

*Journal of Organometallic Chemistry*, 212 (1981) 77–94  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## METALLKOMPLEXE VON CYCLOPHANEN

VII \*. REAKTION VON 2,6,15,19-TETRATHIA[7.7]PARACYCLOPHAN MIT  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  UND  $\text{W}(\text{CO})_6$ ; ISOLIERUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON MÖGLICHEN ZWISCHENSTUFEN BEI DER SCHWEFELEXTRUSION MITTELS METALLCARBONYLEN AUS THIAPHANEN. DIE RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN VON  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_4[\text{M}(\text{CO})_4]_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) UND  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_4[\text{W}(\text{CO})_5]_2$

BARBARA K. BALBACH, ALI R. KORAY, ALI OKUR, PETER WÜLKNITZ und MANFRED L. ZIEGLER \*\*

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D 6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. Oktober 1980)

### Summary

The reaction of 2,6,15,19-tetrathia[7,7]paracyclophane (TPPH) with  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  and  $\text{W}(\text{CO})_6$  is described. The species  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_4[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$  and  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_4[\text{W}(\text{CO})_4]_2$  and  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_4[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ , respectively, could be isolated and are characterized by X-ray structure analysis among other methods. The species are believed to be intermediates in the 1,3-dithiapropane elimination from TPPH catalyzed by metal carbonyls.

### Zusammenfassung

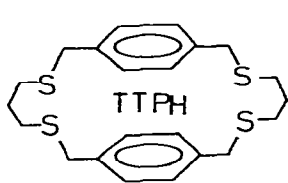
Die Reaktionen von 2,6,15,19-Tetrathia[7.7]paracyclophan (TPPH) mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  werden beschrieben. Die Spezies  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_4[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$  bzw.  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_4[\text{W}(\text{CO})_4]_2$  und  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_4[\text{W}(\text{CO})_5]_2$  konnten isoliert und charakterisiert werden, auch durch Röntgenstrukturanalyse. Die Spezies werden als Zwischenstufen bei der Metallcarbonyl-katalysierten Eliminierung der 1,3-Dithiapropan Einheit aus TPPH angesehen.

\* VI. Mitteilung siehe Ref. 11.

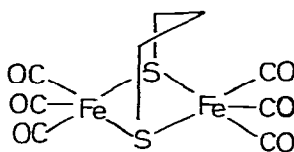
\*\* Korrespondenzautor

## Einleitung

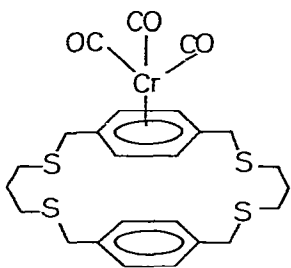
In vorangegangenen Arbeiten berichteten wir über die Reaktion von 2,6,15,19-Tetrathia[7.7]paracyclophan (TTPH, 1) mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [1] bzw.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  [2]. Durch die Isolierung und Charakterisierung von 2, 4 bzw. 5 konnten wir zeigen, dass die 1,3-Dithiapropan-Einheit in 1 unter dem Einfluss von Metallcarbonylen eliminiert werden kann.



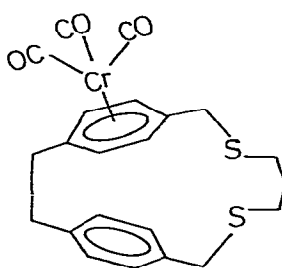
1



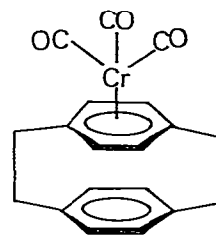
2



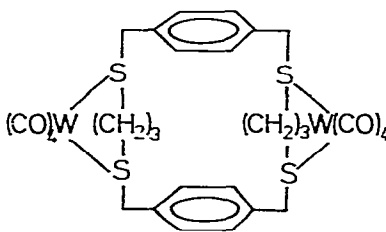
3



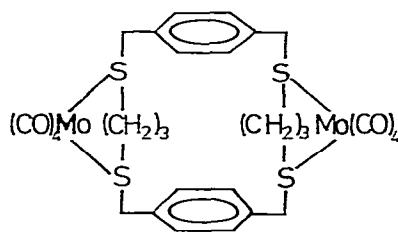
4



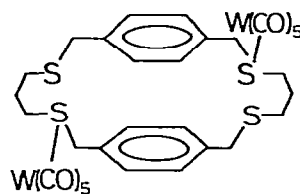
5



6



7



8

Der radikalische Charakter der Reaktion konnte nachgewiesen und aufgrund des Auftretens von 3, 4 bzw. 5 ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden [2]. In dem postulierten Reaktionsmechanismus wird vorausgesetzt, dass der erste Schritt dieser Eliminierung in der Koordination eines Metallcarbonylradikals ( $\text{M}(\text{CO})_n$ ) an die beiden Schwefelatome der Dithiakette besteht; die Koordination an die beiden Schwefelatome einer Kette sollte simultan erfolgen. Zweck der hier beschriebenen Untersuchungen war es, die Produkte dieses ersten Reaktionsschrittes nachzuweisen.

Im System TTPH/ $\text{Fe}(\text{CO})_5$  war dieser Nachweis nicht gelungen [1], bei der Umsetzung von TTPH mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  erhielten wir Hinweise für die Koordination

von  $C_4(CO)_4$ - bzw.  $Cr(CO)_5$ -Radikalen an TTPH [2]. Wir berichten nun über die Darstellung, Charakterisierung und Röntgenstrukturanalysen von  $M(CO)_4$  ( $M = Mo, W$ ) und  $W(CO)_5$  Komplexen mit dem "Schwefelliganden" TTPH.

