

Journal of Organometallic Chemistry, 399 (1990) 163–188
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21155

Thiophendioxide und ihre Eisencarbonyl-Komplexe *

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 30. Mai 1990)

Abstract

Thiophen-1,1-dioxid (TDO), which is stable in solution only for a short period, and its (stable) phenyl-substituted derivatives are η^4 -donor ligands and form complexes with the $\text{Fe}(\text{CO})_3$ moiety. In these compounds the CO groups may be replaced stepwise by phosphanes (PMe_3 , PPh_3 , PBu_3) or phosphites ($\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$). Total substitution is possible with $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-TDO})$. Electronic effects due to substitution can be followed by IR and NMR-spectroscopy. A novel η^2 -thiophendioxide complex, $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\eta^2\text{-TDO})$, and a compound with a σ -bonded 3-sulfolene-3-yl ligand, $\text{FeBr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\sigma\text{-C}_4\text{H}_5\text{SO}_2)$, have also been obtained. These compounds and the following three have been characterized by X-ray diffraction: $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-TDO})$, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-3,4-diphenylthiophendioxide})$ and 3a,7a-dihydrobenzo[b]thiophene-1,1-dioxide formed by dimerisation of thiophendioxide and subsequent SO_2 -elimination.

Zusammenfassung

Sowohl das nur in Lösung kurzfristig haltbare Thiophen-1,1-dioxid (TDO) als auch seine (stabilen) Phenyl-Derivate sind η^4 -Donor-Liganden und bilden Komplexe mit der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe. In ihnen können die CO-Gruppen schrittweise durch Phosphan- (PMe_3 , PPh_3 , PBu_3) oder Phosphit-Liganden ($\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$) ersetzt werden. Bei $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-TDO})$ gelingt sogar eine Totalsubstitution. Die bei der Substitution auftretenden elektronischen Effekte lassen sich IR- und NMR-spektroskopisch verfolgen. Ferner wurden ein erster η^2 -Thiophendioxid-Komplex, $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\eta^2\text{-TDO})$ und ein Komplex mit dem σ -gebundenen 3-Sulfolen-3-yl-Liganden, $\text{FeBr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\sigma\text{-C}_4\text{H}_5\text{SO}_2)$ erhalten. Durch Röntgenstrukturanalysen wurden die zuletzt genannten beiden Verbindungen charakterisiert, ferner $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-TDO})$, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-3,4-diphenylthiophendioxid})$ und das aus Thiophendioxid durch Dimerisierung und nachfolgender SO_2 -Abspaltung gebildete 3a,7a-Dihydrobenzo[b]thiophen-1,1-dioxid.

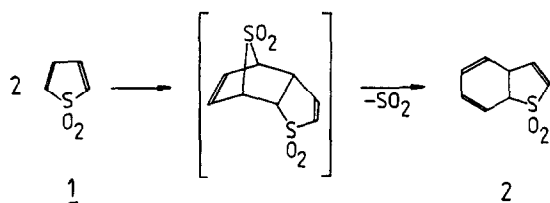
Einführung

Substituierte Thiophendioxide, z.B. ihre Methyl- oder Phenyl-Derivate, sind chemisch und thermisch recht beständig. Ihre Befähigung als 4-Elektronen-Donatoren in Koordinationsverbindungen mit niedervalenten Metallen zeigte sich

* Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Helmut Behrens zum 75. Geburtstag gewidmet.

zuerst am Beispiel von Tricarbonyleisen-Komplexen [1,2]. In diesem Verhalten besteht große Ähnlichkeit mit den Cyclopentadienonen. Klarheit über die Strukturverhältnisse verschaffte eine erste Röntgenbeugungsuntersuchung an Tricarbonyl(η^4 -3,4-dimethylthiophendioxid)eisen [3].

Demgegenüber ist unsubstituiertes Thiophendioxid (TDO, **1**) nur in Lösung kurzzeitig haltbar; es dimerisiert und polymerisiert innerhalb weniger Stunden. Das primär gebildete Diels-Alder-Dimer ist nicht faßbar. Erst das durch spontane SO_2 -Abspaltung entstandene **2** (früher ungenau als "dimeres Thiophendioxid" bezeichnet) ist isolierbar und wurde im Rahmen dieser Untersuchungen röntgenographisch als 3a,7a-Dihydrobenzo[*b*]thiophen-1,1-dioxid (**2**) charakterisiert.



TDO wurde erst relativ spät synthetisiert [4], spielt jedoch als intermediär darstellbarer Synthesebaustein in der organischen Chemie eine nicht unbedeutende Rolle, etwa zur Darstellung von ungesättigten Ringen wie Cycloheptatrienen und Azulenen [5].

Bekanntlich bietet sich durch Komplexierung die Möglichkeit zur Stabilisierung labiler Systeme, wie z.B. von unsubstituiertem Cyclopentadienon [2,6]. Als einziger Komplex des TDO war bisher $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{TDO})$ (**3**) in einer Kurzmitteilung ohne Angabe präparativer Details beschrieben worden [7]. Er wurde photochemisch aus TDO und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhalten. Wir berichten hier über weitere Synthesemöglichkeiten für **3**, sein Reaktionsverhalten und die strukturelle Charakterisierung der Produkte. Ferner werden einige Tricarbonyleisen-Komplexe substituierter Thiophendioxide vorgestellt. Über Cobalt-Komplexe des TDO werden wir später berichten.

Thiophendioxid (**1**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{TDO})$ (**3**). Charakterisierung von 3a,7a-Dihydrobenzo[*b*]thiophen-1,1-dioxid (**2**)

Die stabilen substituierten Thiophendioxide sind ohne Schwierigkeit aus den entsprechenden Thiophenen mit starken Oxidationsmitteln (H_2O_2 [8a], Perbenzoesäure [8b] oder 3-Chlorperbenzoesäure [8c]) sowie nach speziellen Verfahren erhältlich. Demgegenüber wurde das wesentlich reaktionsfähigere TDO in einer komplizierten sechsstufigen Synthese erhalten [4]. Kernstück dieser Darstellung ist eine doppelte schrittweise Dehydrobromierung von 3,4-Dibromsulfolan. Durch direkte Einwirkung von zwei Äquivalenten Triethylamin auf die Dibromverbindung kann die Synthese wesentlich verkürzt werden [24]. Die so erhaltenen Lösungen von TDO (welche noch kleine Mengen des Zwischenprodukts 4-Brom-2-sulfolen enthielten) setzten wir mit verschiedenen Metallcarbonyl-Verbindungen um. Dabei entstand neben metallorganischen Produkten fast immer etwas **2** mit der in Fig. 1 abgebildeten und später diskutierten Festkörperstruktur.

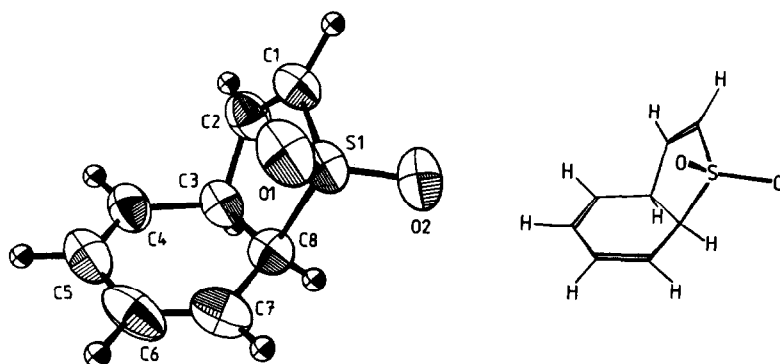
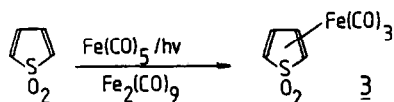


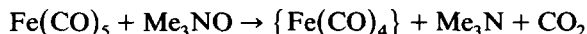
Fig. 1. ORTEP-Zeichnung und Strichzeichnung von 3a,7a-Dihydrobenzo[b]thiophen-1,1-dioxid (2). Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar (Temperaturfaktoren der H-Atome $B = 1.0$ gesetzt).

Tricarbonyl(η^4 -thiophendioxid)eisen (3)

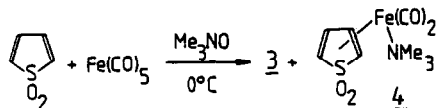
Die schon erwähnte Darstellung von 3 in einer photochemischen Reaktion aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und TDO konnte bestätigt und hierfür eine Arbeitsvorschrift ausgearbeitet werden. Außerdem wurde 3 auch durch Umsetzung von TDO mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhalten. Auch hierbei bildet sich stets etwas 2.



Eine weitere, neuere Darstellungsweise für Komplexe des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dien})$ beruht auf der aktivierenden Wirkung von Trimethylaminoxid [9]; das intermediär entstehende $\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$ addiert dann unter sehr milden Reaktionsbedingungen Diene.



Diese in neuerer Zeit häufig benutzte Methode [10] ließ sich auf die Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{TDO})$ übertragen. Neben 3 bildete sich überraschend noch das spektroskopisch charakterisierte Nebenprodukt $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)(\text{TDO})$ (4), in dem ein CO-Ligand durch Trimethylamin substituiert ist. Diese Reaktion hat Parallelen in der Literatur [11].



Komplexe phenylsubstituierter Thiophendioxide

In diesem Zusammenhang untersuchten wir auch folgende phenylsubstituierten Verbindungen Tricarbonyl(η^4 -3,4-diphenylthiophendioxid)eisen (5), Tricarbonyl(η^4 -2,5-diphenylthiophendioxid)eisen (6), Tricarbonyl(η^4 -tetraphenylthiophendioxid)eisen (7).

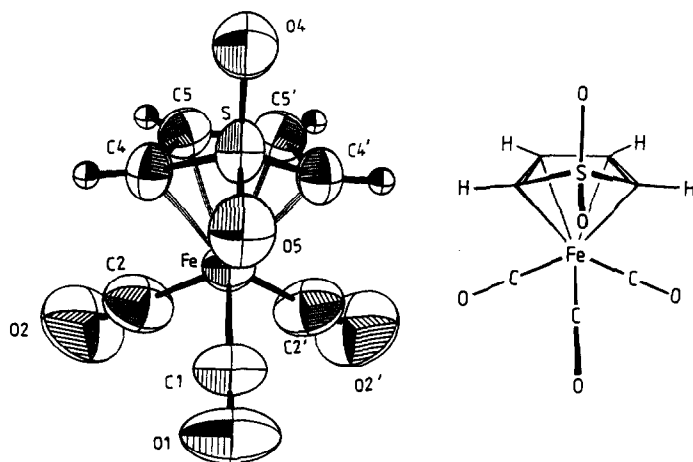


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung und Strichzeichnung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-TDO})$ (3). Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar (Temperaturfaktoren der H-Atome $B = 1.0$ gesetzt).

5 und 6 wurden sowohl mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, als auch photochemisch mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ synthetisiert (Ausbeuten ca. 50%). 7, bisher nur thermisch aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dargestellt [1,2], ließ sich einfacher mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gewinnen. Von 5 wurde gleichfalls die Kristallstruktur bestimmt (Fig. 3); sie beweist eindeutig die η^4 -Bindung des Liganden. Einzelheiten hierzu sowie spektroskopische Ergebnisse werden an späterer Stelle diskutiert. Thiophendioxide sind stark elektronenziehende Liganden und zeigen komplexchemisch große Ähnlichkeit zu den Cyclopentadienonen, wie deutlich aus den IR- und NMR-Spektren hervorgeht.

