0.05 × 0.6
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Berechnete Dichte g cm ⁻³	1.43
Formeleinheiten pro Zelle	4
Lin. Abs. -Koeff. (Mo-K _α) cm ⁻¹	7.7
Zellparameter (pm, °)	
<i>a</i>	1497.3(4)
<i>b</i>	1052.8(2)
<i>c</i>	1802.0(6)
β	99.02(3)
Zellvolumen pm ³ · 10 ⁶	2805(13)
Gemessener θ-Bereich	4.5 < 2θ < 50.0
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4965
Anzahl signifikanter Reflexe	3083
Anzahl signifikanter Reflexe (F > 4σ(F))	
Anzahl verfeinerter Parameter	460
R-Werte <i>R</i>	0.048
<i>R_G</i>	0.037
Gew. [σ ² (<i>F</i>) + <i>a</i> <i>F</i> ²] ⁻¹ <i>a</i> :	0.00011
Diffraktometer u. Meßtemperatur	Syntex P2 ₁ , 293 K

Beschreibung der Kristallstrukturen (η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁴-thiophendioxid)cobalt (4) (Fig. 1)

Die Kristallstruktur von 4 ist die erste des Typs CoCp(thiophendioxid), wogegen bereits mehrere Beispiele von CoCp(cyclopentadienon)-Komplexen bekannt sind. 4 besitzt Sandwich-Struktur. Die beiden unsymmetrisch "auf Lücke" stehenden Fünfringe sind nur annähernd coplanar (Neigungswinkel 6.7°). Der Abstand des Co-Atom zur Cp-Ring-Ebene beträgt 166.1 pm, derjenige zu der durch die vier C-Atome des Diens aufgespannten Ebene nur 156.9 pm (entsprechender Abstand im TDO-Tricarbonyleisen-Komplex 2 165.04 pm). Die Verkürzung kann durch die formal positive Ladung des Zentralatoms in 4 erklärt werden. Der Cp-Ring selbst ist praktisch planar mit gleichlangen C-C- und C-Co-Abständen. Sämtliche Parameter des CoCp-Molekülteils stimmen mit früher gefundenen Werten überein, z. B. für CoCp[2,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon] [17]. Ähnlich wie in 2 ist die Sulfongruppe von der Dien-Ebene erheblich abgewinkelt (34.8°) (vgl. 38.7° in 2). Die Abwinkelung ist viel größer als die der exocyclischen Carbonylgruppe in CoCp(cyclopentadienon)-Komplexen; sie beträgt z. B. in der vorher genannten Verbindung [17] nur 10.2°. Der Co-S-Abstand (269 pm) ist um 10 pm kleiner als der Fe-S-Abstand in 2).

(η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁴-tetraphenylthiophendioxid)cobalt (7) CpCo(TPTDO) (Fig. 2)

Auch 7 ist ein Sandwich-Komplex mit zwei "auf Lücke" stehenden Fünfringen, die um 7.9° zueinander geneigt sind. Die Strukturparameter des CoCp-Teils sind wie im unsubstituierten Derivat 4. Im Thiophendioxid-Liganden beträgt die