### Diskussion der Ergebnisse

Bei der thermischen Reaktion zwischen 1 und  $W(CO)_6$  treten drei Produkte auf, von denen wir zwei durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisieren konnten; es handelt sich dabei um  $TTPH[W(CO)_5]_2$  (8) und  $TTPH[W(CO)_4]_2$  (6). Die dritte Spezies 6a ist aufgrund ihrer elementaranalytischen Daten als Isomeres von 6 anzusehen, wobei auch im  $\nu(CO)$ -Bereich eine vollständige Übereinstimmung mit 6 besteht. 6 und 6a unterscheiden sich jedoch eindeutig in ihren Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten, in ihren  $R_f$ -Werten bei der Chromatographie und in ihrer Kristallform. Die Instabilität von 6a, die Substanz zersetzt sich auch in festem Zustand selbst unter Argon innerhalb von 24 h, verhinderte ihre Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse. In 6 koordinieren alle vier Schwefeldonoratome von TTPH, d.h. die zwei S-Atome der beiden 1,3-Dithiapropanketten des Liganden besetzen jeweils zwei Koordinationsstellen an zwei  $W(CO)_4$ -Radikalen. Das Molekül 6 ist zentrosymmetrisch (kristallographisch bedingt). Aus Fig. 1 ist zu ersehen, dass die beiden Propylenbrücken hinsichtlich einer Ebene, die durch die vier Schwefelatome gebildet wird, oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene zu liegen kommen; dies ist in Fig. 2 nochmals verdeutlicht. Möglicherweise ist 6a das "Cis-Isomere" (Wannenform) zu 6.

In 8 ist jeweils ein Schwefelatom der beiden 1,3-Dithiaketten in 1 an eine  $W(CO)_5$ -Einheit koordiniert; dies geschieht derart, dass das Molekül ein Symme-

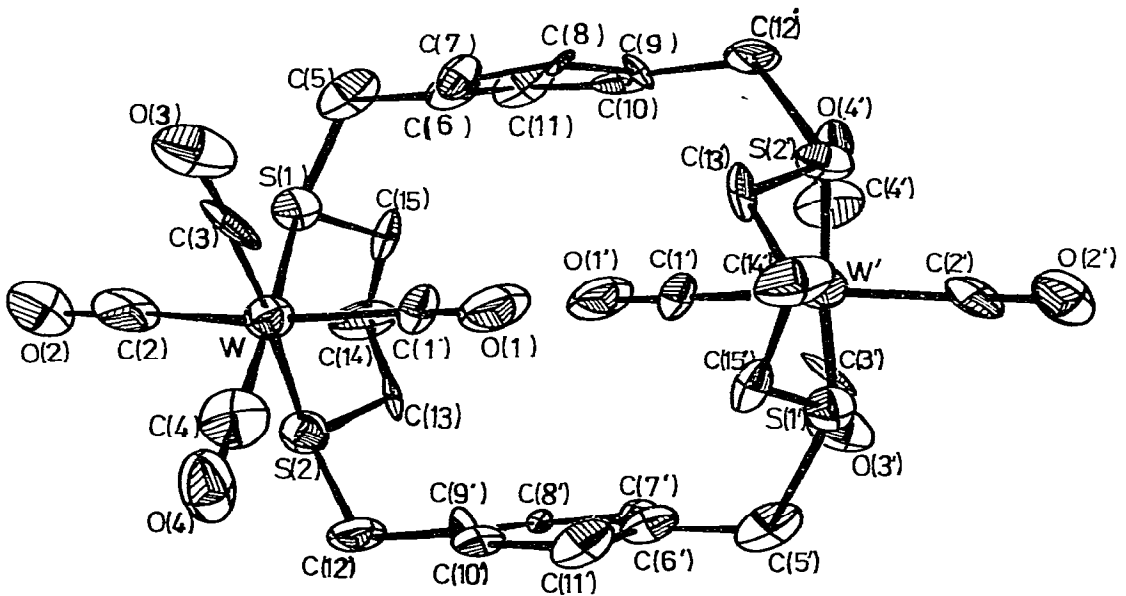


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von 6; die Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

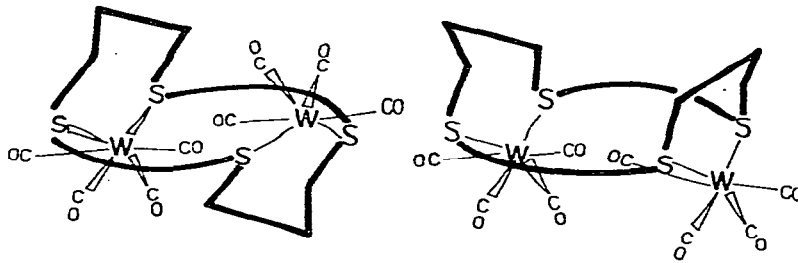


Fig. 2. Schematische Darstellung der beiden möglichen Anordnungen der Propylenbrücken hinsichtlich der Ebene der vier Schwefelatome in 6 bzw. 6a; in 6 liegt die Sesselform vor.

trierzentrum (ebenfalls kristallographisch bedingt) erhält (Fig. 3). 8 zeigt die für  $W(CO)_5$ -Einheiten typischen drei Banden im  $\nu(CO)$ -Bereich des IR-Spektrums. Im  $^1H$ -NMR Spektrum beobachtet man, dass alle Protonensignale im Vergleich zum freien Ligandenspektrum zu tiefem Feld verschoben sind. Tab. 1 gibt die Zuordnung der chemischen Verschiebungen aller Protonengruppen des Liganden und des Komplexes sowie deren Differenzen wieder.

7, das ebenfalls in einer thermischen Reaktion von 1 mit  $Mo(CO)_6$  entsteht, ist das Molybdänanaloge zu 6. Es kristallisiert allerdings anders als 6 mit zwei Molekülen Benzol pro Formeleinheit als "Kristallwasser" (Fig. 4).

Mit  $Fe(CO)_5$  konnten wir die 1,3-Dithiakette aus 1 eliminieren und als Ligand in 2 stabilisieren [1]. Der Umsatz von 1 mit  $Cr(CO)_6$  [2] ergab Hinweise auf den Mechanismus der Metallocarbonyl-katalysierten Schwefeleextrusion aus 1 dadurch, dass einige Zwischenprodukte des postulierten Bildungsmechanismus in Form ihrer  $Cr(CO)_3$ -Komplexe erhalten werden konnten. Es liegt nahe anzunehmen, dass die Extrusion der 1,3-Dithiapropankette durch einen Angriff des Metallocarbonyls auf die Schwefelatome eingeleitet wird, d.h. es sollten zunächst  $M(CO)_n$ -Einheiten an die Schwefelatome gebunden werden [4].