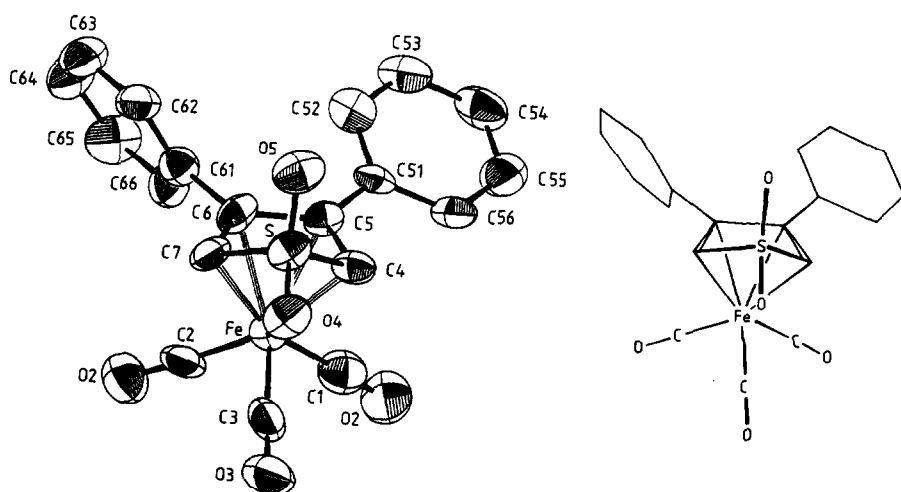
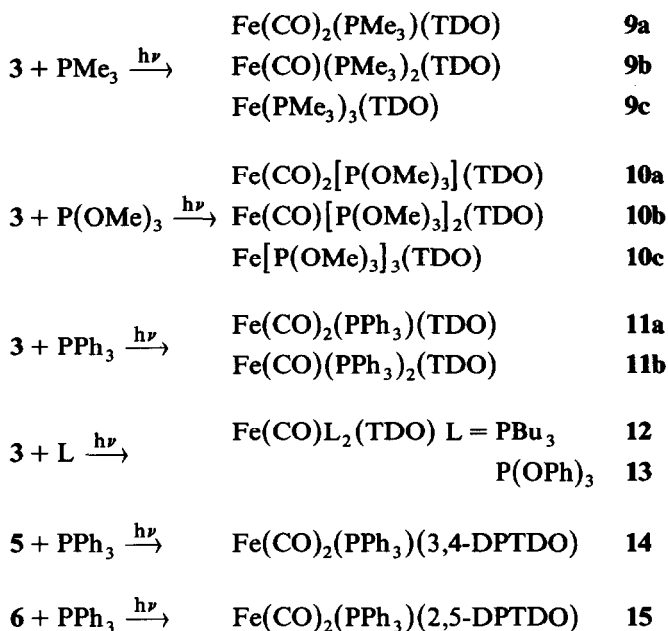


Fig. 3. ORTEP-Zeichnung und Strichzeichnung von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-3,4-diphenylthiophendioxide})$ (5). Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

CO-Substitution in Tricarbonyleisen-Thiophendioxid-Komplexen durch Phosphane und Phosphite

Eine typische Reaktion von Komplexen des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dien})$ ist die Substitution von Carbonylgruppen durch Phosphane oder Phosphite. Folgende Reaktionen wurden unter photochemischer Aktivierung der Ausgangsverbindungen durchgeführt:



Bemerkenswert ist das Auftreten auch von Di- und Trisubstitutionsprodukten bei den TDO-Komplexen, da normalerweise in $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dien})$ -Komplexen unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur eine CO-Gruppe ausgetauscht wird.

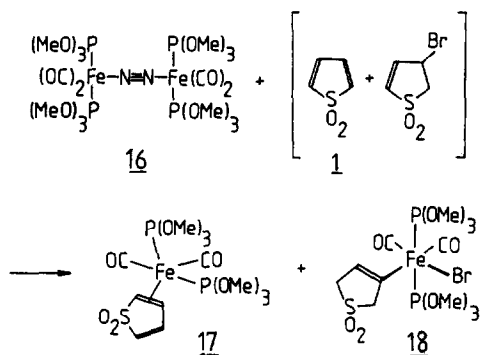
Die Bildung von Komplexverbindungen mit tertiären Phosphanen und Phosphiten wird durch elektronische und sterische Einflüsse gesteuert. Diese Liganden sind schlechtere π -Akzeptoren als Carbonylgruppen. Somit bewirkt ihr Eintritt in den Komplex eine beträchtliche Erhöhung der Elektronendichte am Metall, wie IR- und NMR-spektroskopisch gezeigt wird. Dieser Effekt kann durch weitere elektronenziehende Liganden wie Thiophendioxid abgefangen werden; nur so ist der Ersatz von mehr als einer Carbonylgruppe möglich. Weiterhin spielen auch sterische Effekte eine Rolle. Wir beobachteten Dreifachsubstitution nur mit dem unsubstituierten Thiophendioxid und auch dann nur mit PMe_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$, deren Raumbeanspruchung—gemessen an den TOLMANNschen Kegelwinkeln [12]—deutlich geringer ist als die von $\text{P}(\text{OPh})_3$, PBu_3 oder PPh_3 .

Die zunehmende Substitution durch Phosphane oder Phosphite äußert sich in den IR-Spektren in bekannter Weise durch eine langwellige Verschiebung der CO-Streckschwingungen. Sie manifestiert sich auch in einer Farbvertiefung: z.B. sind **3** und **9a** noch beinahe farblos, **9c** ist kräftig gelb gefärbt.

Umsetzung von Thiophendioxid mit $\{\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}_2(\text{N}\equiv\text{N})$ (**16**)

Bei der Umsetzung von TDO mit Eisencarbonylen wurde die Bildung von Verbindungen mit η^2 -koordiniertem Liganden nicht beobachtet; gleichfalls konnte kein Komplex isoliert werden, in dem ein TDO-Fragment zwei Metallatome verbrückt, wie dies etwa mit Butadien- [13] und Fulven-Liganden [14] gelingt. Mit Benzo[*b*]thiophendioxid ließ sich zwar ein Tetracarbonyleisen-Komplex isolieren; er wird jedoch entscheidend durch die Erhaltung der Aromatizität im ankondensierten Benzolring begünstigt [15].

Zur gezielten Darstellung von η^2 -TDO-Komplexen schienen Eisenverbindungen geeignet, die neben vier fest gebundenen Liganden eine leicht abspaltbare Gruppe enthalten [16]. So zerfällt $\{\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}_2(\text{N}\equiv\text{N})$ (**16**) glatt unter N_2 -Abspaltung in zwei reaktive $\{\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}$ -Teilchen, die andere Liganden addieren können, wie kürzlich mehrfach gezeigt wurde [18]. **16** selbst wird durch Bestrahlung einer Lösung von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ unter gleichzeitigem Durchleiten von N_2 erhalten. Wir fanden, daß es unter sehr milden Bedingungen mit TDO-Lösungen reagiert.



Dabei entstehen der gesuchte η^2 -TDO-Komplex **17** und unerwartet **18**, da die eingesetzte TDO-Lösung noch die Vorstufe 4-Brom-2-sulfolen enthielt. Beide Verbindungen wurden röntgenographisch und spektroskopisch charakterisiert. Aufgrund spektroskopischer Befunde wird in Lösung ein intramolekularer Umlagerungsprozess nach dem bekannten BERRY-Mechanismus [19] postuliert, der beide Phosphitgruppen gleichwertig erscheinen läßt. Die Festkörperstrukturen von **17** und **18** gehen aus den Fig. 4 und 5 hervor.

Komplex **18** mit einem σ -gebundenen Dihydrothiophendioxid entsteht durch oxidative Addition von 4-Brom-2-sulfolen an das koordinativ ungesättigte Fragment $\{\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}$ unter Bruch der C–Br-Bindung. Oxidative Additionen von Alkylhalogeniden an ähnliche Fe-Fragmente sind bekannt [18d]. Auch der dem μ - N_2 -Komplex ähnliche Acetonitril-Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2(\text{NCCH}_3)$ reagiert gleichfalls mit einigen Alkyliden unter Einschiebung in die C–I-Bindung [20].

Ein weiterer bemerkenswerter Aspekt bei der Entstehung von **18** ist die Wanderung der Doppelbindung im Fünfring-Liganden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt die Lage der Doppelbindung anhand der Bindungslängen und der trigonal planaren Umgebung des unmittelbar an das Fe-Zentrum koordinierten C-Atoms.

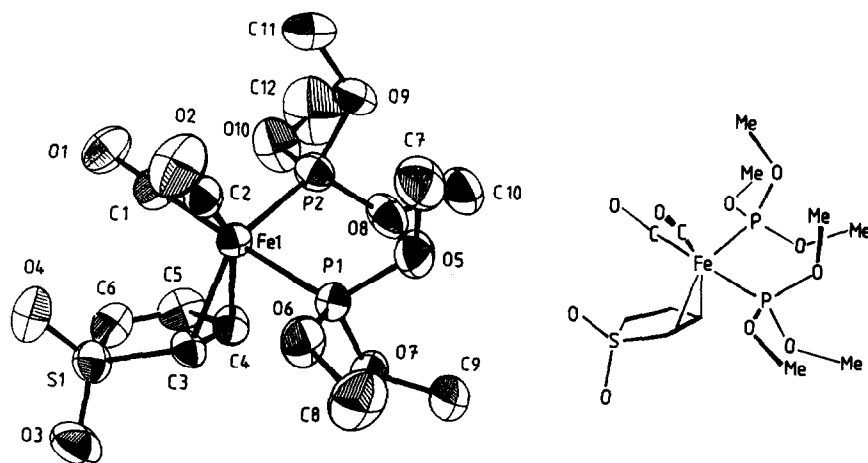


Fig. 4. ORTEP- und Strichzeichnung von *cis*-Dicarbonyl(η^2 -thiophendioxid)-*cis*-bis(trimethylphosphit)eisen, $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\eta^2\text{-TDO})$ (17). Die Ellipsoide stellen den Bereich 40%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

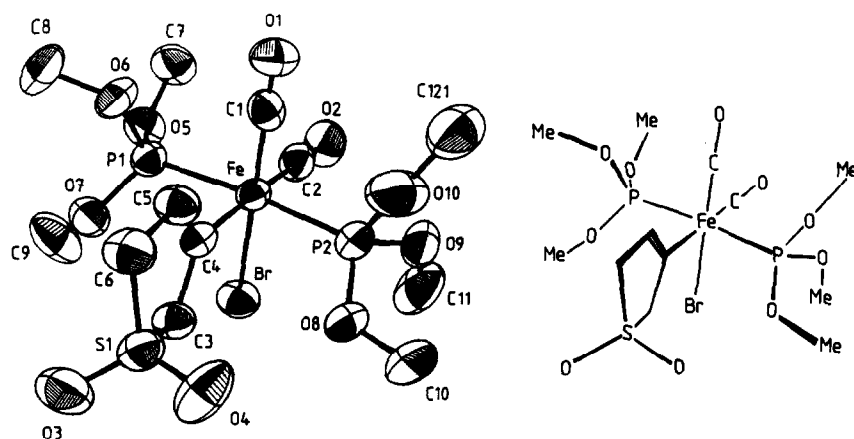


Fig. 5. ORTEP- und Strichzeichnung von Bromo-*cis*-dicarbonyl(3-sulfolen-3-yl)-*trans*-bis(trimethylphosphit)eisen, $\text{FeBr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\sigma\text{-C}_4\text{H}_5\text{SO}_2)$ (18). Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

Derartige Isomerisierungen scheinen typisch zu sein für Verbindungen vom 2-Sulfolen-Typ [21*].

IR- und NMR-Spektren

Die Tabellen 1–3 fassen IR- und NMR-spektroskopische Ergebnisse zusammen; ausgewählte Beispiele werden anschließend diskutiert.