Tabelle 13

Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{eq} von **III**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Co	0.81000(4)	0.22415(6)	0.48368(4)	0.031(1)
S	0.83278(9)	-0.05825(12)	0.51800(8)	0.040(1)
P1	0.73807(9)	0.34184(13)	0.55387(7)	0.034(1)
P2	0.81342(9)	0.39332(13)	0.41424(8)	0.034(1)
O1	0.9948(2)	0.2450(4)	0.5620(2)	0.058(5)
O2	0.9055(2)	-0.0441(3)	0.5798(2)	0.049(4)
O3	0.7885(2)	-0.1807(3)	0.5132(2)	0.056(4)
C1	0.7517(3)	0.0629(4)	0.5136(3)	0.037(5)
C2	0.7254(3)	0.0976(5)	0.4363(3)	0.037(5)
C3	0.8033(4)	0.0877(5)	0.4017(3)	0.042(6)
C4	0.8655(4)	-0.0212(5)	0.4296(3)	0.042(6)
C5	0.8275(3)	0.5239(4)	0.4817(3)	0.040(6)
C6	0.7541(4)	0.5116(5)	0.5314(3)	0.040(6)
C7	0.9227(4)	0.2328(5)	0.5306(3)	0.039(5)
C11	0.7661(3)	0.3339(5)	0.6565(3)	0.037(5)
C12	0.7209(4)	0.4102(5)	0.7011(3)	0.052(7)
C13	0.7384(4)	0.4024(6)	0.7784(3)	0.059(7)
C14	0.8026(4)	0.3187(6)	0.8118(3)	0.061(8)
C15	0.8488(4)	0.2432(6)	0.7684(3)	0.058(7)
C16	0.8311(3)	0.2510(5)	0.6904(3)	0.045(6)
C21	0.6166(3)	0.3112(5)	0.5411(3)	0.039(5)
C22	0.5811(4)	0.2262(6)	0.5878(3)	0.053(6)
C23	0.4918(4)	0.1887(6)	0.5738(4)	0.065(8)
C24	0.4362(4)	0.2365(7)	0.5127(4)	0.067(8)
C25	0.4699(4)	0.3200(6)	0.4668(3)	0.060(8)
C26	0.5593(4)	0.3559(6)	0.4790(3)	0.049(6)
C31	0.7134(3)	0.4391(5)	0.3475(3)	0.038(5)
C32	0.6777(4)	0.5612(5)	0.3436(3)	0.055(7)
C33	0.6009(5)	0.5895(7)	0.2936(4)	0.070(8)
C34	0.5586(4)	0.4981(8)	0.2469(4)	0.064(8)
C35	0.5929(4)	0.3783(7)	0.2491(3)	0.062(8)
C36	0.6697(4)	0.3486(5)	0.2994(3)	0.048(6)
C41	0.9047(3)	0.4113(5)	0.3578(3)	0.039(6)
C42	0.9761(4)	0.3271(5)	0.3669(3)	0.048(6)
C43	1.0472(4)	0.3414(6)	0.3261(4)	0.057(7)
C44	1.0464(4)	0.4387(6)	0.2762(4)	0.061(7)
C45	0.9756(5)	0.5219(7)	0.2659(4)	0.076(9)
C46	0.9047(4)	0.5080(6)	0.3059(3)	0.061(7)

Tabelle 14

Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) in **III**

Co–P1	217.3(2)	P1–C6	185.6(5)
Co–P2	218.2(2)	P2–C5	182.6(5)
C7–O1	114.5(6)	C1–C2	143.4(7)
Co–C1	202.1(5)	C2–C3	140.9(8)
Co–C2	194.2(5)	C3–C4	151.4(7)
Co–C3	205.1(5)		
Co···C4	297.7(5)	Co–C7–O1	176.3(5)
Co–C7	176.7(5)	P1–Co–P2	85.8(1)
C5–C6	152.7(8)	P2–Co–C7	97.2(2)
S–O2	143.8(3)	P1–Co–C7	102.5(2)
S–O3	144.5(4)	C1–S–C4	94.9(3)
S–C1	175.4(5)	O2–S–O3	115.0(2)
S–C4	178.2(6)		

Abknickung der Sulfon-Gruppe 37.2° und ist somit noch größer als in **4** (34.8°). Das Diensystem ist annähernd planar (Diederwinkel C1–C2–C3–C4 nur 1.2°). Mit 156.9 pm ist der Co–Dien-Abstand wie in **4**, jedoch deutlich kleiner als im verwandten CoCp(tetraphenylcyclopentadienon) (165.2 pm) [18], mit dem **7** ansonsten gut vergleichbar ist. Die C–C-Abstände im Dienteil des koordinierten Thiophendioxids liegen gleichmäßig bei 144 pm und stimmen bestens mit den entsprechenden Werten des koordinierten Tetracyclons [18] überein. Auffällig ist die Verdrillung der Phenylgruppen infolge sterische Abstoßung. Sie ist am stärksten bei den besonders benachbarten, an C2 und C3 gebundenen Ringen.