Mit den hier beschriebenen Untersuchungen, der Isolierung und eindeutigen Charakterisierung von 6, 7 und 8, können diese mechanistischen Vorstellungen untermauert und verfeinert werden. So kann z.B. der Gang der Ausbeuten an 2 [1,3] mit  $HS(CH_2)_3SH$  (0.3%) <  $CH_3S(CH_2)_3SCH_3$  (0.9%) <  $C_6H_5S(CH_2)_3SC_6H_5$  (5.5%) << 2,6-Dithia[7]paracyclophan (DTPH) (10.2%) << 1 (30%)

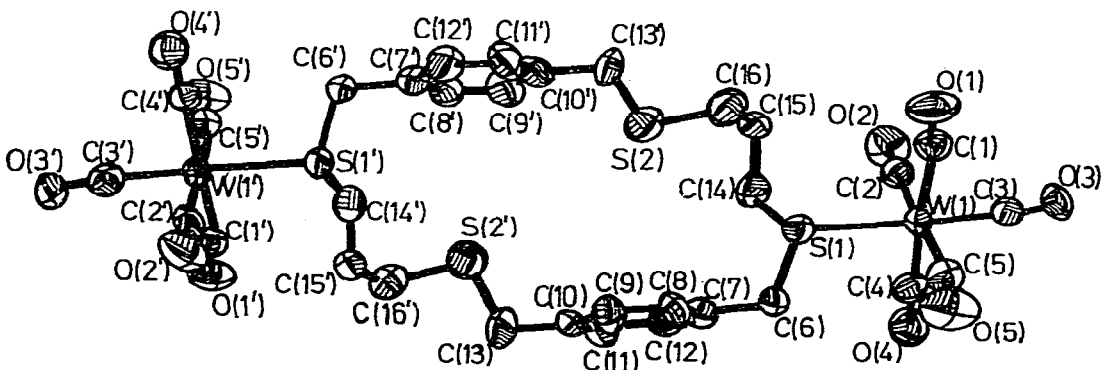


Fig. 3. ORTEP-Darstellung von 8; die Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

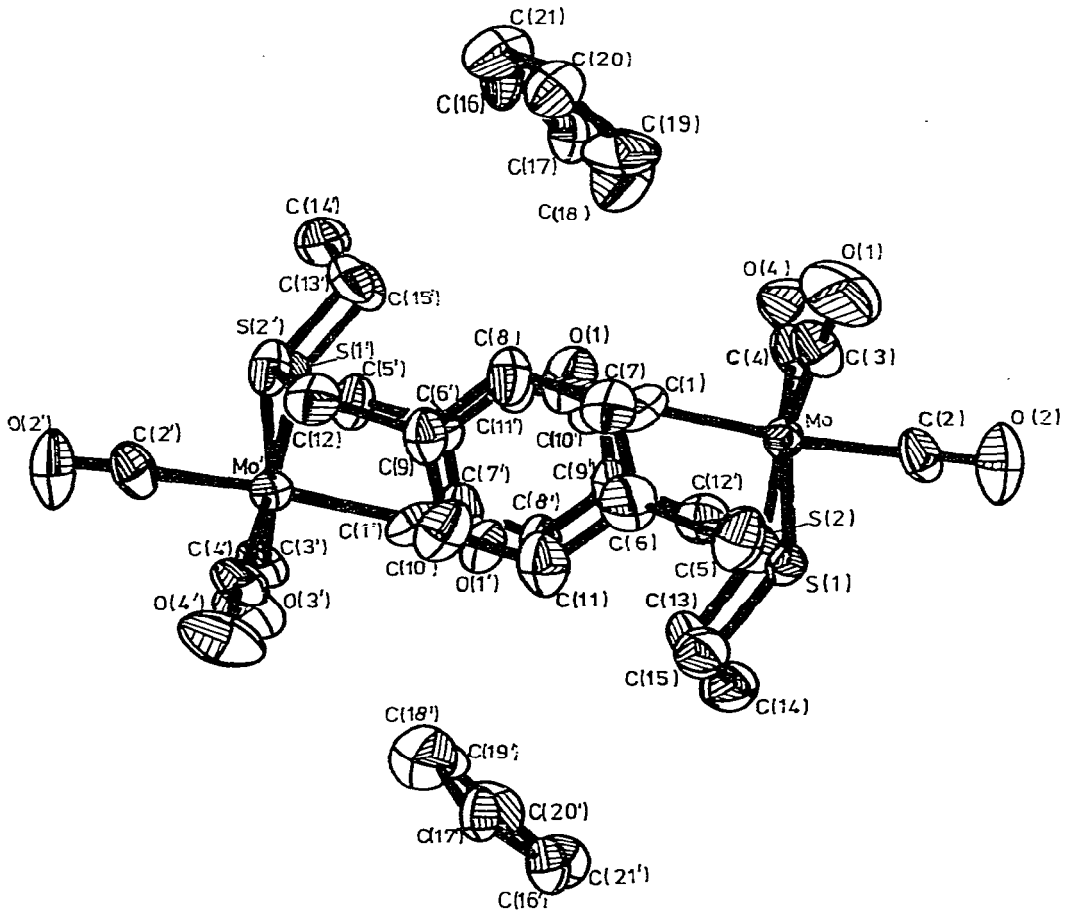
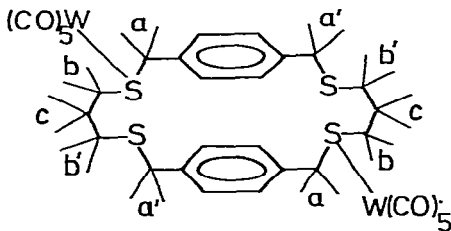


Fig. 4. ORTEP-Darstellung von 7; die Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

TABELLE 1



<sup>1</sup>H-NMR DATEN VON 8; CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rel. TMS int., δ-Werte) UND IHRE ZUORDNUNG

	Aromatische Protonen	a	a'	b	b	c
Ligand 1	7.16(s)	3.60(s)	3.60(s)	2.20(t)	2.20(t)	1.57(m)
8	7.26(m)	3.93(t)	3.62(s)	2.78(t)	2.25(t)	1.63(m)
Δδ	0.1	0.33	0.02	0.58	0.05	0.06

nur verstanden werden, wenn die radikalische Spaltung der *S*-Benzyl-Bindungen in **1** stufenweise erfolgt und die beiden Schwefelatome der Dithiakette gleichzeitig koordinieren, da nur dann die 1,3-Dithiapropankette in der günstigen, durch Röntgenstrukturanalyse an **6** und **7** bestätigten Konformation **c** (Fig. 5) fixiert bleibt. Im DTPH hat nach <sup>1</sup>H-NMR Untersuchungen von Haenel die Dithiakette Konformation **b** [5].