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

Tabelle 1

IR-Daten ($\nu(\text{CO})$) von Thiophendioxid- $\text{Fe}(\text{CO})_n\text{L}_m$ -Komplexen ($n + m = 3$)

Verbindung		Wellenzahl (cm^{-1}) ^a
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{TDO})$	3	2091, 2036, 2018
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{TDO})$	9a	2019, 1962
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{TDO})$	9b	1920
$\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3](\text{TDO})$	10a	2036, 1981
$\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{TDO})$	10b	1970
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{TDO})$	11a	2024, 1970
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{TDO})$	11b	1936
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{PBu}_3)_2(\text{TDO})$	12	1915
$\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2(\text{TDO})$	13	1987
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NMe}_3)(\text{TDO})$	4	2019, 1957
$\text{Fe}(\text{CO})_3(3,4\text{-DPTDO})$	5	2086, 2034, 2015
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(3,4\text{-DPTDO})$	14	2015, 1962
$\text{Fe}(\text{CO})_3(2,5\text{-DPTDO})$	6	2083, 2030, 2017
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(2,5\text{-DPTDO})$	15	2016, 1967
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{TPTDO})$	7	2087, 2027, 2008
$\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\eta^2\text{-TDO})$	17	2011, 1962
$\text{FeBr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\sigma\text{-C}_4\text{H}_5\text{SO}_2)$	18	2044, 1988

^a In CH_2Cl_2 . *$\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-thiophendioxid})\text{eisen (3)}$*

Infolge der bereits erwähnten stark elektronenziehenden Wirkung des Thiophendioxid-Liganden werden die $\nu\text{-CO-IR-Banden}$ zu sehr hohen Wellenzahlen (2091, 2036, 2018 cm^{-1}) verschoben (vgl. $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-cyclopentadienon})$: 2077, 2019, 2002.5 [13]). Aufgrund dieser Werte erscheint die Sulfongruppe etwas elektronenziehender als die Carbonylgruppe.

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ sind H_α (2,5) und H_β (3,4) magnetisch nicht äquivalent (vgl. auch [7]). Das Spektrum eines solchen $\text{AA}'\text{XX}'\text{-Systems}$ wurde berechnet [25]; es ergaben sich zwei Halbspektren mit je 10 Linien. Experimentell werden zwei Multipletts gleicher Intensität beobachtet, die im Vergleich zum freien Liganden hochfeldverschoben sind. Die Resonanzen der H_α -Atome (benachbart zur Sulfongruppe) liegen bei höherem Feld als für H_β ; Ursache ist die Abschirmung durch den Anisotropieeffekt der benachbarten SO_2 -Gruppe [26]. Auch im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ zeigt sich infolge Komplexierung eine Hochfeldverschiebung und Differenzierung der C-Signale. Die der Sulfongruppe benachbarten C_α -Atome treten bei höherem Feld in Resonanz als die C_β -Atome, wie auch bei den Komplexen substituierter Thiophendioxide gefunden wird.

 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-3,4-diphenylthiophendioxid})\text{eisen (5)}$, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-2,5-diphenylthiophendioxid})\text{eisen (6)}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-tetraphenylthiophendioxid})\text{eisen (7)}$

Auch in **5** sind die H_α -NMR-Signale gegenüber dem freien Liganden zu höherem Feld verschoben; der Abschirmungseffekt ist für H_β in **6** etwas weniger ausgeprägt. Als Vergleich bieten sich die Spektren der Tricarbonyleisen-Komplexe von 3,4-Dimethylthiophendioxid [3] und 2,5-Dimethylthiophendioxid [7] an.

Phosphan- und Phosphit-Substitutionsprodukte

Der Eintritt von Phosphanen oder Phosphiten bewirkt eine zunehmende langwellige Verschiebung der CO-Streckschwingungen. Phosphite sind stärkere π -

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten von Thiophendioxid-Fe(CO)_nL_m-Komplexen (*n* + *m* = 3) (80 MHz, CDCl₃)

Verbindung		Chem. Verschiebung δ (ppm)
TDO [24]	1	6.64 (M, H _α) 6.38 (M, H _β)
Fe(CO) ₃ (TDO)	3	5.74 (M, H _β) 4.26 (M, H _α)
Fe(CO) ₂ (PMe ₃)(TDO)	9a	5.26 (M, 2 H) 3.74 (M, 2 H) 1.60 (D, CH ₃ , <i>J</i> (P-H) = 12.7 Hz)
Fe(CO)(PMe ₃) ₂ (TDO)	9b	4.81 (M, 2 H) 3.23 (M, 2 H) 1.47 (M, 18 H)
Fe(PMe ₃) ₃ (TDO)	9c	4.33 (M, 2 H) 2.68 (M, 2 H) 1.34 (M, 27 H)
Fe(CO) ₂ [P(OMe) ₃](TDO)	10a	5.37 (M, 2 H) 3.90 (M, 2 H) 3.66 (D, 9 H, <i>J</i> (P-H) = 11.8 Hz)
Fe(CO)[P(OMe) ₃] ₂ (TDO)	10b	5.11 (M, 2 H) 3.49 (M, 2 H) 3.67 (T, 18 H)
Fe[P(OMe) ₃] ₃ (TDO)	10c	4.86 (M, 2 H) 3.25 (M, 2 H) 3.85–3.56 (M, 27 H)
Fe(CO) ₂ (PPh ₃)(TDO)	11a	7.55–6.90 (M, 15 H, Ph) 5.17 (M, 2 H) 3.48 (M, 2 H)
Fe(CO)(PPh ₃) ₂ (TDO)	11b	7.50–6.90 (M, 30 H, Ph) 4.40 (M, 2 H) 2.90 (M, 2 H)
Fe(CO)(PBu ₃) ₂ (TDO)	12	4.80 (M, 2 H) 3.15 (M, 2 H) 1.68–1.75 (M, 12 H, P-CH ₂ -) 1.45–1.35 (M, 24 H, -CH ₂ CH ₂ -) 1.15–0.94 (M, 18 H, -CH ₃)
Fe(CO)[P(OPh) ₃] ₂ (TDO)	13	7.36–7.10 (M, 30 H, OPh) 4.67 (M, 2 H) 2.98 (M, 2 H)
Fe(CO) ₂ (NMe ₃)(TDO)	4	5.52 (M, 2 H) 3.43 (M, 2 H) 2.45 (S, 9 H, Me)
3,4-DPTDO		6.9 (S, 2 H _α)
Fe(CO) ₃ (3,4-DPTDO)	5	4.55 (S, 2 H _α) 7.35 (M, 10 H, Ph)
Fe(CO) ₃ (PPh ₃)(3,4-DPTDO)	14	4.06 4.03 (D, 2 H <i>J</i> (P-H) = 2.8 Hz) 7.70–7.15 (M, 25 H, Ph)
2,5-DPTDO [8c]		7.05 (S, 2 H _β) 7.4–8 (M, 10 H, Ph)
Fe(CO) ₃ (2,5-DPTDO)	6	6.05 (S, 2 H _β) 7.8–7.4 (M, 10 H, Ph)
Fe(CO) ₂ (PPh ₃)(2,5-DPTDO)	15	5.52 5.48 (D, 2 H, <i>J</i> (P-H) = 2.8 Hz) 7.58–7.15 (M, 25 H, Ph)
Fe(CO) ₃ (TPTDO)	7	7.6 (M, Ph), 7.1 (M, Ph)
Fe(CO) ₂ [P(OMe) ₃] ₂ (η ² -TDO)	17	7.09 (M, H) 5.66 (D, H) 3.45 (M, 2 H) 3.74 (D, 9 H, Me, <i>J</i> (P-H) = 11.3 Hz)
FeBr(CO) ₂ [P(OMe) ₃] ₂ (σ-C ₄ H ₅ SO ₂)	18	3.83 (T, 6 H, Me, <i>t</i> = 10.4 Hz) 6.01 (Vinyl-H) 4.26 u. 3.39 (2H _α)

Akzeptoren als Phosphane, was sowohl in den IR- als auch ¹H-NMR-Spektren deutlich wird. Phosphite erniedrigen in stärkerem Maße die Elektronendichte am Metall, wodurch die Rückbindung in der Fe–C–O-Bindung weniger geschwächt wird. Die Erhöhung der Elektronendichte am Metall ist auch in den ¹H-NMR-Spektren erkennbar: die Resonanzen der H-Atome des TDO-Liganden verschieben sich mit zunehmender PR₃- bzw. P(OMe)₃-Substitution zu hohem Feld. Bei PMe₃-

Tabelle 3

¹³C-NMR-Daten von Thiophendioxid-Fe(CO)_nL_m-Komplexen (*n* + *m* = 3) (80 MHz, CDCl₃)

Verbindung		Chem. Verschiebung δ (ppm)
TDO	1	129.1 (C _α und C _β) [24]
Fe(CO) ₃ (TDO)	3	206.1 (CO) 79.6 (C _β) 68.8 (C _α)
Fe(CO) ₂ (NMe ₃)(TDO)	4	59.6 (Me) 80.8 und 58.5 (je 2C, TDO) 215 (? CO)
Fe(CO) ₃ (3,4-DPTDO)	5	99.8 (C _β) 68.3 (C _α) 130 (M, Ph) 206.3 (CO)
2,5-DPTDO		141.8 120.5
Fe(CO) ₃ (2,5-DPTDO)	6	84.7 80.3 131–127 (M, Ph) 206.7 (CO)
Fe(CO) ₃ (TPTDO)	7	100.4 (C _β) 84.4 (C _α) 131.5–127 (M, Ph) 207.3 (CO)
FeBr(CO) ₂ [P(OMe) ₃] ₂ (σ-C ₄ H ₅ SO ₂)	18	54.7 (Me) 67.1 und 59.4 (–CH ₂ –) 129.2 (t-C)

Substituenten beträgt die Verschiebung pro hinzukommender PMe₃-Gruppe etwa 0.5 ppm, bei Trimethylphosphit 0.25 bis 0.35 ppm.

Im Spektrum von **10a** erkennt man neben den H-Signalen des TDO-Liganden noch ein charakteristisches Dublett (³¹P–¹H-Kopplung) für die Methylgruppen. In **10b** erzeugen zwei P(OMe)₃-Gruppen ein Triplett, unter dem sich auch das Signal für die H_α-Atome des koordinierten TDO verbirgt. **10c** zeigt keine aufgelösten Signale mehr. In **12** erscheinen die TDO-H-Signale bei nahezu denselben Werten wie im PMe₃-Derivat **9b**. Die Alkyl-Kette im Phosphan-Liganden verursacht drei Paare von Multipletts (0.8 bis 2.0 ppm). **13** zeigt das charakteristische Multiplett der Phenyl-Protonen; die Signale des TDO-Liganden sind hier ungewöhnlich stark verschoben.

Fe(CO)₂(NMe₃)(TDO) (4)

Strukturbeweisend für **4** sind das IR- (zwei IR-Banden gleicher Intensität im ν(CO)-Bereich; daneben die typischen SO₂-Schwingungen) und die NMR-Spektren. Im ¹H-Spektrum erkennt man die Methylgruppen und das koordinierte TDO an zwei Multipletts (Hochfeldverschiebung gegenüber **3**). Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Signal für die Methylgruppen und zwei Signale gleicher Intensität für die paarweise äquivalenten C-Atome im TDO-Liganden. Den C-Atomen der CO-Gruppen wird mit einiger Vorsicht ein schwaches Signal bei 215 ppm zugeordnet.

Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂(η²-TDO) (17)

Im IR-Spektrum finden sich zwei ν-CO-Absorptionen mit ungleichen Intensitäten, was auf einen Winkel größer als 90° zwischen den CO-Gruppen schließen läßt. Auch das ¹H-NMR-Spektrum deutet darauf hin, daß die Struktur in Lösung nicht mit der Festkörperstruktur übereinstimmt. Die Signale der Protonen an der unkoordinierten Doppelbindung erscheinen als zwei Multipletts. Aufgrund spektroskopischer Erfahrungen bei substituierten Thiophendioxiden und dem Aufspaltungsmuster wird das Dublett bei 5.66 ppm dem der Sulfongruppe benachbarten

H-Atom zugeordnet. Die beiden Protonen der koordinierten Doppelbindung ergeben ein unübersichtliches Multipllett bei 3.45 ppm.