*[η^2 -Bis(diphenylphosphino)ethan](carbonyl)(η^3 -2-hydrothiophen-1,1-dioxid)cobalt (**11i**) (Fig. 3)*

Mit dieser Röntgenstrukturanalyse ist zugleich der Aufbau der anderen Verbindungen mit dem η^3 -allyl-artigen Hydrothiophen-Liganden gesichert. In diesem Teil liegen die Abstände Co–C1, Co–C2 und Co–C3 im unteren Bereich der allgemein für Co- η^3 -Allyl-Komplexe beobachteten Werte (vgl. [19]). Stets ist der Abstand des mittleren C-Atoms zum Metallatom am kleinsten. C4 (CH₂-Gruppe) ist nicht mehr an das Co-Atom gebunden (297.7 pm); die Bindung zu diesem Atom schließt mit der Ebene des Allyl-Systems einen Winkel von 36.6° ein und auch die Bindung zum S-Atom ist mit 35.7° stark von dieser Ebene weggeknickt. Ursache hierfür ist vor allem die Abstoßung der an C4 gebundenen H-Atome und des O2-Atoms der Sulfongruppe vom O1-Atom der Carbonylgruppe. Ähnlich wie im Fe(CO)₃(TDO) weicht das System dieser Abstoßung durch eine Abwinkelung der Gerüstatome aus. Als Konsequenz steht die durch S1, O2 und O3 aufgespannte Ebene nicht senkrecht zur Ebene des Allyl-Teils; der Winkel zwischen den Ebenen beträgt 71.8° . Die C–C-Abstände im Allyl-Bereich des Fünfrings sind wie erwartet; die C–S-Bindungslängen differieren etwas infolge unterschiedlicher Hybridisierung der C-Atome. Der Co–(CO)-Abstand ist gegenüber üblichen Werten in Co(CO)₃-Verbindungen etwas verkürzt als Konsequenz der partiellen CO-Substitution durch das weniger π -acide Diphosphan (Verstärkung der Rückbindung zur verbleibenden CO-Gruppe).

Die Anordnung der Substituenten um das zentrale Cobalt kann als quadratische Pyramide angesehen werden. Deren Grundfläche bilden die beiden P-Atome sowie die C-Atome C1 und C3; an der Spitze befindet sich die Carbonylgruppe. In der Tat steht die Linie Co–C3–O1 mit 82.9° beinahe senkrecht auf der durch P1, P2, C1 und C3 definierten Ebene.

Experimenteller Teil

Alle metallorganischen Produkte wurden mit Inertgasschutz und unter Verwendung getrockneter Lösungsmittel hergestellt. Die photochemischen Umsetzungen erfolgten in einer Umlaufapparatur (Fa. Mangels) mit einer Hg-Hochdrucklampe (125 W, Fa. Philips). Für die säulenchromatographischen Trennungen kam "Kieselgur 60" (Fa. Merck) zur Anwendung. TDO wurde stets frisch aus jeweils 4.0 g (14.4 mmol) 3,4-Dibromsulfolan in 150 ml Toluol dargestellt [3,20] und unmittelbar in Lösung umgesetzt. Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt: CpCo(C₂H₄)₂ [5], CpCo(CO)₂ [6], 3,4-Diphenylthiophen [21], 2,5-Diphenylthiophen [22] Tetraphenylthiophen [23], 2,5-Di-*t*-butylthiophen [24], 2,4-Di-*t*-butylthiophen [24]. Zur Darstellung der Thiophendioxide aus den Thiophenen vgl. [3].