Unter Berücksichtigung der Untersuchungen mit Fe(CO)<sub>5</sub> [1], Cr(CO)<sub>6</sub> [2] sowie Mo(CO)<sub>6</sub> und W(CO)<sub>6</sub> möchten wir den in Fig. 6 skizzierten Bildungsmechanismus für die Eliminierung der Dithiapropankette aus **1** am Beispiel mit Fe(CO)<sub>5</sub> vorschlagen, da wir hierbei **2**, einen Komplex mit der Dithiapropankette als Liganden, isolieren konnten [1].

Wie aus den Fig. 1 und 3 zu ersehen ist, sind **6** und **7** analog gebaut; sie sind jedoch nicht isomorph. **7** kristallisiert monoklin mit zwei Molekülen Benzol pro TTPH[Mo(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>-Einheit, **6** monoklin ohne Lösungsmittelmoleküle. Die Genauigkeit der Strukturbestimmung von **6** und **7** ist, wie die Standardabweichungen der Parameter in Tab. 2, 3, 4 und 7 zeigen, unterschiedlich. Dies ist bedingt durch die Kristallqualität, die lediglich bei **7** zufriedenstellend war (Experiment. Teil). Die Bindungsparameter sollten dennoch vergleichbar sein.

Die entsprechenden Bindungsabstände und -winkel von **6** und **7** sind in Tab. 4 einander gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass die unterschiedlichen Zentralatome W bzw. Mo keine gravierenden Unterschiede hervorrufen. So sind die Mo—C<sub>Carbonyl</sub>- und die W—C<sub>Carbonyl</sub>-Abstände vergleichbar, wobei bei beiden auffällt, dass die zu den *S*-Atomen *trans*-ständigen C<sub>Carbonyl</sub>-Atome einen kürzeren Abstand zum Mo bzw. W aufweisen als die anderen. Anzumerken ist allerdings, dass die Abstände innerhalb 3σ gleich sind. Dieser *trans*-Effekt tritt auch bei **8** auf, hier hat das C(3)-Atom, das C-Atom der einzigen zu *S trans*-ständigen CO-Gruppe ebenfalls den kürzesten Abstand (Tab. 6). Die Mo—S bzw. W—S Abstände liegen ebenso wie die S—C, die C—O und die C<sub>Ring</sub>—C<sub>Ring</sub> Abstände im erwarteten Bereich. Der mittlere Abstand der letzteren beträgt 139.2 pm in **6**, in **7** 137.8 pm und in **8** 140.2 pm; Die mittleren Werte für die Innenwinkel in den Ringen des TTPH-Liganden sind in **6**, **7** und **8** jeweils 120°; d.h. bei einer Innenwinkelsumme von jeweils 720° sind die Ringe eben. Dies wird auch durch beste Ebenen dokumentiert, die jeweils durch die Ringkohlenstoffatome definiert werden. Die grösste Abweichung eines C<sub>Ring</sub>-Atoms aus der jeweils besten Ebene ist bei **6** 5.9 pm (σ 3.7 pm), bei **7** 2.97 pm (σ 1.72 pm). Die jeweiligen Methylenkohlenstoffe, die an die Benzolringe gebunden sind, haben bei **6** einen Abstand von -1.45 (C(5)) bzw. -1.79 pm (C(9)), bei **7** einen Abstand von -4.56 (C(5)) bzw. -8.76 pm

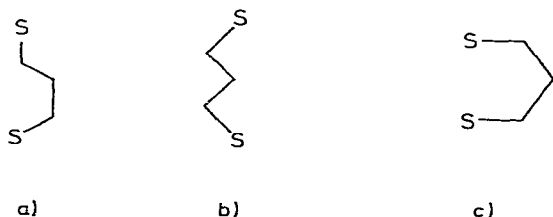


Fig. 5. Konformationen der 1,3-Dithiapropankette.

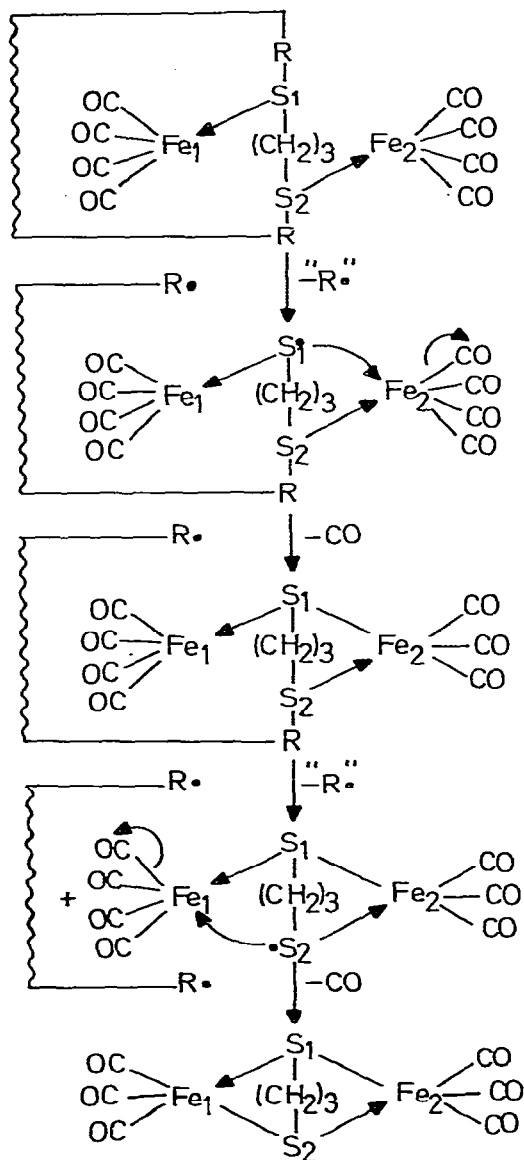


Fig. 6. Möglicher Bildungsmechanismus für die Eliminierung der 1,3-Dithiopropankette aus 1 mittels Metallcarbonylen am Beispiel von Fe(CO)<sub>5</sub>.