Für die Protonen der $P(OMe)_3$ -Gruppen sollten sich bei einer Inäquivalenz dieser Liganden zwei Signale ergeben, die aufgrund der Kopplung mit den P-Atomen weiter aufgespalten werden. Es wird aber nur ein Dublett beobachtet (3.74 ppm). Die Kopplungskonstante $J(P-H)$ beträgt 11.3 Hz, ein üblicher Wert für Trimethylphosphitgruppen. Wegen dieser Äquivalenz beider $P(OMe)_3$ -Gruppen wird für 17 in Lösung ein intramolekularer Umlagerungsprozeß nach Berry [19] postuliert, durch den beide Phosphit-Liganden magnetisch gleichwertig werden. Diese Annahme wird gestützt durch EHT-Rechnungen [27] an der Modellverbindung $Fe(CO)_2[P(OH)_3]_2$ ($\eta^2-H_2C=C=O$), wo sich nur kleine Energiedifferenzen zwischen allen möglichen trigonal-bipyramidalen Isomeren ergeben.

FeBr(CO)₂[P(OMe)₃]₂(σ -C₄H₅SO₂) (18)

Im IR-spektrum dieses σ -Vinyl-Komplexes findet man erwartungsgemäß zwei $\nu(CO)$ -Schwingungen gleicher Intensität bei hohen Wellenzahlen als Konsequenz der positiven Ladung des Zentralatoms. Im ¹H-NMR-Spektrum verursachen die Protonen der $P(OMe)_3$ -Gruppen ein Pseudotriplett, das typisch für eine *trans*-Anordnung solcher Liganden ist [28]. Bei 6.01 ppm tritt das Vinyl-Proton in Resonanz, während die Signale bei 4.26 und 3.39 ppm von den zur Sulfongruppe benachbarten H-Atomen stammen. Das vergleichbare 3-Phenyl-3-sulfolen zeigt Resonanzen bei 6.31, 4.11 und 4.01 ppm [23]. Im ¹³C-NMR sieht man die MeO-Gruppen bei 54.7 ppm, die Methylen-C-Atome bei 67.1 und 59.4 ppm und das tertiäre Vinyl-C-Atom bei 129.2 ppm. Die Signale der quartären C-Atome gehen im Rauschen unter.

Röntgenographische Untersuchungen [29*]

3a,7a-Dihydrobenzo[b]thiophen-1,1-dioxid (2)

Hellgelbe plattenförmige Kristalle durch Abkühlen einer Essigester/Hexan-Lösung. Strukturlösung (ohne H-Atome) mittels direkter Methoden, Lokalisierung auch der H-Atome durch Verfeinerungsrechnungen (isotrope Temperaturfaktoren für H, anisotrope für übrige Atome).

Fe(CO)₃(η^4 -thiophendioxid)eisen (3)

Hellgelbe Nadeln (aus Essigester/Pentan, ca. 1:1). Strukturbestimmung in der Raumgruppe Pmab (Nichtstandard-Aufstellung von Pbcm) mittels Patterson-Synthese (Fe, S-Atome). Übrige Atome durch Differenzsynthesen und LSQ-Verfeinerung. H-Lagen berechnet und im letzten Zyklus isotrop verfeinert.

Fe(CO)₃(η^4 -3,4-diphenylthiophendioxid)eisen (5)

Hellgelbe Plättchen aus Essigester/Pentan (1:1). Bestimmung der Fe- und S-Lagen mittels Direktmethoden, weitere Atomlagen aus LSQ-Rechnungen und Differenzfouriersynthesen, H-Atome in berechneten Lagen und im letzten LSQ-Zyklus isotrop, alle anderen Atome anisotrop verfeinert.

Fe(CO)₂[P(OMe)₃]₂(η^2 -TDO) (17)

Kleine gelbe Blättchen nach längerem Stehen aus Essigester/Hexan (20 °C). Strukturaufklärung mittels direkter Methoden und Überprüfung der Schwer-

Tabelle 4

Kristallstrukturdaten von 2

Summenformel	C ₈ H ₈ O ₂ S
Molmasse, g mol ⁻¹	168.21
Kristallgröße, mm ³	0.7 × 0.5 × 0.04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Berechnete Dichte, g cm ⁻³	1.44
Formeleinheiten/Zelle	4
Lin. Abs.-Koeff. (Cu-K _α), cm ⁻¹	30.9
Zellparameter (pm, °):	
<i>a</i>	590.1(3)
<i>b</i>	977.2(6)
<i>c</i>	1349.6(7)
<i>β</i>	90.02(4)
Zellvolumen, pm ³ · 10 ⁶	778.2(7)
Gemessener 2 θ -Bereich	5–153.8
Anzahl signifikanter Reflexe	1563
($ F > s(F)$) <i>s</i> :	3 σ
Anzahl verfeinerter Parameter	132
<i>R</i> -Werte <i>R</i>	0.084
<i>R</i> _g	0.102
Gew. [$\sigma(F) + a F ^2$] ⁻¹ <i>a</i> :	0.00002
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Meßtemperatur, K	293

Tabelle 5

Atomkoordinaten und thermische Parameter *U*_{eq} von 2

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
S	0.1071(2)	0.3979(1)	0.8391(1)	0.048(1)
O1	0.0472(7)	0.2564(3)	0.8421(2)	0.068(4)
O2	0.2900(6)	0.4378(4)	0.9029(2)	0.070(3)
C1	-0.1282(8)	0.5015(4)	0.8578(3)	0.058(4)
C2	-0.1884(9)	0.5639(4)	0.7767(3)	0.058(4)
C3	-0.0581(7)	0.5384(4)	0.6832(3)	0.048(4)
C4	-0.2106(9)	0.4712(5)	0.6083(3)	0.057(4)
C5	-0.1563(10)	0.3569(5)	0.5623(3)	0.064(5)
C6	0.0559(11)	0.2890(4)	0.5793(3)	0.070(5)
C7	0.2028(11)	0.3336(4)	0.6464(4)	0.063(5)
C8	0.1545(7)	0.4540(4)	0.7113(3)	0.049(4)
H1	-0.1823(91)	0.5096(60)	0.9394(38)	0.102(17)
H2	-0.3144(90)	0.6173(47)	0.7750(37)	0.062(14)
H3	-0.0170(79)	0.6251(43)	0.6568(32)	0.061(12)
H4	-0.3613(98)	0.5143(61)	0.5903(43)	0.096(19)
H5	-0.2756(77)	0.3312(42)	0.5071(34)	0.068(12)
H6	0.0956(98)	0.1864(58)	0.5472(41)	0.090(18)
H7	0.3475(86)	0.3138(46)	0.6618(32)	0.057(13)
H8	0.2800(86)	0.5048(48)	0.7172(33)	0.068(14)

Tabelle 6

Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 2

Abstand		Winkel	
S–O1	142.8(3)	O1–S–O2	115.6(2)
S–O2	143.5(4)	C1–S–C8	94.9(2)
S–C1	173.7(5)	S–C1–C2	111.6(4)
S–C8	183.1(8)	C1–C2–C3	119.3(4)
C1–C2	130.2(6)	C2–C3–C8	107.4(3)
C2–C3	149.8(6)	C3–C8–S	105.4(3)
C3–C4	150.4(6)	C3–C4–C5	122.8(5)
C4–C5	131.7(6)	C4–C5–C6	121.9(5)
C5–C6	143.5(9)	C5–C6–C7	121.8(5)
C6–C7	132.7(8)	C6–C7–C8	122.3(5)
C7–C8	149.4(6)	C4–C3–C8	114.6(3)
C3–C8	154.8(6)	C7–C8–C3	115.6(4)
		C2–C3–C4	109.3(4)
		C7–C8–S	110.2(3)

atomlagen durch Patterson-Synthese. Zunächst H-Atome in berechneten Lagen, die im letzten LSQ-Zyklus mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Da in der vorliegenden Raumgruppe kein Symmetriezentrum auftritt, konnte durch Inversion der Koordinaten die wahrscheinliche absolute Konfiguration im untersuchten Kristall bestimmt werden.

Tabelle 7

Kristalldaten von 3

Summenformel	$C_7H_4FeO_5S$
Molmasse, g mol^{-1}	255.92
Kristallgröße, mm^3	$0.3 \times 0.2 \times 0.05$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmab$
Berechnete Dichte, g cm^{-3}	1.74
Formeleinheiten/Zelle	4
Lin. Abs. -Koeff. (Cu-K_α), cm^{-1}	16.56
Zellparameter (pm, °):	
<i>a</i>	754.8(3)
<i>b</i>	1095.6(5)
<i>c</i>	1180.4(6)
Zellvolumen, $\text{pm}^3 \cdot 10^6$	976.3(8)
Gemessener 2θ -Bereich	4.5–55.0
Anzahl signifikanter Reflexe	927
($ F > s(F)$) <i>s</i> :	3σ
Anzahl verfeinerter Parameter	81
<i>R</i> -Werte <i>R</i>	0.045
<i>R</i> _g	0.050
Gew. [$\sigma(F) + a F ^2$] ^{−1} <i>a</i> :	0.0006
Diffraktometer	Syntex P2 ₁
Meßtemperatur, K	293

Tabelle 8

Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{eq} von **3**^a

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	0.2500(0)	0.0105(1)	0.2265(1)	0.054(1)
S	0.2500(0)	0.1464(1)	0.4267(1)	0.050(1)
O1	0.2500(0)	0.2518(5)	0.1181(4)	0.124(8)
O2	0.5335(7)	-0.1010(4)	0.0940(4)	0.148(7)
O2'	-0.0335(7)	-0.1010(4)	0.0940(4)	0.148(7)
O4	0.2500(0)	0.1415(4)	0.5489(3)	0.069(4)
O5	0.2500(0)	0.2686(3)	0.3801(3)	0.069(4)
C1	0.2500(0)	0.1595(6)	0.1592(5)	0.081(7)
C2	0.4224(8)	-0.0568(4)	0.1442(4)	0.091(6)
C2'	0.0776(8)	-0.0568(4)	0.1442(4)	0.091(6)
C4	0.4091(5)	0.0512(3)	0.3642(3)	0.051(3)
C4'	0.0909(5)	0.0512(3)	0.3642(3)	0.051(3)
C5	0.3431(5)	-0.0697(3)	0.3711(3)	0.054(3)
C5'	0.1569(5)	-0.0697(3)	0.3711(3)	0.054(3)
H41	0.5226(47)	0.0725(26)	0.3678(26)	0.043(9)
H41'	-0.0226(47)	0.0725(26)	0.3678(26)	0.043(9)
H51	0.4183(52)	-0.1418(31)	0.3667(29)	0.067(11)
H51'	0.0817(52)	-0.1418(32)	0.3677(29)	0.067(11)

^a Die mit (') bezeichneten Atome gehören nicht zur asymmetrischen Einheit, sie sind nur zur Vervollständigung eines Moleküls mit aufgeführt.

FeBr(CO)₂[P(OMe)₃]₂(σ-C₄H₅SO₂) (18)

Kristalle durch Abkühlen einer gesättigten Lösung (Toluol/Essigester/Hexan-Gemisch) auf -20 °C. Alle H-Lagen zunächst berechnet und mehrheitlich im letzten Zyklus individuell und isotrop verfeinert.