1. (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -thiophen-1,1-dioxid)cobalt (4)

a. aus TDO und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$. Zur Lösung von TDO in Toluol gibt man $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (3 g, 16.6 mmol) und bestrahlt 3 h lang bei Raumtemperatur. Unter rascher Dunkelfärbung fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Die abfiltrierte Reaktionslösung wird im Ölpumpenvakuum eingengt, der ölige schwarze Rückstand mit Toluol/Essigester (2/1) aufgenommen und chromatographiert. Nach einem roten Vorlauf (unumgesetztes $\text{CpCo}(\text{CO})_2$) eluiert zunächst 3 als gelb-orangefarbene Zone und danach mit reinem Essigester orangefarbenes 4. Ausb. 0.3 g (9%).

b. aus TDO und $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. Die Lösung von TDO in Toluol wird mit $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (3.5 g, 9.4 mmol) auf einmal versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Filtration des Ansatzes wird zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird, wie vorher beschrieben, zunächst mit Toluol/Essigester (2/1), dann mit reinem Essigester chromatographiert. Man erhält 4 als gelb-orangefarbene Zone. Ausb. 0.3 g (9%).

4: Orange recht luftstabile Substanz, gut löslich in CH_2Cl_2 , Smp. 193°C . Gef.: C, 45.1; H, 3.8; Co, 22.1; $\text{C}_9\text{H}_9\text{CoO}_2\text{S}$ (240.1) ber.: C, 45.02; H, 3.74; Co, 24.54%.

2. Darstellung von CpCo -Komplexen substituierter Thiophendioxide

a. (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -2,5-diphenylthiophen-1,1-dioxid)cobalt (5) aus $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und 2,5-Diphenylthiophendioxid. Eine Lösung von 2,5-Diphenylthiophendioxid (2.1 g, 7.8 mmol) in 100 ml THF wird tropfenweise mit einer Lösung von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (1.4 g, 7.8 mmol) in 50 ml Ether versetzt. Man rührt 24 h lang und filtriert von ausgefallenen Zersetzungsprodukten ab. Nach Einengen des Filtrats wird der Rückstand in wenig Toluol/Essigester-Gemisch (1/1) aufgenommen und chromatographiert. Mit Toluol/Essigester (4/1) wird nach einem braunen Vorlauf eine gelbe Fraktion des unumgesetzten Liganden erhalten, danach 5 als rote Zone. Ausb. 1 g (32%).

5: Kräftig rot gefärbte, luftstabile Substanz, Smp. 216 – 218°C . Gef.: C, 64.6; H, 4.4; Co, 14.2; $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{CoO}_2\text{S}$ (392.2) ber.: C, 64.31; H, 4.33; Co, 15.02%.

b. (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -3,4-diphenylthiophen-1,1-dioxid)cobalt (6) aus $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und 3,4-Diphenylthiophendioxid. Zu einer Lösung von 3,4-Diphenylthiophendioxid (2.5 g, 9 mmol) in 100 ml THF tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (1.7 g, 9 mmol) in 50 ml Ether, rührt dann noch über Nacht und filtriert. Aus dem eingengten und gekühlten Filtrat kristallisiert 6. Ausb. 2.3 g (63%).

6: Schmutzig gelbe Substanz, luftstabil, Smp. 230 – 232°C . Gef.: C, 62.0; H, 4.4; Co, 15.3; $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{CoO}_2\text{S}$ (392.2) ber.: C, 64.31; H, 4.33; Co, 15.02%.

c. (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylthiophen-1,1-dioxid)cobalt (7) aus $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und Tetraphenylthiophendioxid. Zur Lösung von Tetraphenylthiophendioxid (0.5 g, 1.2 mmol) in 100 ml THF tropft man eine Lösung von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (0.22 g, 1.2 mmol) in 30 ml Ether und rührt über Nacht. Dann fügt man noch einmal 0.25 g (1.3 mmol) $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ hinzu und erwärmt den Ansatz während 3 h auf 45°C . Die Lösung wird im Vakuum eingengt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und säulenchromatographisch getrennt. Mit CH_2Cl_2 eluiert zunächst unumgesetzter Ligand als gelbe Zone, dann mit Toluol/Essigester (6/1) 7 als rote Zone. Ausb. 0.4 g (62%).