(C(12)), d.h. sie sind beide vom Zentrum des Liganden nach aussen abgelenkt, bei 8 zum Zentrum hin (+1.93 pm (C(6)); +4.08 (C(13))); grösste Abweichung eines der die Ebene definierenden Atome C(7) bis C(12) 1.97 pm;  $\sigma$  1.15 pm).

Die Benzolringe des TTPH-Liganden in 6, 7 und 8 sind kristallographisch bedingt (Symmetriezentrum) absolut parallel zueinander. In 6 und 7 ist die Parallel-Verschiebung der Ringe gegeneinander nicht signifikant, in 8 ist sie jedoch deutlich. Sie beträgt in Richtung der "Längsachse eines Benzolringes" (z.B. C(7) → C(10) in Fig. 8) 312.8 pm, d.h. die beiden parallelen Ringe sind

in 8 um mehr als den Ringdurchmesser (280.4 pm) gegeneinander verschoben. Diese Phänomene zeigen, wie beweglich der TTPH-Ligand ist und wie er sich den Erfordernissen des Zentralatoms und der Koliganden ( $M(\text{CO})_4$  in 6 und 7;  $W(\text{CO})_5$  in 8) anpasst. Offensichtlich liegt in 6 und 7 Konformation c (Fig. 5) für die 1,3-Propandithia-Einheit vor, in 8 ist die Konformation a annähernd erreicht.

Ein Vergleich von 6, 7 und 8 mit dem freien Liganden 1 ist nicht möglich, da eine Röntgenstrukturanalyse von 1 nicht vorliegt.

### Experimentelles

IR-Spektren: Perkin—Elmer 287; Beckmann 4240;  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker HFX-90. Der Ligand 1 wurde nach einer Vorschrift von Haenel [5] hergestellt. Sämtliche Reaktionen wurden unter  $\text{N}_2$  bzw. Argon durchgeführt.

#### *Darstellung von $\text{TTPH}[W(\text{CO})_5]_2$ (8) und $\text{TTPH}[W(\text{CO})_4]_2$ (6, 6a)*

420 mg (1 mmol) TTPH (1) und 2.11 g (6 mmol)  $W(\text{CO})_6$  werden in 65 ml Methylcyclohexan 72 h unter  $\text{N}_2$  am Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Die Waschlösung wird zur Trockne eingedampft (Wasserstrahlvakuum) und der Rückstand bei  $50^\circ\text{C}/10^{-1}$  Torr zur Abtrennung von  $W(\text{CO})_6$  sublimiert. Der Rückstand der Sublimation wird mit 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und chromatographiert (Kieselgel 0.02—0.5,  $100 \times 5$  cm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  2/1). Dabei wurden zwei gelbe Zonen beobachtet, wobei die erste  $\text{TTPH}[W(\text{CO})_5]_2$  (8) war. Die zweite Zone ist ein Gemisch aus 6 und einer luftempfindlichen Substanz 6a. 8 kann in Form gelber Blättchen aus einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  Gemisch (1/1) erhalten werden. 6 kristallisiert beim Einengen der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung der 2. Zone in Form gelber Nadeln, 6a in Form quadratischer Prismen aus. 6 und 6a werden durch Auslesen unter dem Mikroskop getrennt. Der Hauptteil der Verbindungen 6 und 6a befindet sich im Rückstand nach der ersten Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Dieser Rückstand wird 12 h mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert; aus der Extraktionslösung kristallisieren gelbe Nadeln (6) und quadratische Prismen (6a) aus. 6 wird von 6a wiederum durch Auslesen getrennt.

$\text{TTPH}[W(\text{CO})_5]_2$  (8): Gef.: C, 35.77; H, 2.59; S, 12.01; Mol.-Gew. 1068.5, Ber. C, 35.97; H, 2.64; S, 12.00%. IR ( $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2075m, 1996sh, 1930s ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Ausbeute 10 mg (1% bez. auf 1); Fp.  $100^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{TTPH}[W(\text{CO})_4]_2$  (6): Gef.: C, 35.30; H, 2.49; S, 12.77; Mol.-Gew. 1012.5. Ber.: C, 35.59; H, 2.79; S, 12.67%. IR ( $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2015m, 1890s, 1877sh, 1855 (KBr); 2025m, 1888s, 1867s, 1850 (Nujol). Ausbeute 1% bez. auf 1; Fp.  $204^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{TTPH}[W(\text{CO})_4]_2$  (6a): Gef.: C, 35.68; H, 2.90; S, 12.39; Mol.-Gew. 1012.5. Ber.: C, 35.59; H, 2.79; S, 12.67%. IR ( $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2025m, 1888s, 1867s, 1850s (Nujol). Ausbeute 90 mg (9% bez. auf 1);  $55^\circ\text{C}$  (Trübung, ab  $155^\circ\text{C}$  Schwarzfärbung).

#### *Darstellung von $(\text{TTPH})(\text{Mo}(\text{CO})_4)_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ (7)*

420 mg (1 mmol) TTPH (1) und 1.59 g (6 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  wurden in 75 ml Methylcyclohexan 24 h unter Argon am Rückfluss gekocht. Die Reaktions-



lösung wurde heiss abfiltriert, der Rückstand mit kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mehrmals gewaschen ( $5 \times 20$  ml) und 5 h im Soxhlett mit Benzol extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisiert 7 bei  $-18^\circ\text{C}$  in Form gelber Prismen aus. Im gelb gefärbten Filtrat befindet sich neben den Edukten 1 und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  eine gelbe Spezies, die sich beim Versuch, sie durch Säulenchromatographie (Kieselgel 0.02–0.5,  $100 \times 5$  cm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan } 2/1$ ) zu isolieren, zersetzt.

TTPH[ $\text{Mo}(\text{CO})_4$ ] $_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$  (7): Gef.: C, 46.73; H, 3.56; S, 14.03; Mol.-Gew. 992.9. Ber.: C, 47.26; H, 3.75; S, 14.02%. IR ( $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2028m, 1922s, 1905s, 1882s, 1860s (Nujol). Ausbeute 110 mg (12% bez. auf 1); Fp  $105^\circ\text{C}$  (Zers.).