Beschreibung der Kristallstrukturen

3a,7a-Dihydrobenzo[b]thiophen-1,1-dioxid (2)

2 enthält einen heterocyclischen Fünfring mit einer Doppelbindung. Die Sulfongruppe ist an zwei C-Atome gebunden, von denen das eine (C1) *sp*²-, das

Tabelle 9

Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in **3**

Abstand		Winkel	
Fe–C1	181.6(7)	C1–Fe–C2	97.7(2)
Fe–C2	178.3(6)	C2–Fe–C2'	93.8(2)
Fe–C4	207.0(4)	C4–Fe–C4'	70.9(2)
Fe–C5	204.4(4)	C4–Fe–C5	40.3(1)
C1–O1	112.1(9)	C5–Fe–C5'	40.2(2)
C2–O2	113.6(7)	Fe–C1–O1	179.7(5)
S–O4	144.3(4)	Fe–C2–O2	178.4(5)
S–O5	144.7(4)	O4–S–O5	114.5(2)
S–C4	175.4(4)	O4–S–C4	113.5(1)
C4–C5	141.7(5)	O5–S–C4	113.0(1)
C5–C5'	140.4(6)	C4–S–C4'	86.4(2)
C4–H41	88.9(35)	S–C4–C5	106.9(3)
C5–H51	97.5(37)	C4–C5–C5'	110.6(3)

Tabelle 10

Kristalldaten von 5

Summenformel	C ₁₉ H ₁₂ FeSO ₅
Molmasse, g mol ⁻¹	408.1
Kristallgröße, mm ³	0.2 × 0.2 × 0.7
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Berechnete Dichte, g cm ⁻³	1.49
Formeleinheiten/Zelle	4
Lin. Abs. -Koeff., cm ⁻¹	9.08
Zellparameter (pm, °):	
<i>a</i>	1041.4(16)
<i>b</i>	1167.2(15)
<i>c</i>	1552.8(23)
<i>α</i>	79.39(12)
<i>β</i>	81.58(12)
<i>V</i>	79.57(13)
Zellvolumen, pm ³ · 10 ⁶	1812.1(5)
Gemessener 2θ-Bereich	2.5–45
Röntgenstrahlung	Mo-K _α
Anzahl signifikanter Reflexe	2885
($ F > s(F)$) <i>s</i> :	4σ
Anzahl verfeinerter Param.	554
R-Werte <i>R</i>	0.071
<i>R</i> _g	0.068
Gew.1.738/[σ(<i>F</i>) + <i>a</i> <i>F</i> ²] ⁻¹ <i>a</i> :	0.00003
Diffraktometer	Syntex P2 ₁
Meßtemperatur, K	293

andere (C8) *sp*³-hybridisiert ist; deshalb ist der Abstand S–C1 auch 10 pm kürzer als S–C8. Das S-Atom ist annähernd tetraedrisch koordiniert; Bindungslängen und -winkel sind im typischen Bereich sulfongruppenhaltiger Verbindungen [32]. Für den aufgeweiteten (O–S–O)-Winkel ist die Abstoßung der O-Atome verantwortlich (O–O 242 pm); entsprechend ist der (C–S–C)-Winkel verkleinert. Die durch die drei Atome der Sulfongruppe definierte Ebene steht senkrecht auf der durch den Fünfring gehenden besten Ebene. Im Gegensatz zum annelierten Benzo[*b*]thiophendioxid [33], das natürlich ein planares System ausbildet, sind in 2 der Fünf- und Sechsring gegeneinander geneigt (60.5°).

Fe(CO)₃(η⁴-thiophendioxid)eisen (3)

Durch das Molekül verläuft eine kristallographische Spiegelebene (Atome Fe, S, O4, O5, C1 und O1); die asymmetrische Einheit wird somit von der Hälfte des Moleküls definiert. Am auffälligsten ist die Abknickung der SO₂-Gruppe. Sie bestätigt den diolefinischen Charakter des Liganden, denn das Eisen ist zweifelsfrei nur an die vier C-Atome gebunden. Die aus den drei Atomen S, C4, C4' definierte Ebene bildet mit der Dien-Ebene einen Winkel von 38.7°. Insofern besteht gute Übereinstimmung mit Fe(CO)₃(3,4-diphenylthiophendioxid, 5) (Abknickung 39.8°). Bei den verwandten Cyclopentadienon-Derivaten ist die Abwinkelung der exocyclischen Carbonylgruppe erheblich geringer (19.6° in Fe(CO)₃(η⁴-cyclopentadienon) [34], 16.2° in Fe(CO)₃[η⁴-tetrakis(trifluormethyl)cyclopentadienon] [35]).

Tabelle 11

Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{eq} von 5

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe11	-0.1112(1)	1.2616(1)	0.4326(1)	0.040(2)
S11	0.0502(3)	1.1632(2)	0.5692(2)	0.044(3)
O11	-0.3082(10)	1.1729(8)	0.3534(5)	0.096(13)
O12	-0.1469(9)	1.4954(7)	0.3177(5)	0.079(11)
O13	0.1156(8)	1.1556(7)	0.3174(5)	0.073(11)
O14	0.1652(6)	1.1092(6)	0.5181(4)	0.051(8)
O15	0.0578(7)	1.1483(7)	0.6628(4)	0.062(9)
C11	-0.2342(12)	1.2090(10)	0.3843(7)	0.055(14)
C12	-0.1353(10)	1.4054(11)	0.3623(7)	0.050(13)
C13	0.0278(11)	1.1964(9)	0.3622(7)	0.049(13)
C14	-0.0969(9)	1.1281(8)	0.5425(6)	0.041(11)
C15	-0.2037(9)	1.2217(9)	0.5638(5)	0.038(11)
C16	-0.1522(10)	1.3319(9)	0.5496(6)	0.040(11)
C17	-0.0096(10)	1.3105(8)	0.5235(6)	0.043(11)
C151	-0.3409(9)	1.2009(9)	0.5943(6)	0.038(11)
C152	-0.4283(11)	1.2719(10)	0.6459(7)	0.059(14)
C153	-0.5571(12)	1.2483(12)	0.6748(7)	0.067(16)
C154	-0.5993(11)	1.1535(12)	0.6540(7)	0.066(15)
C155	-0.5136(12)	1.0798(11)	0.6032(8)	0.068(15)
C156	-0.3848(11)	1.1022(10)	0.5745(7)	0.055(13)
C161	-0.2222(10)	1.4492(9)	0.5705(6)	0.041(11)
C162	-0.3217(11)	1.5191(10)	0.5273(7)	0.060(14)
C163	-0.3838(12)	1.6253(11)	0.5518(7)	0.064(15)
C164	-0.3465(12)	1.6612(10)	0.6253(8)	0.064(15)
C165	-0.2500(13)	1.5922(11)	0.6698(7)	0.063(15)
C166	-0.1862(10)	1.4856(9)	0.6430(6)	0.045(12)
Fe21	-0.1306(2)	0.7392(1)	1.0516(1)	0.045(2)
S21	0.0674(3)	0.6882(2)	0.9123(2)	0.044(3)
O21	-0.3531(9)	0.6189(8)	1.1381(5)	0.082(12)
O22	-0.1940(8)	0.9341(7)	1.1572(5)	0.073(10)
O23	0.0659(9)	0.5881(7)	1.1621(5)	0.076(11)
O24	0.1696(6)	0.6162(6)	0.9621(4)	0.052(8)
O25	0.1000(7)	0.7080(6)	0.8175(4)	0.054(8)
C21	-0.2702(12)	0.6660(11)	1.1043(7)	0.060(15)
C22	-0.1704(11)	0.8560(11)	1.1171(7)	0.054(13)
C23	-0.0091(11)	0.6494(10)	1.1189(7)	0.054(13)
C24	-0.0901(9)	0.6453(9)	0.9460(6)	0.044(11)
C25	-0.1895(9)	0.7495(8)	0.9251(6)	0.035(11)
C26	-0.1357(10)	0.8535(8)	0.9326(6)	0.039(11)
C27	-0.0023(10)	0.8219(8)	0.9538(6)	0.044(11)
C251	-0.3164(10)	0.7462(9)	0.8963(6)	0.037(11)
C252	-0.3841(10)	0.8413(10)	0.8425(7)	0.054(13)
C253	-0.5031(12)	0.8313(11)	0.8147(7)	0.062(15)
C254	-0.5577(11)	0.7280(13)	0.8412(8)	0.069(16)
C255	-0.4912(12)	0.6343(11)	0.8934(7)	0.064(15)
C256	-0.3720(11)	0.6394(9)	0.9210(6)	0.046(12)
C261	-0.1969(10)	0.9817(9)	0.9131(7)	0.043(12)
C262	-0.3153(11)	1.0274(10)	0.9614(7)	0.053(13)
C263	-0.3702(11)	1.475(11)	0.9416(8)	0.062(15)
C264	-0.3090(12)	1.2193(9)	0.8709(8)	0.056(14)
C265	-0.1957(12)	1.1727(11)	0.8219(7)	0.061(14)
C266	-0.1405(10)	1.0537(10)	0.8435(6)	0.047(12)

Tabelle 12

Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) in 5 ^a

Abstand		Winkel	
Fe–C11	182.2(14)	Fe–C11–O11	177.7(10)
Fe–C12	182.4(11)	Fe–C12–O12	178.2(10)
Fe–C13	182.1(10)	Fe–C13–O13	179.7(5)
Fe–C14	209.1(9)	C11–Fe–C12	92.2(5)
Fe–C15	212.9(8)	C12–Fe–C13	96.0(4)
Fe–C16	208.5(10)	C11–Fe–C13	94.8(5)
Fe–C17	209.5(11)	C14–Fe–C15	40.4(3)
Fe–S11	284.3(3)	C15–Fe–C16	40.3(4)
C11–O11	114.1(18)	C16–Fe–C17	41.2(4)
C12–O12	114.3(13)	C14–Fe–C17	70.5(4)
C13–O13	115.1(13)	C14–S–C17	85.8(5)
S–O14	144.8(7)	O14–S–O15	115.3(4)
S–O15	144.4(7)	S–C14–C15	107.7(8)
S–C14	177.7(11)	S–C17–C16	107.6(7)
S–C17	177.2(9)	C14–C15–C16	108.7(8)
C14–C15	145.7(13)	C15–C16–C17	109.8(8)
C15–C16	145.1(15)		
C16–C17	146.9(14)		

^a Nur Werte für Molekül A sind aufgeführt, die entspr. Abstände für Molekül B differieren maximal um etwa 2 pm.

Tabelle 13

Kristalldaten von 17

Summenformel	$C_{12}H_{22}FeO_{10}P_2S$
Molmasse, $g\,mol^{-1}$	476.08
Kristallgröße, mm^3	$0.25 \times 0.2 \times 0.2$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Berechnete Dichte, $g\,cm^{-3}$	1.55
Formeleinheiten/Zelle	4
Lin. Abs. – Koeffiz., cm^{-1}	9.73
Zellparameter (pm, $^{\circ}$):	
a	1006.4(2)
b	1283.2(7)
c	1572.4(6)
Zellvolumen, $pm^3 \cdot 10^6$	2030.6(14)
Gemessener 2θ -Bereich	4.5–50.0
Röntgenstrahlung	Mo- K_{α}
Anzahl signifikanter Reflexe	1632
($ F > s(F)$) s:	3 σ
Anzahl verfeinerter Parameter	326
R-Werte R	0.044
R_g	0.042
Gew. $[\sigma(F) + a F ^2]^{-1}$ a:	0.00045
Diffraktometer	Syntex P2 ₁
Meßtemperatur, K	293

Tabelle 14

Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{eq} von 17

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	-0.08249(10)	-0.96744(8)	-0.05957(6)	0.040(1)
P1	-0.2843(2)	-0.9771(2)	-0.1130(1)	0.048(2)
P2	-0.0047(2)	-0.9137(2)	-0.1801(1)	0.055(2)
S	-0.0231(2)	-1.1607(2)	0.0752(1)	0.060(2)
O1	0.1720(6)	-0.9227(5)	0.0236(4)	0.080(7)
O2	-0.1771(7)	-0.8034(5)	0.0519(4)	0.088(8)
O3	-0.0847(7)	-1.2565(5)	0.1029(4)	0.093(8)
O4	0.0098(6)	-1.0876(5)	0.1417(3)	0.076(7)
O5	-0.3339(6)	-0.8955(4)	-0.1811(4)	0.067(6)
O6	-0.3906(4)	-0.9706(5)	-0.0390(3)	0.065(6)
O7	-0.3145(6)	-1.0821(4)	-0.1619(4)	0.072(6)
O8	-0.0655(7)	-0.9688(4)	-0.2615(3)	0.073(7)
O9	-0.0192(7)	-0.7959(4)	0.2102(3)	0.077(7)
O10	0.1505(6)	-0.9342(6)	-0.1857(4)	0.094(9)
C1	0.0735(8)	-0.9451(6)	-0.0094(5)	0.058(9)
C2	-0.1423(8)	-0.8663(7)	0.0073(5)	0.052(8)
C3	-0.1193(8)	-1.1097(5)	-0.0085(4)	0.044(7)
C4	-0.0455(8)	-1.1238(6)	-0.0850(5)	0.054(8)
C5	0.0914(9)	-1.1592(6)	-0.0672(6)	0.068(9)
C6	0.1167(8)	-1.1821(7)	0.0131(6)	0.064(10)
C7	-0.3500(10)	-0.7861(8)	-0.1633(7)	0.082(12)
C8	-0.5334(8)	-0.9836(10)	-0.0520(7)	0.090(13)
C9	-0.3899(11)	-1.0993(7)	-0.2370(6)	0.081(12)
C10	-0.1118(12)	-0.9208(8)	-0.3377(6)	0.094(13)
C11	0.0205(13)	-0.7109(8)	-0.1534(8)	0.108(15)
C12	0.2291(13)	-0.9170(13)	-0.2609(8)	0.150(23)