7: Orangefarbenes luftstabiles Pulver; Kristalle sind durch Überschichten von CH_2Cl_2 -Lösungen mit Hexan erhältlich. Smp. 296°C . Gef.: C, 72.0; H, 4.5; Co, 10.3; $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{CoO}_2\text{S}$ (544.3) ber.: C, 72.81; H, 4.59; Co, 10.82%.

d. (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -2,4-di-*t*-butylthiophen-1,1-dioxid)cobalt (**9**) aus $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und 2,4-Di-*t*-butylthiophendioxid. Eine Lösung von 2,4-Di-*t*-butylthiophendioxid (0.65 g, 2.84 mmol) in 100 ml Toluol wird tropfenweise mit einer Lösung von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (0.5 g, 2.8 mmol) in Toluol versetzt (Gasentwicklung). Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren, filtriert dann und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in Toluol/Essigester (4/1) aufgenommen und chromatographiert. Nach einer dunklen Fraktion eluiert **9** mit Toluol/Essigester (2/1) als orangefarbene Zone. Ausb. 0.7 g (70%).

9: Orange gefärbtes, kaum luftempfindliches Pulver, Smp. 147–149 °C. Gef.: C, 58.6; H, 7.3; Co, 16.4; $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{CoO}_2\text{S}$ (352.2) ber.: C, 57.97; H, 7.09; Co, 16.73%.

e. (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -2,5-di-*t*-butylthiophen-1,1-dioxid)cobalt (**8**). Diese Umsetzung erfolgt in derselben Weise wie die Reaktion mit dem 2,4-Derivat aus 2,5-Di-*t*-butylthiophendioxid (1.7 g, 7.5 mmol) und $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (2.4 g, 13.3 mmol). Ausb. 2.1 g (80%).

8: Rot-oranges luftstabiles Pulver, Smp. 169–172 °C. Gef.: C, 58.2; H, 7.4; Co, 17.2; $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{CoO}_2\text{S}$ (352.2) ber.: C, 57.97; H, 7.09; Co, 16.73%.

f. Versuchte Umsetzung von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit Tetra-*t*-butylthiophendioxid. Eine Lösung von Tetra-*t*-butylthiophendioxid (0.3 g, 0.94 mmol) in Toluol wurde mit $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (0.2 g, 1.1 mol) versetzt. Weder nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur noch bei 60 °C war eine Reaktion festzustellen (chromatographische Kontrolle)

3. Tricarbonyl(η^3 -2-hydrothiophen-1,1-dioxid)cobalt (**11**)

a. aus TDO und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Zur Lösung von TDO in Toluol werden 3.5 g (10.3 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ auf einmal gegeben (Gasentwicklung). Man rührt 4 h lang bei 35–40 °C, filtriert, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und chromatographiert den Rückstand. Mit Toluol/Essigester (4/1) werden nach einem braunen Vorlauf unmittelbar hintereinander 2 gelbe Fraktionen (**3** und **11**) aufgefangen. Deren Trennung sollte dünn-schichtchromatographisch verfolgt werden. Ausb. an **11** 1.3 g (35%).

b. Umsetzung von 4-Brom-2-sulfolen mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$. Aus 20 ml Quecksilber und 2 g Natrium (87 mmol) wird ein Amalgam hergestellt. Darüber gibt man die Lösung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (2.5 g, 7.3 mmol) in 100 ml THF und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Es wird vom Bodensatz abdekantiert und die Lösung mit 2 g (10.2 mmol) 4-Brom-2-sulfolen auf einmal versetzt. Die Lösung färbt sich schnell grün, und man beobachtet anfangs heftige Gasentwicklung. Der Ansatz wird über Nacht gerührt, filtriert, der Rückstand in Toluol/Essigester (2/1) aufgenommen und über eine kurze Säule chromatographiert. Nach einem dunklen Vorlauf eluiert gelbes **11**. Ausb. 1.3 g (49%).