### Röntgenstrukturanalyse von 6, TTPH[ $\text{W}(\text{CO})_4$ ] $_2$

Die zur Verfügung stehenden nadelförmigen Kristalle waren sämtlich sehr viel kleiner als die ideale Kristalldicke (Tab. 2). Der verwendete Kristall wurde mit Nagellack an die Spitze eines Glasfadens geklebt, der mit Klebewachs auf einem Goniometerkopf befestigt war. Aufgrund der geringen Dicke des Kristalls ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) waren aus den Drehkristall- und Equi-inclination-Weissenbergaufnahmen nur sehr grobe Gitterdaten zu ermitteln. Genauere Parameter wurden erhalten durch Messung der  $\theta$ -Werte von 23 ausgesuchten Reflexen und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate [6] (Tab. 2). Die Messung der  $\theta$ -Werte sowie die der Intensitäten erfolgte auf einem AED der Fa. Siemens mit

TABELLE 2

RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN VON 6, 7 UND 8

	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_4[\text{W}(\text{CO})_4]_2$ (6)	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_4[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ (7)	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{S}_4[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (8)
Raumgruppe	$\text{C}_{2h}^5(P2_1/n)$	$\text{C}_{2h}^5(P2_1/a)$	$\text{C}_i^1(P1)$
a (pm)	827.3(9)	1786.6(6)	665.9(3)
b (pm)	1156.9(8)	1305.9(6)	991.5(4)
c (pm)	1681.5(13)	1025.1(4)	1470.3(8)
$\alpha, \gamma$ (Grad)	90	90	76.28(4), 86.56(4)
$\beta$ (Grad)	92.85(10)	112.47(3)	81.94(4)
Z	2	2	1
V ( $\text{pm}^3 \times 10^6$ )	1607.38	2210.01	933.38
$F_{000}$	968	1008	512
$d_{\text{pykn.}} d_{\text{röntg.}}$ ( $\text{Mgm}^{-3}$ )	2.15; 2.09	1.5; 1.492	1.85; 1.9(0)
M	1012.50	992.92	1068.53
Systematische Auslöschungen	$h0l$ für $h + l = 2n + 1$ $0k0$ für $k = 2n + 1$	$h0l$ für $h = 2n + 1$ $0k0$ für $k = 2n + 1$	—
Kristallgrösse (mm)	$0.05 \times 0.01 \times 0.01$	$0.25 \times 0.25 \times 0.3$	$0.3 \times 0.35 \times 0.2$
Messmethode	AED Fa. Siemens	—	—
Vermessener Bereich (Grad)	$\theta$ -Scan, 5-Wertmessung $4.27 \leq 2\theta \leq 61.14$	$\theta$ -Scan, 3-Wertmes. $3.0 \leq 2\theta \leq 55.0$	Syntex P3-Diffk. Progr. $3.0 \leq 2\theta \leq 30.0$
Unabhängige von Null verschiedene Reflexe	1268 ( $I > 3.0\sigma(I)$ )	1504 ( $I > 2.5\sigma(I)$ )	2712 ( $I > 2.5\sigma(I)$ )
$R_{\text{isotrop}}$	0.093	0.078	0.087
$R_{\text{anisotrop}}$	0.072	0.0412	0.039
Mo- $K_{\alpha}$ (A)	0.7107	0.7107	0.7107
$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	75.86	7.89	67.79
$t_{\text{ideal}}$ (cm)	0.026	0.2534	0.0295

dem Messprogramm Herkules [7]. Wohl wegen der geringen Kristalldicke konnten trotz langer Messzeiten lediglich 1268 unabhängige von Null verschiedene Reflexe gemessen werden; diese wurden in der üblichen Weise korrigiert, auf eine Absorptionskorrektur wurde wegen der kleinen Kristallabmessungen verzichtet. Die Punktlagen der Raumgruppe  $P2_1/n$  sind vierzählig, bei  $Z = 2$  musste deshalb die Verbindung selbst ein Symmetrieelement haben. Als solches kam hier nur ein Symmetriezentrum infrage, d.h. es musste hier nur eine Hälfte des Moleküls ermittelt werden. Die Lageparameter des W-Atoms und der beiden S-Atome wurden aus einer  $3d$ -Pattersonsynthese entnommen, die der restlichen Atome aus  $3d$ -Fourier- bzw. Differenzfouriersynthesen. Die Wasserstoffatome konnten nicht gefunden werden.

Die Lageparameter wurden zunächst isotrop (3 Zyklen) und anschliessend anisotrop (5 Zyklen) bis zu einem  $R$ -Wert von 0.093 bzw. 0.072 verfeinert [8]; Streufaktoren waren die von Hanson et al. [9]. Die Ergebnisse dieser Verfeinerung sind in Tab. 3, Bindungslängen und -winkel in Tab. 4.

#### *Röntgenstrukturanalyse von 8, $TTPH[W(CO)_5]_2$*

Der verwendete Kristall wurde, wie bei 6 beschrieben, auf einem Goniometerkopf befestigt und die Gitterkonstanten grob bestimmt. Die genauen Gitterdaten (Tab. 2) wurden über eine Gittermatrix auf einem AED der Fa. Syntex (P3, Data General Nova 3 System) bestimmt; die Intensitätsmessung erfolgte auf demselben Gerät. Nach jeweils 100 Reflexen wurden dabei 2 Referenzreflexe angefahren, deren Intensität im Verlauf der Messung um etwa 8% abfiel. Die Intensitäten wurden entsprechend angeglichen und eine LP- bzw. Absorptionskorrektur durchgeführt. Wie bei 6 musste lediglich eine Hälfte des Moleküls ermittelt werden, da bei  $Z = 1$  und Vorliegen der zentrischen Raumgruppe  $C_1^1(P\bar{1})$  die Verbindung ein kristallographisch bedingtes Symmetriezentrum besitzen musste. Eine  $3d$ -Patterson ergab die Lageparameter des Wolfram- und eines Schwefelatoms;  $3d$ -Fourier- bzw.  $3d$ -Differenzfouriersynthesen führten dann zu den Parametern der restlichen Atome. Nach isotroper Verfeinerung (6 Zyklen) [10] war  $R = 0.081$ , nach anisotroper (8 Zyklen) 0.051. Bei diesem Stand konnten die Positionen von 11 der insgesamt 14 Wasserstoffatome einer  $3d$ -Differenzfourier entnommen werden ( $R_w = 0.039$ ); die restlichen H-Atome wurden nicht gefunden. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tab. 5, die Bindungsabstände bzw. Bindungswinkel in Tab. 6.