Tabelle 15

Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in 17

Abstand		Winkel	
Fe–C1	178.0(9)	Fe–C1–O1	174.8(8)
Fe–C2	177.5(9)	Fe–C2–O2	177.5(8)
Fe–P1	220.2(2)	C1–Fe–P1	172.7(3)
Fe–P2	216.4(2)	C1–Fe–P2	91.0(3)
Fe–C3	202.2(7)	C2–Fe–C3	111.2(3)
Fe–C4	207.9(8)	C2–Fe–C4	151.6(4)
C1–O1	115.5(11)	P2–Fe–C4	94.3(3)
C2–O2	112.6(11)	C3–Fe–C4	40.6(3)
S–O3	144.4(7)	C2–Fe–P2	114.1(3)
S–O4	144.4(6)	P1–Fe–P2	91.0(1)
S–C3	176.0(8)	C1–Fe–C2	85.4(4)
S–C6	173.4(9)	O3–S–O4	115.7(4)
C3–C4	142.6(11)	C3–S–C6	94.9(4)
C4–C5	147.8(12)	S–C3–C4	107.3(5)
C5–C6	132.1(14)	C3–C4–C5	111.4(7)
		C4–C5–C6	115.4(8)
		C5–C6–S	110.3(7)

Tabelle 16

Kristalldaten von **18**

Summenformel	C ₁₂ H ₂₃ BrFeO ₁₀ P ₂ S
Molmasse, g mol ⁻¹	557.05
Kristallgröße, mm ³	0.4 × 0.6 × 0.2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Berechnete Dichte, g cm ⁻³	1.73
Formeleinheiten/Zelle	2
Lin. Abs.-Koeffiz., cm ⁻¹	27.49
Zellparameter (pm, °):	
<i>a</i>	922.5(5)
<i>b</i>	925.4(3)
<i>c</i>	1449.5(5)
α	96.85(3)
β	99.36(3)
γ	115.81(3)
Zellvolumen, pm ³ · 10 ⁶	1073.7(8)
Gemessener 2 θ -Bereich	4.5–55.0
Röntgenstrahlung	Mo-K α
Anzahl signifikanter Reflexe	3983
($ F > s(F)$) <i>s</i> :	4 σ
Anzahl verfeinerter Parameter	340
R-Werte	0.069
R_g	0.088
Gew. [$\sigma(F) + a F ^2$] ⁻¹ <i>a</i> :	0.0011
Diffraktometer	Syntex P2 ₁
Meßtemperatur, K	293

Wesentlich hierfür erscheint die Abstoßung zwischen dem O5-Atoms der Sulfongruppe und dem O1-Atom der Carbonylgruppe. Der kurze O–O-Abstand (309 pm) resultiert aus der besonderen Orientierung der Fe(CO)₃-Gruppe. Durch Rotation um 60° würde zwar die sterische Behinderung aufgehoben werden, jedoch gleichzeitig die Überlappung wichtiger Orbitale abnehmen und insbesondere das HOMO destabilisiert werden [36].

An der Sulfongruppe ändert sich durch Koordination wenig (vgl. 2). Als Konsequenz der Koordinierung erscheint die S–C-Bindung geringfügig verlängert, und es findet eine Angleichung der C–C-Bindungslängen statt; besonders die C–C-Doppelbindungen (Normalwert 132 pm) sind erheblich verlängert. Der Abstand der Dien-Ebene zum Fe-Atom beträgt 165 pm.

Fe(CO)₃(η^4 -3,4-diphenylthiophendioxid) (5)

Im Kristall von **5** liegen zwei kristallographisch verschiedene Moleküle (A und B) vor, die sich in ihren Molekülparametern nur unwesentlich unterscheiden (Einzelheiten vgl. [29*]). Auffallend ist wiederum die starke Abknickung der Sulfongruppe (39°). Auch in anderen Einzelheiten besteht gute Übereinstimmung mit **3**. So steht die SO₂-Ebene senkrecht auf der Dien-Ebene und geht außerdem recht genau durch die Carbonylgruppe C3–O3. Nur eine Phenylgruppe ist koplanar mit der Dien-Ebene, die andere stark verdrillt (Mittelwert 64.3°).

Tabelle 17

Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{eq} von **18**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	-0.01651(10)	0.32287(9)	0.23607(5)	0.041(1)
Br	-0.11510(8)	0.9681(8)	0.09308(4)	0.058(1)
P1	-0.1867(2)	0.4063(2)	0.1647(1)	0.045(1)
P2	0.1243(2)	0.2153(2)	0.3147(1)	0.057(2)
S	-0.4458(2)	-0.0576(2)	0.3358(1)	0.059(2)
O1	0.1102(7)	0.5994(5)	0.3938(3)	0.061(5)
O2	0.2554(7)	0.4899(7)	0.1439(4)	0.077(6)
O3	-0.6207(6)	-0.1460(6)	0.2936(4)	0.079(6)
O4	-0.3755(9)	-0.1401(8)	0.3898(5)	0.112(8)
O5	-0.1349(6)	0.5078(5)	0.0837(3)	0.057(4)
O6	-0.2170(6)	0.5210(6)	0.2410(3)	0.065(5)
O7	-0.3645(5)	0.2693(5)	0.1093(4)	0.058(5)
O8	0.0151(6)	0.0296(5)	0.3170(4)	0.067(5)
O9	0.2856(6)	0.2239(7)	0.2835(7)	0.093(7)
O10	0.2139(11)	0.3049(7)	0.4201(5)	0.114(10)
C1	0.0620(8)	0.4951(8)	0.3337(4)	0.051(6)
C2	0.1491(8)	0.4279(7)	0.1787(5)	0.055(6)
C3	-0.3294(8)	0.0186(7)	0.2496(4)	0.051(5)
C4	-0.2068(7)	0.1960(6)	0.02960(4)	0.043(5)
C5	-0.2434(8)	0.2513(7)	0.3732(4)	0.052(6)
C6	-0.3915(9)	0.1380(9)	0.4053(5)	0.064(7)
C7	-0.0014(10)	0.6688(9)	0.1058(6)	0.072(8)
C8	-0.3371(12)	0.5799(12)	0.2180(8)	0.101(12)
C9	-0.4369(8)	0.2330(6)	0.0080(4)	0.083(10)
C10	0.0838(12)	-0.0585(8)	0.3713(2)	0.095(11)
C11	0.2788(10)	0.1352(3)	0.1931(9)	0.127(15)
C121 ^a	0.3720(19)	0.4361(20)	0.4832(16)	0.113(31)
C122 ^a	0.1636(33)	0.3151(29)	0.5116(13)	0.163(39)

^a Für dieses Atom werden wegen Fehlordnung zwei Lagen mit je halber Besetzungsdichte angenommen.Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) in **18**

Abstand		Winkel	
Fe–Br	248.9(2)	P1–Fe–P2	171.9(1)
Fe–P1	220.2(2)	C1–Fe–C2	92.6(3)
Fe–P2	221.2(3)	C4–Fe–Br	93.9(2)
Fe–C1	178.7(6)	Fe–C1–O1	179.4(7)
Fe–C2	181.2(7)	Fe–C2–O2	177.3(7)
Fe–C4	204.0(6)	Fe–C4–C3	119.8(4)
C1–O1	109.0(7)	Fe–C4–C5	127.6(5)
C2–O2	113.3(9)	O3–S–O4	116.7(4)
S–O3	143.4(5)	C3–S–C6	96.0(3)
S–O4	142.2(9)	S–C3–C4	105.3(4)
S–C3	179.0(7)	C3–C4–C5	112.5(6)
S–C6	177.6(8)	C4–C5–C6	119.5(6)
C3–C4	151.6(7)	C5–C6–S	102.9(5)
C4–C5	132.9(10)		
C5–C6	150.2(10)		

$Fe(CO)_2[P(OMe)_3]_2(\eta^2-TDO)$ (17)

Das Fe-Atom ist annähernd trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die äquatorialen Positionen durch CO-, Trimethylphosphit und eine C–C-Doppelbindung des TDO besetzt werden. Die Abweichungen von der idealen Koordinationsgeometrie betragen nur wenige Grad. In axialen Positionen befinden sich je eine weitere CO- und $P(OMe)_3$ -Gruppe in etwas längeren Abständen. Die CO-Gruppen sind annähernd linear, allerdings ist die axiale CO-Gruppe schon merklich gewinkelt (175°) und vom darunter stehenden TDO-Liganden weggerichtet. Diese Abstoßung fällt auch in der Lage des TDO-Liganden zum Restmolekül auf. Erwartungsgemäß ist die koordinierte Doppelbindung im Vergleich zur freien Doppelbindung deutlich verlängert (ca. 10 pm), und der Fünfring ist leicht geknickt. Die beiden $P(OMe)_3$ -Gruppen sind aus sterischen und elektronischen Gründen *cis*-ständig. Eine damit verwandte Koordination, jedoch mit *trans*-ständigen $P(OMe)_3$ -Gruppen, fanden wir im Komplex $Fe(CO)_2[P(OMe)_3]_2(C_2H_4)$ [37]. **17** ist chiral; bekanntlich ist eine Bestimmung der absoluten Konfiguration mit röntgenographischen Methoden grundsätzlich möglich und es konnte im untersuchten Kristall das "richtige" Enantiomer erkannt werden. Der hierfür resultierende R-Wert (4.44%) war signifikant kleiner als der für das Spiegelbild-Isomer (5.07%).

$FeBr(CO)_2[P(OMe)_3]_2(\sigma-C_4H_5SO_2)$ (18)

Das Fe-Atom ist annähernd oktaedrisch koordiniert; die größte Abweichung zeigt der Winkel P1–Fe–P2 (172°). Die *trans*-ständigen Trimethylphosphit-Gruppen sind gleichweit vom Fe-Atom entfernt. Bei den Carbonyl–Fe-Abständen ergeben sich jedoch Unterschiede: die dem Br-Atom gegenüberliegende CO-Gruppe ist vom Eisen 179 pm entfernt, für den benachbarten CO-Liganden werden 181 pm gefunden. Hierin besteht Ähnlichkeit zum strukturell verwandten Komplex $FeI(CO)_2[P(O^iPr)_3]_2(CH_2I)$ (Fe–P 222 und 221, Fe–CO 176 und 186 pm) [38]. Die stärkere Polarisierbarkeit des Halogens erhöht die Rückbindungsfähigkeit des Metalls gerade zur *trans*-ständigen CO-Gruppe und bewirkt eine Verkürzung der M–C-Bindung.

Im σ -gebundenen Ring kann die Lage der C–C-Doppelbindung zwischen C4 und C5 aus den Bindungslängen eindeutig festgelegt werden; außerdem hat C4 eine planare Umgebung. **18** ist demnach ein σ -Vinyl-Komplex mit dem Liganden 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid (3-Sulfolen). Seine Strukturparameter unterscheiden sich nur wenig von denen des freien 3-Sulfolens [39]. Der Diederwinkel C3–C4–C5–C6 beträgt nur 1° . Diese vier Atome sind somit recht genau in einer Ebene, aus der das S-Atom herausragt. Die aus den drei Atomen S1, C3 und C6 definierte Ebene ist um 19° von der aus den vier C-Atomen definierten Ebene abgelenkt.