11: Hellgelbes luftempfindliches Pulver, löslich in Toluol, CHCl_3 . Smp. 105 °C. Gef.: C, 32.7; H, 2.2; Co, 21.7; $\text{C}_7\text{H}_5\text{CoO}_5\text{S}$ (260.1) ber.: C, 32.32; H, 1.92; Co, 22.65%.

4. Die CO-Substitution in $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{TDO-H})$ (**11**)

a. mit Triphenylphosphit. **11** (0.6 g, 2.3 mmol) und 4 ml Triphenylphosphit werden in 200 ml Toluol für 4 h auf 90–100 °C erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel abgezogen und der schmutzig-gelbe Rückstand mit Hexan versetzt. Die Suspension wird über Nacht kräftig gerührt und

der dabei entstehende gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 1.8 g (94%).

Carbonyl(η^3 -2-hydrothiophen-1,1-dioxid)-bis(triphenylphosphit)cobalt (**11c**): gelbes beständiges Pulver, Smp. 135–138°C; Gef.: C, 59.1; H, 4.3; Co, 7.6; P, 7.8; $C_{41}H_{35}CoO_9P_2S$ (824.6) ber.: C, 59.72; H, 4.24; Co, 7.14; P, 7.51%.

b. mit Trimethylphosphit. Eine Lösung von **11** (0.7 g, 2.6 mmol) in 50 ml Toluol wird mit 2.5 ml Trimethylphosphit versetzt und anschließend 3 h lang auf 90–100°C erhitzt. Danach engt man bis auf wenige ml ein und filtriert über Kieselgel (5 cm). Mit Toluol/Essigester (3/1) wird nach einem schwach gelben Vorlauf eine gelbe Hauptfraktion gewonnen. Nach Einengen bleibt ein gelbes Öl zurück, das man mit etwas Pentan versetzt und einige Zeit kräftig rührt. Das Produkt scheidet sich dabei als gelbes Pulver ab. Ausb. 0.7 g (58%).

Carbonyl(η^3 -2-hydrothiophen-1,1-dioxid)-bis(trimethylphosphit)cobalt (**11d**): leuchtend gelb gefärbte Substanz, Smp. 81–83°C. Gef.: C, 29.4; H, 5.3; Co, 13.3; P, 13.3; $C_{11}H_{23}CoO_9P_2S$ (452.0) ber.: C, 29.22; H, 5.12; Co, 13.03; P, 13.69%.

c. mit Triphenylphosphan. Diese Umsetzung wird analog mit **11** (0.9 g, 3.4 mmol) und PPh_3 (3.5 g, 13.3 mmol) durchgeführt. Ausb. 1.2 g (70%).

Dicarbonyl(η^3 -2-hydrothiophen-1,1-dioxid)(triphenylphosphan)cobalt (**11a**): hellgelbes, stabiles Pulver, Smp. 182–184°C. Gef.: C, 58.3; H, 4.1; Co, 11.3; P, 6.1; $C_{24}H_{20}CoO_4PS$ (494.4) ber.: C, 58.31; H, 4.07; Co, 11.92; P, 6.26%.

d. mit Trimethylphosphan. **11** (0.3 g, 1.1 mmol) und 3 ml PMe_3 werden in 40 ml Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht ein weißlich-gelber Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Lösung auf 70°C wieder fast auflöst. Man hält die Temperatur während 4 h auf 70°C, filtriert die orange gewordene Lösung und engt das Filtrat ein. Den öligen Rückstand extrahiert man mit Essigester und engt das Extrakt erneut ein, wobei **11e** als Öl zurückbleibt, das sich auch in der Kälte nicht verfestigt. Ausbeute 0.25 g (63%).