#### *Röntgenstrukturanalyse von 7, $TTPH[Mo(CO)_4]_2 \cdot 2 C_6H_6$*

Der Kristall wurde wie bei 8 beschrieben auf einen Goniometerkopf gebracht und seine Gitterdaten bestimmt (Tab. 2). Ebenso erfolgte die Intensitätsmessung analog; auch hier fiel die Intensität der Referenzreflexe im Verlauf der Messung um etwa 10% ab, sodass die Intensitäten ebenfalls linear angeglichen werden mussten. Sie wurden LP- und Absorptionskorrigiert. Wie bei 6 musste aufgrund von  $Z = 2$  und den vierzähligen Punktlagen der Raumgruppe  $P2_1/a$  die Verbindung ein Symmetriezentrum besitzen. Die Punktlagen des Mo-Atoms und der beiden S-Atome wurden einer  $3d$ -Pattersonsynthese entnommen, die der restlichen nicht-Wasserstoffatome  $3d$ -Fourier- bzw.  $3d$ -Differenzfouriersynthesen. Dabei zeigte es sich, dass noch zwei Benzolmoleküle pro Molekül  $TTPH[Mo(CO)_4]_2$  vorhanden waren, die sich statistisch auf zwei Lagen verteil-

TABELLE 3

LAGEPARAMETER UND THERMISCHE PARAMETER VON 6; DIE WERTE FÜR LAGEPARAMETER (in Bruchteilen der Zellkanten) UND THERMISCHE PARAMETER VON W SIND MIT  $10^5$  MULTIPLIZIERT, DIE DER RESTLICHEN ATOME MIT  $10^4$ . DIE STANDARDABWEICHUNGEN (in Klammern) BEZIEHEN SICH AUF DIE LETZTE(N) ZIFFER(N)

Atom	x/n	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
W	72854(20)	23249(11)	56846(9)	4184(78)	3493(66)	3594(65)	16(94)	56(49)	156(89)
S(1)	9187(10)	3493(7)	4770(5)	382(56)	321(45)	463(54)	-51(99)	73(43)	15(39)
S(2)	9366(11)	2517(8)	6728(6)	577(59)	493(66)	342(46)	47(51)	-39(39)	-35(46)
C(2)	6412(66)	3855(40)	5839(21)	1196(438)	672(303)	211(204)	1(289)	-71(224)	-245(196)
C(4)	5871(45)	1571(36)	6274(26)	128(211)	815(303)	351(289)	-212(201)	-226(188)	38(233)
C(1)	8013(40)	778(26)	5226(21)	293(206)	159(157)	570(237)	-48(148)	36(171)	89(161)
C(3)	5940(45)	2246(39)	4751(20)	526(234)	918(297)	251(186)	-115(234)	184(162)	-420(218)
C(5)	9055(41)	3278(30)	3735(24)	200(206)	453(216)	746(286)	-248(265)	18(188)	307(203)
C(15)	11290(33)	3191(23)	4981(20)	32(164)	160(137)	678(238)	-28(133)	105(154)	122(144)
C(14)	11853(56)	3440(30)	5853(22)	991(380)	280(211)	489(252)	-363(224)	-252(234)	148(175)
C(13)	11431(37)	2442(33)	6419(20)	296(183)	609(254)	608(222)	347(194)	177(159)	-107(204)
C(12)	9372(58)	1326(28)	7444(20)	1143(380)	288(192)	301(201)	-34(213)	107(217)	74(154)
C(9)	10155(50)	-133(28)	2885(17)	885(332)	349(195)	181(180)	289(204)	-79(178)	-236(145)
C(8)	8519(47)	119(32)	2939(18)	639(276)	650(246)	241(179)	647(219)	248(171)	270(167)
C(7)	8229(38)	1258(25)	3240(19)	213(197)	326(173)	390(211)	31(156)	-72(154)	27(148)
C(6)	9426(50)	2053(27)	3414(20)	428(287)	419(232)	450(216)	-98(186)	-49(185)	171(157)
C(11)	10987(45)	1727(28)	3316(22)	397(254)	312(197)	647(257)	-237(174)	19(192)	177(177)
C(10)	11427(41)	651(24)	3024(15)	524(229)	246(160)	118(145)	-187(154)	-145(139)	-33(118)
O(2)	5799(40)	4734(26)	5989(18)	889(253)	658(207)	706(220)	-253(178)	205(182)	-163(170)
O(4)	4971(38)	1139(22)	669(22)	744(232)	334(158)	1008(259)	16(147)	314(193)	-59(154)
O(1)	8194(42)	-133(23)	5013(16)	1249(190)	455(168)	506(179)	-28(178)	-113(170)	186(140)
O(3)	4711(40)	2221(30)	4189(16)	1070(265)	1045(262)	467(176)	-73(228)	-3(168)	-131(192)

TABELLE 4  
 BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (Grad) VON 6 UND 7; DIE STANDARDABWEICHUNGEN (in Klammern) BEZIEHEN SICH AUF DIE  
 LETZTE(N) ZIFFER(N)