Experimenteller Teil

Alle metallorganischen Verbindungen wurden unter Inertgasschutz mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln hergestellt. Die photochemischen Umsetzungen erfolgten in einer Umlaufapparatur (Fa. Mangels) mit einer Hg-Hochdrucklampe (125 W, Fa. Philips). Als Trägermaterial für die säulenchromatischen Trennungen diente "Kieselgur 60" (Fa. Merck). 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: WP 80-Gerät (Fa. Bruker). $Fe_2(CO)_9$ wurde nach Standardvorschriften dargestellt [40].

1. Darstellung von TDO (1) und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{TDO})$ (3)

(a) *Darstellung von TDO-Lösungen (1).* Wenn nicht anders angegeben (Reaktionen (b)–(d)), wird 3,4-Dibromsulfolan [41] (4.0 g, 14.4 mmol) in 150 mL Toluol, THF oder Aceton (abhängig von der Art der nachfolgenden Umsetzung und jeweils dort vermerkt) gelöst. Zum auf 0 °C abgekühlten Ansatz fügt man Triethylamin (4 mL, 2.9 g, 28.9 mmol), rührt während 2.5 h bei 0 °C und filtriert dann vom ausgefallenen NHEt_3Br ab. Das Filtrat dient für die nachfolgenden Umsetzungen. Es enthält noch kleine Mengen des Zwischenprodukts 4-Brom-2-sulfolen, selbst wenn NEt_3 in geringem Überschuß verwendet wurde.

(b) *Darstellung von 3 photochemisch aus TDO mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$.* Die Lösung von TDO in Toluol wird mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (5 mL, 7.1 g, 36 mmol) versetzt und dann 4 h lang bei Raumtemperatur bestrahlt. Man engt die filtrierte Lösung im Vakuum zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand wie in (c) beschrieben.

(c) *Darstellung von 3 aus TDO mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.* Die Lösung von TDO in Toluol wird mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (5 g, 13.7 mmol) versetzt und bei 40–50 °C 6 h lang gerührt, das Filtrat zur Trockne eingengt und der Rückstand in Toluol-Essigester (3 : 1) aufgenommen und chromatographiert (Säulenlänge 15 cm). Nach einem roten Vorlauf eluiert schwach gelbes 2, danach stärker gelbes 3. Ausbeute: ca. 0.6 g, 2.3 mmol (16%). Charakterisierung unter (d).

(d) *Darstellung von 3 aus TDO mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Me}_3\text{NO}$.* Die Lösung von TDO in Aceton wird bei 0 °C mit Me_3NO (3 g, 40 mmol, wasserfrei und sublimiert) versetzt. Anschließend wird langsam unter Eiskühlung $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2.8 mL, 3.9 g, 20.2 mmol), gelöst in 30 mL Aceton, zugetropft (heftige Gasentwicklung). Den Ansatz rührt man über Nacht, filtriert, eng das Filtrat im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand. Ein roter Vorlauf (Toluol/Essigester 3 : 1) wird verworfen. Anschließend eluieren gelbes 2, (0.5 g, 13%), danach 3 (0.3 g, 7%) und schließlich mit Toluol/Essigester (1 : 1) gelbes 4.

3: Hellgelbe luftstabile Substanz, gut löslich nur in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Essigester. Hellgelbe Nadeln aus CH_2Cl_2 /Hexan (1 : 1), Smp. 186 °C. Gef. C, 33.0; H, 1.2; Fe, 21.9. $\text{C}_7\text{H}_4\text{FeO}_5\text{S}$ (255.92) ber. C, 32.85; H, 1.56; Fe, 21.82%.

4: Wenig luftempfindliche, kräftig gelbe Substanz, ab 130 °C zerfließend. Gef. C, 39.0; H, 4.6; N, 3.8; Fe, 17.3; $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{FeNO}_4\text{S}$ (287.11) ber. C, 37.65; H, 4.52; N, 4.87; Fe, 19.44%.

2. Umsetzung von TDO mit $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]_2\text{N}_2$ (16)

Eine wie unter 1a aus Dibromsulfolan (1 g, 3.6 mmol) und 1 mL Triethylamin dargestellte Lösung von TDO in THF wird auf –30 °C abgekühlt und mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]_2\text{N}_2$ [17] (0.9 g, 1.2 mmol) in THF versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt dann noch 4 h lang (Gasentwicklung), filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der in Toluol/Essigester (3 : 1) aufgenommene Rückstand wird chromatographiert. Es eluiert zuerst eine gelbe Fraktion, dann bei allmählicher Steigerung der Essigester-Anteils orangefarbenes 18 (0.3 g, 22%) und danach mit Essigester/Toluol (2 : 1) gelbes 17 (0.2 g, 17%).

17: Kräftig gelbe Substanz, löslich in CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Smp. 99–101 °C. Gef. C, 30.3; H, 4.7; Fe, 11.8; P, 13.1. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{FeO}_{10}\text{P}_2\text{S}$ (476.12) ber. C, 30.27; H, 4.65; Fe, 11.72; P, 13.00%.

18: Kräftig orange Substanz, Smp. 117–120° C. Gef. C, 26.2; H, 4.2; Fe, 10.1; P, 12.1. $C_{12}H_{23}BrFeO_{10}P_2S$ (557.05) ber. C, 25.87; H, 4.16; Fe, 10.02; P, 11.12%.

3. Eisencarbonyl-Komplexe phenylsubstituierter Thiophendioxide

(a) $Fe(CO)_3(3,4\text{-diphenylthiophendioxid})_2$ (**5**). Darstellung von **5** mit $Fe(CO)_5$: Eine Lösung von 3,4-Diphenylthiophendioxid [42*] (1.3 g, 4.8 mmol) in ca. 150 mL CH_2Cl_2 wird mit $Fe(CO)_5$ (3 mL, 22 mmol) versetzt und 7 h lang bestrahlt. Die rote Lösung wird filtriert und zur Trockne eingeeengt. Dann nimmt man den dunkel gefärbten Rückstand in Toluol auf und chromatographiert (Säulenlänge (*l*) 20 cm). Mit Toluol eluiert zunächst eine rote Zone, die man verwirft, anschließend mit Toluol/Essigester (5 : 1) etwas unumgesetzten Liganden und schließlich mit Essigester gelbes **5**. Kristallisation nach starkem Einengen, Zugabe von Pentan und Abkühlen. Ausbeuten: 0.86 g (44%).

Darstellung von **5** mit $Fe_2(CO)_9$: Man versetzt die Lösung von 3,4-Diphenylthiophendioxid (0.50 g, 1.8 mmol) in 50 mL THF mit 3 g $Fe_2(CO)_9$ und rührt ca. 5 h unter Lichtausschluß. Die grüne Lösung wird zur Trockne eingeeengt, der schwarze Rückstand auf eine Säule gebracht und chromatographiert. Mit Petrolether/Toluol werden zuerst entstandenes $Fe_3(CO)_{12}$ und unumgesetzter freier Ligand abgetrennt, dann mit Essigester das Produkt **5** (Ausbeute: 0.40 g, 52%).

5: Hellgelbe Plättchen, luftstabil. Kaum löslich in Pentan, Hexan, löslich in Essigester, THF, $CHCl_3$. Smp. 184° C. Gef. C, 55.0; H, 3.0; Fe, 12.2. $C_{19}H_{12}FeO_5S$ (408.1) ber. C, 55.92; H, 2.94; Fe, 13.68%.

(b) $Fe(CO)_3(2,5\text{-diphenylthiophendioxid})_2$ (**6**). Darstellung von **6** mit $Fe(CO)_5$: Zur Lösung von 2,5-Diphenylthiophendioxid [43,8c] (0.50 g, 1.8 mmol) in ca. 150 mL Benzol oder CH_2Cl_2 gibt man $Fe(CO)_5$ (3 mL, 22 mmol) und bestrahlt 6 h bei Raumtemperatur. Die rote Lösung wird filtriert und zur Trockne eingeeengt. Den Rückstand nimmt man in Toluol auf und chromatographiert (*l* = 15 cm). Mit Toluol eluiert zunächst 2,5-Diphenylthiophen als roter Vorlauf, dann mit Toluol unumgesetztes 2,5-Diphenylthiophendioxid und zuletzt mit Essigester **6**. Ausbeute: 0.37 g (48%) (aus Pentan/ CH_2Cl_2).

Darstellung von **6** mit $Fe_2(CO)_9$: 2,5-Diphenylthiophendioxid (0.50 g) und $Fe_2(CO)_9$ (3 g, 8.2 mmol) werden mit 50 mL THF versetzt und unter Lichtausschluß ca. 4 h lang gerührt. Die grüne Lösung wird filtriert und zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und chromatographiert (*l* = 20 cm). Nach wenig $Fe_3(CO)_{12}$ eluiert mit Toluol unumgesetzter Ligand, dann mit Essigester **6**. Ausbeute: 0.33 g (45%).

6: Hellgelbe Nadeln, luftstabil. Löslichkeiten wie **5**. Smp. 215° C. Gef. C, 55.1; H, 2.9; Fe, 12.3. $C_{19}H_{12}FeO_5S$ (408.1) ber. C, 55.92; H, 2.94; Fe, 13.68%.

(c) $Fe(CO)_3(\text{tetraphenylthiophendioxid})_2$ (**7**). Darstellung von **7** mit $Fe_2(CO)_9$: Analog zur vorherigen Vorschrift erhält man aus Tetraphenylthiophendioxid [44,8a] (0.50 g, 1.1 mmol) in 50 mL Toluol mit 2.5 g $Fe_2(CO)_9$ nach 5 tägigem Rühren bei Raumtemperatur 0.23 g (37%) **7**: Eigensch. vgl. [1].

4. Phosphan- und Phosphit-Substitutions-Produkte

(a) Umsetzung von **3** mit Trimethylphosphan. Äquimolarer Ansatz: Man vereinigt die Lösungen von **3** (0.95 g, 3.7 mmol) in 150 mL Toluol und PMe_3 (0.28 g, 3.7 mmol) in 20 mL Toluol und bestrahlt 75 Min lang. Die filtrierte Lösung wird eingedampft, der Rückstand säulenchromatographisch getrennt. Mit Essigester/

Toluol (1 : 1) werden nacheinander gewonnen: Ausgangsprodukt (0.3 g), fast farbloses **9a** (0.25 g, 22%) und zuletzt gelbes **9b** (0.1 g, 8%).

PMe_3 im Überschuß: In ähnlicher Weise wird **3** (0.5 g, 1.9 mmol) in 150 mL Toluol mit Trimethylphosphan (1.5 g, 19.7 mmol) 3 h lang bestrahlt und aufgearbeitet. Mit Toluol/Essigester (1 : 1) werden zuerst **9b** (0.25 g, 37%), dann **9c** (0.3 g, 39%) isoliert.

9a: Fast farbloses, luftstables Pulver, Smp. 202–204° C. Gef. C, 36.1; H, 4.3; Fe, 18.5. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{FeO}_4\text{PS}$ (303.97) ber. C, 35.56; H, 4.27; Fe, 18.37%.

9b: Hellgelbes luftstables Pulver, Smp. 137–140° C. Gef. C, 37.7; H, 6.2; Fe, 15.3. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{FeO}_3\text{P}_2\text{S}$ (352.19) ber. C, 37.51; H, 6.31; Fe, 15.85%.

9c: Kräftig gelb gefärbtes Pulver, luftempfindlich, auch unter Schutzgas nur begrenzt haltbar, Smp. 107–110° C. Gef. C, 41.5; H, 8.1; Fe, 13.5. $\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{FeO}_2\text{P}_3\text{S}$ (400.21) ber. C, 39.01; H, 7.80; Fe, 13.95%.