Carbonyl(η^3 -2-hydrothiophen-1,1-dioxid)-bis(trimethylphosphan)cobalt (**11e**): oranges luftempfindliches Öl. $C_{11}H_{23}CoO_3P_2S$. Wegen der öligen Konsistenz erfolgten keine Elementaranalysen.

e. mit Tributylphosphan. **11** (0.3 g, 1.1 mmol) und 4 ml PBu_3 werden in 40 ml Toluol 2 h lang zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird bis auf wenige ml eingengt, auf eine Säule gebracht und mit Toluol/Essigester (3/1) eluiert. Nach einem schwach gelben Vorlauf wird eine stark gelbe Fraktion eluiert, die man im Vakuum einengt. Es bleibt ein gelbes, luftempfindliches Öl zurück, das sich auch beim Rühren mit Pentan und nach längerer Kühlung nicht festigt. Ausb. 0.4 g (83%).

Dicarbonyl(η^3 -2-hydrothiophen-1,1-dioxid)(tri-n-butylphosphan)cobalt (**11b**): $C_{18}H_{32}CoO_4PS$. Keine Elementaranalysen.

f. mit DPPE. **11** (0.8 g, 3.0 mmol) und DPPE (1.2 g, 3.8 mmol) werden in 150 ml Toluol 2 h lang auf 80°C erhitzt. Danach wird der filtrierte Ansatz zur Trockne eingengt, der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und chromatographiert. Mit Toluol eluiert unumgesetztes DPPE (gelbe Zone), dann werden mit Toluol/Essigester (3/1) zwei gelbe Fraktionen aufgefangen. Die erste enthält $Co(CO)_2$ (DPPE)(TDO-H) (0.4 g, 21%), die zweite $Co(CO)(DPPE)(TDO-H)$ (0.7 g, 38%).

(η^1 -Bis(diphenylphosphino)ethan)dicarbonyl(η^3 -2-hydrothiophen-1,1-dioxid)cobalt (**11h**): hellgelbes, fast luftstabiles Pulver; ab 120°C Dunkelfärbung, bei 165°C Zers. (Gef.: C, 58.8; H, 4.5; Co, 11.3; P, 7.9; $C_{32}H_{29}CoO_4P_2S$ (630.3) ber.: C, 60.98; H, 4.60; Co, 9.35; P, 9.82%.

(η^2 -Bis(diphenylphosphino)ethan)carbonyl(η^3 -2-hydrothiophen-1,1-dioxid)cobalt (**11i**): dunkelgelbe, luftstabile Kristalle, Smp. 235–237 °C. Gef.: C, 61.4; H, 4.8; Co, 9.3; P, 9.7; $C_{31}H_{29}CoO_3P_2S$ (602.4) ber.: C, 61.81; H, 4.85; Co, 9.78; P, 10.27%.

g. mit DPPM. **11** (0.6 g, 2.3 mmol) und DPPM (1.3 g, 3.4 mmol) in 60 ml Toluol werden 2 h lang auf 60 °C erhitzt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.7 g (49%).

(η^1 -Bis(diphenylphosphino)methan)dicarbonyl(η^3 -2-hydrothiophen-1,1-dioxid)cobalt (**11f**): gelbes Pulver, löslich in CH_2Cl_2 ; Smp. 189 °C. Gef.: C, 60.0; H, 4.4; Co, 10.6; P, 10.4; $C_{31}H_{27}CoO_4P_2S$ (616.5) ber.: C, 60.34; H, 4.37; Co, 9.55; P, 10.04%.

h. Thermische Umwandlung von **11f** in **11g**. **11f** (0.4 g, 0.6 mmol), suspendiert in 50 ml Toluol, wird 3 h lang auf 100 °C erhitzt. Das Filtrat wird eingengt, der Rückstand ergibt bei säulenchromatographischer Trennung mit Toluol/Essigester (4/1) zunächst geringe Mengen an **11f**, dann gelbes **11g** (0.25 g, 71%).

(η^2 -Bis[(diphenylphosphino)methan]carbonyl(η^2 -2-hydrothiophen-1,1-dioxid)cobalt (**11g**): dunkelgelbes luftstabiles Pulver, Smp. 183 °C. Gef.: C, 59.9; H, 4.9; $C_{30}H_{27}CoO_4P_2S$ (588.5) ber.: C, 61.23; H, 4.62%.

Dank

Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Kopf danken wir für Hilfe bei den Röntgenmessungen und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.

Literatur

- (a) E. Weiss und W. Hübel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11** (1959) 42; (b) E. Weiss, R.G. Merényi und W. Hübel, *Chem. Ind.*, **40** (1960); (c) E. Weiss, R.G. Merényi und W. Hübel, *Chem. Ber.*, **95** (1962) 1170; (d) K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **128** (1977) 389.
- Y.L. Chow, J. Fossey und R.A. Perry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 501.
- R. Albrecht und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **399** (1990) 163.
- (a) W.J. Bailey und E.W. Cummings, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 1932; (b) M.S. Raasch in S. Gronowitz (Hrsg.), *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 44, Part 1, J. Wiley and Sons Inc., New York, 1985.
- K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem.*, **95** (1983) 729.
- G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- (a) J.S. Drage und K.P.C. Vollhardt, *Organometallics*, **1** (1982) 1545; (b) *ibid.*, **4** (1985) 389.
- (a) O. Hinsberg, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, **48** (1915) 1611; (b) W.J.M. v. Tilburg, *Synth. Comm.*, **6** (1976) 583.
- (a) R. Albrecht, Dissertation Universität Hamburg 1988; (b) A. Krebs, E. Franken, M. Müller, J. Ohrenberg, R. Albrecht und E. Weiss, unveröffentlicht.
- R.F. Heck, *Adv. Organomet. Chem.*, **4** (1966) 243.
- 4-Brom-2-sulfolen ist eine Zwischenstufe bei der Synthese von **1**; vgl [2,3].
- (a) R. Colton, B.F. Hoskins und K. McGregor, *Austr. J. Chem.*, **40** (1987) 1471; (b) G.B. Jackson, B.L. Shaw und M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1489.
- Bei der Reaktion mit DPPE wurden noch Spuren weiterer, nicht näher charakterisierter Produkte erhalten. Möglicherweise handelt es sich um Komplexe mit verbrückenden DPPE-Liganden.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS 54952, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefragt werden. Strukturlösungen i.a. mit direkten Methoden [15]. Strukturzeichnungen mit ORTEP-Programm [16].

- 15 (a) G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Programs for crystal structure solution, Univ. Göttingen, 1986; (b) G.M. Sheldrick, SHELX-76, Programs for crystal structure determination, Univ. Cambridge, England, 1976.
- 16 C.K. Johnson, ORTEP, Bericht ORNL-3794, revidierte Fassung. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, V. U.S.A.
- 17 J.H. Bieri, A.S. Dreiding, T.C.C. Gartenmann, E.R.F. Gesing, R.W. Kunz und R. Prewé, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 241.
- 18 T. Valéri, Dissertation, Universität Hamburg 1986.
- 19 (a) J. Potenza, R. Johnson, D. Mastropaolo und A. Efraty, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C13; (b) K. Cann, P.E. Reiley, R.E. Davies und R. Pettit, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1421.
- 20 K.P. Zeller und S. Berger, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 858.
- 21 C.G. Overberger, H.J. Mallon und R. Fine, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4958.
- 22 B. Böttcher und F. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.*, 574 (1951) 218.
- 23 W. Diltthey, W. Schommer, W. Höschen und H. Dierichs, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, 68 (1935) 1159.
- 24 H. Wynberg und U.E. Wiersum, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1058.