(b) *Umsetzung von 3 mit Trimethylphosphit*. Äquimolarer Ansatz: Man vereinigt die Lösungen von **3** (0.8 g, 3.1 mmol, in 150 mL Toluol) und Trimethylphosphit (0.39 g, 3.1 mmol, in 20 mL Toluol) und bestrahlt 2 h. Nach Filtration und Einengen ergibt die Chromatographie (Essigester/Toluol 1 : 1) zunächst **3**, dann schwach gelbes **10a** (0.7 g, 64%).

P(OMe)_3 im Überschuß: In analoger Weise werden aus **3** (1.0 g, 3.9 mmol) und Trimethylphosphit (2.0 g, 16.2 mmol) nach 3 stündiger Bestrahlung und Chromatographie (aus Essigester/Toluol, zunächst 1 : 1, dann 2 : 1) das fast farblose **10b** (0.6 g, 34%), danach mit reinem Essigester schwach gelbes **10c** (0.2 g, 9%) gewonnen.

10a: Farbloses Pulver, löslich in CHCl_3 , Smp. 108–110° C. Gef. C, 31.4; H, 3.8; Fe, 16.7. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{FeO}_7\text{PS}$ (352.06) ber. C, 30.70; H, 3.72; Fe, 12.46%.

10b: Farbloses Pulver, gut löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Smp. 139–141° C. Gef. C, 31.4; H, 5.0; Fe, 11.9. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{FeO}_9\text{P}_2\text{S}$ (448.11) ber. C, 29.48; H, 4.94; Fe, 12.46%.

10c: Farbloses Pulver, ab 220° C Verkokung und P(OMe)_3 -Freisetzung. Gef. C, 37.3; H, 6.7; Fe, 8.7; P, 16.2. $\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{FeO}_{11}\text{P}_3\text{S}$ (544.14) ber. C, 28.69; H, 5.74; Fe, 10.26; P, 17.06%.

(c) *Umsetzung von 3 mit Triphenylphosphan*. Eine Lösung von **3** (0.7 g, 2.7 mmol) und Triphenylphosphan (1.5 g, 5.7 mmol) in 150 mL Toluol wird 3 Stunden lang bestrahlt und das Filtrat wie vorher aufgearbeitet. Die Trennung von **11a** und **11b** erfordert eine mehrmalige Chromatographie mit Essigester/ CHCl_3 /Petrolether-Gemisch (1 : 1 : 2). Nach einem Vorlauf (PPh_3) eluiert eine gelbe Zone, deren Kopf aus dem reinen **11b** besteht. Über eine Mischzone mit beiden Produkten kann danach noch etwas reines **11a** erhalten werden. Die Trennung der Produkte muß dünnenschichtchromatographisch kontrolliert werden. Ausbeute: **11a** (0.3 g, 23%), **11b** (0.6 g, 31%).

11a: Hellgelbes luftstables Pulver. Durch Übersichten einer CHCl_3 -Lösung mit Petrolether können Kristalle erhalten werden. Smp. 158° C. Gef. C, 57.0; H, 3.9. $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{FeO}_4\text{PS}$ (490.30), ber. C, 58.80; H, 3.90%.

11b: Gelbes luftstables Pulver, Smp. 186° C (vorher dunkel). Gef. C, 68.7; H, 4.5; Fe, 9.7. $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{FeO}_3\text{P}_2\text{S}$ (724.57) ber. C, 67.96; H, 4.79; Fe, 7.70%.

(d) *Umsetzung von 3 mit Tributylphosphan*. Eine Lösung von **3** (0.8 g, 3.1 mmol) in 150 mL Toluol versetzt man mit frisch destilliertem Tributylphosphan (6.3 g, 31.2 mmol), bestrahlt 6 h lang, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt den öligen Rückstand in Toluol/Essigester auf und filtriert über Kieselgel (4 cm). Es wird eine gelbe Lösung von **12** erhalten. Ausbeute: 0.9 g (48%).

12: Gelbes Kristallpulver, luftstabil, Smp. 122–125°C. Gef. C, 57.7; H, 9.9; Fe, 8.9. $C_{29}H_{58}FeO_3P_2S$ (604.36) ber. C, 57.60; H, 9.67; Fe 9.23%.

(e) *Umsetzung von 3 mit Triphenylphosphit.* 3 (0.8 g, 3.1 mmol), gelöst in 150 mL Toluol, wird mit Triphenylphosphit (3 g, 9.7 mmol) versetzt und 4 h lang bestrahlt. Das Filtrat wird eingeeengt, der Rückstand über eine kurze Säule chromatographiert. Mit Toluol/Essigester (2 : 1) eluiert hellgelbes 13, Ausbeute: 1.9 g (75%).

13: Farbloses, luftstabiles Pulver, Smp. 178–181°C. Gef. C, 57.9; H, 4.3; Fe, 7.0; P, 7.1. $C_{41}H_{34}FeO_9P_2S$ (819.79) ber. C, 60.07; H, 4.41; Fe, 6.81; P, 7.55%.

(f) *Umsetzung von 5 mit PPh_3 .* 5 (0.50 g, 1.2 mmol) und Triphenylphosphan (0.8 g, 3.0 mmol) in 150 mL Toluol werden 6 h lang bestrahlt und dann die Lösung zur Trockne eingeeengt. Den Rückstand extrahiert man mit Pentan, nimmt den ungelösten Teil in Essigester/Hexan (1 : 1) auf und chromatographiert. Es eluieren nacheinander etwas 5, dann 14 (Ausbeute: 0.20 g, 25%).

14: Hellgelbe luftstabile Kristalle, kaum löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln, löslich in Essigester, CH_2Cl_2 . Smp. 219°C. Gef. Fe, 8.91. $C_{36}H_{27}FeSO_4P$ (642.3) ber. Fe, 8.69%.

(g) *Umsetzung von 6 mit PPh_3 .* 6 (0.5 g, 1.2 mmol) und Triphenylphosphan (0.9 g, 3.4 mmol) in Toluol (150 mL) werden 6 h lang bestrahlt. Die orangefarbene Lösung wird filtriert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.31 g (40%).

15: Smp. 240–245°C (ab 220°C Dunkelfärbung).

Dank

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

Literatur

- 1 E. Weiss und W. Hübel, J. Inorg. Nucl. Chem., 11 (1959) 42.
- 2 (a) E. Weiss, R.G. Merényi und W. Hübel, Chem. and Ind., 40 (1960); (b) E. Weiss, R.G. Merényi und W. Hübel, Chem. Ber., 95 (1962) 1170.
- 3 K. Hoffmann und E. Weiss, J. Organomet. Chem., 128 (1977) 389.
- 4 W.J. Bailey und E.W. Cummings, J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) 1932.
- 5 M.S. Raasch, in S. Gronowitz (Ed.), The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 44, Part 1, J. Wiley and Sons Inc., 1985.
- 6 K.-J. Jens und E. Weiss, J. Organomet. Chem., 210 (1981) C27.
- 7 Y.L. Chow, J. Fossey und R.A. Perry, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1972) 501.
- 8 (a) O. Hinsberg, Ber. Dt. Chem. Ges., 48 (1915) 1611; (b) J.L. Melles und H.J. Backer, Recl. Trav. Chim., Pays-Bas, 72 (1953) 314; (c) W.J.M. v. Tilburg, Synth. Commun., 6 (1976) 583.
- 9 Y. Shvo und E. Hazum, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1975) 829.
- 10 (a) A.J. Birch und L.F. Kelly, J. Organomet. Chem., 286 (1985), C5; (b) W. Petz, *ibid.*, 346 (1988) 397; (c) Y.L. Shi, Y.C. Gao und Q.J. Shi, D.L. Kerschner und F. Basolo, Organometallics, 6 (1987) 1528.
- 11 (a) N.A. Bailey, V.S. Jassal, R. Vefghi und C. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1987) 2815; (b) M.A. De Paoli und M. Makita, J. Organomet. Chem., 216 (1981) 79; (c) M.A. De Paoli, J.R. Lechat und A.T. Inomaru, *ibid.*, 320 (1987) 91.
- 12 C.A. Tolmann, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 2956.
- 13 H.D. Murdoch und E. Weiss, Helv. Chim. Acta, 45 (1962) 1156.
- 14 (a) E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber., 95 (1962) 1186; (b) U. Behrens, J. Organomet. Chem., 107 (1976) 103.

- 15 R. Guillard und Y. Dusauroy, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 393.
- 16 J. Chatt, J.R. Dilworth und R.L. Richards, *Chem. Rev.*, 78 (1978) 589.
- 17 H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2754.
- 18 (a) R. Birk, H. Berke, H.-U. Hund, K. Everts, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) 67; (b) R. Birk, H. Berke, G. Huttner und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 471; (c) R. Birk, U. Gössmann, H.-U. Hund und H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 321; (d) R. Birk, H. Berke, G. Huttner und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1557.
- 19 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 933.
- 20 G. Gardaci, G. Bellachioma und P. Zanazzi, *Organometallics*, 7 (1988) 172.
- 21 Beispielsweise ergibt die Reaktion von 4-Brom-2-sulfolan mit Lithium-diphenylcuprat [22] 4-Phenyl-2-sulfolen, das sich mit NEt_3 leicht zum entsprechenden 3-Sulfolen isomerisieren läßt. Mit Methylcuprat entsteht sofort das umgelagerte Produkt [23].
- 22 N.P. Lorenzen und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 102 (1989) 322; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 300.
- 23 T.S. Chou, S.C. Hung und H.H. Tso, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 3394; idem, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1553.
- 24 H. Meier, T. Molz und H. Kolshorn, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 915.
- 25 H. Günther, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 907.
- 26 N.B. Chapman, D.F. Ewing, R.M. Scrowston und R. Westwood, *J. Chem. Soc. (C)*, (1968) 764.
- 27 R. Birk, H. Berke, H.-U. Hund, G. Huttner, L. Zsoldai, L. Dahlenburg, U. Behrens und T. Sielisch, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 397.
- 28 J.G. Verkade, R.E. McMarley, D.G. Hendrickson und R.W. King, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 228.
- 29 Weiter Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS-54621 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefragt werden. Strukturösungen i.a. mittels direkter Methoden [30]; Strukturzeichnungen mit ORTEP-Programm [31].
- 30 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Programs for crystal structure determination, Univ. Göttingen, 1986.
- 31 C.K. Johnson, ORTEP. Bericht ORNL-3794, revidierte Fassung. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, V. U.S.A.
- 32 J. Hargittai, Sulphone Molecular Structures, in: *Lecture Notes on Chemistry*, Vol. 6, Springer Verlag 1978.
- 33 R.L.R. Towns und S.H. Simonsen, *Cryst. Struct. Commun.*, 3 (1974) 373.
- 34 K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 237.
- 35 N.A. Bailey, M. Gerlach und R. Mason, *Nature*, 201 (1964) 72.
- 36 T.A. Albright, R. Hoffmann, P. Hofmann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1591.
- 37 F. Meier, E. Weiss, unveröffentlicht.
- 38 H. Berke, R. Birk, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1380.
- 39 D.E. Sands und V.W. Day, *Z. Kristallogr.*, 124 (1967) 220.
- 40 R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol I, Academic Press, New York-London, 1965.
- 41 K.P. Zeller und S. Berger, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 858.
- 42 Thiodiessigsäure wurde nach [42a] zum Thiodiessigsäurediethylester umgesetzt. Anschließend erfolgte mit Benzil Kondensation zum 3,4-Diphenyl-2,5-dicarbonsäurethiophen [42b]. Decarboxylierung zum 3,4-Diphenylthiophen mit Kupfer in Chinolin [42c] und Oxidation zum Thiophendioxid mit MCPBA nach [8c]. (a) E. Schulze, *Z. Chem.* (1865) 78; (b) O. Hinsberg, *Ber. dt. chem. Ges.*, 43 (1), (1910) 901; (c) C.G. Overberger, H.J. Mellon und R. Fine, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4958.
- 43 B. Böttcher und F. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.*, 574 (1951) 218.
- 44 W. Dilthey, W. Schemmer, W. Höschen und H. Dierichs, *Ber. dt. chem. Ges.*, 68 (1935) 1159.