Bindungsabstände		Bindungswinkel					
$C_{22}H_{28}S_4[W(CO)_4]_2$ (6)	$C_{22}H_{28}S_4[Mo(CO)_4]_2 \cdot 2 C_6H_6$ (7)	6	7	$7^a$			
W-S(1)	252,7(10)	Mo-S(1)	256,9(3)	W-C(1)-O(1)	170(3)	Mo-C(1)-O(1)	171,7(8)
W-S(2)	252,6(9)	Mo-S(2)	257,0(3)	W-C(2)-O(2)	176(4)	Mo-C(2)-O(2)	175,6(9)
W-C(1)	199(3)	Mo-C(1)	203,4(12)	W-C(3)-O(3)	175(3)	Mo-C(3)-O(3)	177,0(12)
W-C(2)	197(6)	Mo-C(2)	197,6(13)	W-C(4)-O(4)	178(4)	Mo-C(4)-O(4)	177,8(10)
W-C(3)	191(4)	Mo-C(3)	194,3(11)				
W-C(4)	190(4)	Mo-C(4)	194,0(13)	C(5)-S(1)-C(15)	100(2)	C(5)-S(1)-C(15)	101,6(5)
S(1)-C(5)	176(4)	S(1)-C(5)	182,8(12)	C(12)-S(2)-C(13)	100(2)	C(12)-S(2)-C(13)	100,4(5)
S(1)-C(15)	179(3)	S(1)-C(15)	180,3(11)	S(1)-C(15)-C(14)	113(2)	S(1)-C(15)-C(14)	113,8(8)
S(2)-C(12)	183(4)	S(2)-C(12)	183,5(14)	S(2)-C(13)-C(14)	113(3)	S(2)-C(13)-C(14)	113,0(8)
S(2)-C(13)	181(3)	S(2)-C(13)	181,8(10)	C(13)-C(14)-C(15)	112(3)	C(13)-C(14)-C(15)	117,4(10)
C(5)-C(6)	155(5)	C(5)-C(6)	150,2(16)	S(1)-C(5)-C(6)	118(3)	S(1)-C(5)-C(6)	118,3(11)
C(9)-C(12)	154(5)	C(9)-C(12)	152,5(15)	S(2)-C(12)-C(9)	116(2)	S(2)-C(12)-C(9)	117,0(8)
C(13)-C(14)	155(5)	C(13)-C(14)	148,7(20)				
C(14)-C(15)	154(5)	C(14)-C(15)	152,2(17)	C(5)-C(6)-C(7)	122(3)	C(5)-C(6)-C(7)	122,4(10)
C(6)-C(7)	137(5)	C(6)-C(7)	136,7(15)	C(5)-C(6)-C(11)	120(3)	C(5)-C(6)-C(11)	121,1(10)
C(7)-C(8)	144(5)	C(7)-C(8)	136,7(17)	C(12)-C(9)-C(8)	118(3)	C(12)-C(9)-C(8)	120,9(8)
C(8)-C(9)	139(6)	C(8)-C(9)	139,6(14)	C(12)-C(9)-C(10)	116(3)	C(12)-C(9)-C(10)	120,5(9)

C(9)-C(10)	140(5)	C(9)-C(10)	136.2(13)	C(6)-C(7)-C(8)	124(3)	C(6)-C(7)-C(8)	121.8(10)
C(10)-C(11)	139(5)	C(10)-C(11)	140.1(16)	C(7)-C(8)-C(9)	113(3)	C(7)-C(8)-C(9)	121.1(9)
C(6)-C(11)	136(6)	C(6)-C(11)	137.4(16)	C(8)-C(9)-C(10)	125(3)	C(8)-C(9)-C(10)	118.5(10)
				C(9)-C(10)-C(11)	116(3)	C(9)-C(10)-C(11)	118.7(9)
C(1)-O(1)	113(4)	C(1)-O(1)	115.4(15)	C(10)-C(11)-C(6)	124(3)	C(10)-C(11)-C(6)	123.3(10)
C(2)-O(2)	117(6)	C(2)-O(2)	118.2(16)	C(11)-C(6)-C(7)	118(3)	C(11)-C(6)-C(7)	116.5(11)
C(3)-O(3)	119(5)	C(3)-O(3)	115.6(13)	S(1)-W-S(2)	86.9(3)	S(1)-Mo-S(2)	86.7(1)
C(4)-O(4)	116(5)	C(4)-O(4)	116.3(16)	S(1)-W-C(1)	96(1)	S(1)-Mo-C(1)	97.6(4)
				S(1)-W-C(2)	83(1)	S(1)-Mo-C(2)	88.1(4)
				S(1)-W-C(3)	94(1)	S(1)-Mo-C(3)	92.8(4)
				S(1)-W-C(4)	174(1)	S(1)-Mo-C(4)	175.7(4)
				C(1)-W-C(2)	174(2)	C(1)-Mo-C(2)	172.6(4)
				C(1)-W-C(3)	87(2)	C(1)-Mo-C(3)	88.4(5)
				C(1)-W-C(4)	89(1)	C(1)-Mo-C(4)	86.8(5)
				S(2)-W-C(1)	96(1)	S(2)-Mo-C(1)	97.5(3)
				S(2)-W-C(2)	90(1)	S(2)-Mo-C(2)	87.5(3)
				S(2)-W-C(3)	177(1)	S(2)-Mo-C(3)	174.1(4)
				S(2)-W-C(4)	90(1)	S(2)-Mo-C(4)	92.7(3)
				C(2)-W-C(3)	87(2)	C(2)-Mo-C(3)	86.6(5)
				C(2)-W-C(4)	92(2)	C(2)-Mo-C(4)	87.6(5)
				C(3)-W-C(4)	89(2)	C(3)-Mo-C(4)	87.4(5)
				W-S(1)-C(5)	117(1)	Mo-S(1)-C(5)	114.5(4)
				W-S(1)-C(15)	114(1)	Mo-S(1)-C(15)	114.1(5)
				W-S(2)-C(12)	114(1)	Mo-S(2)-C(12)	115.6(3)
				W-S(2)-C(13)	113(1)	Mo-S(2)-C(13)	114.6(4)

<sup>a</sup> Die Winkel im statistisch verteilten "freien" Benzolmolekül in 7 sind programmbedingt (AFIX [10]) 120°. Die Bindungsabstände ergaben sich zu 139.5 pm.

TABELLE 5

LAGEPARAMETER IN BRUCHTEILEN DER ZELLKANTEN UND THERMISCHE PARAMETER VON  $W(CO)_5$  TTPH ( $\epsilon$ ). DIE WERTE DER LAGEPARAMETER VON W UND S SIND MIT  $10^5$ , VON C MIT  $10^4$  UND VON H MIT  $10^3$  MULTIPLIZIERT, DIE IN KLAMMERN ANGEGBENEN STANDARD-ABWEICHUNGEN BEZIEHEN SICH JEWEILS AUF DIE LETZTE(N) ZIFFER(N)

Atom	$\kappa/\epsilon$	$\nu/b$	$z/c$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W	-11898(7)	83709(5)	88028(3)	470(2)	403(2)	400(2)	-170(2)	-66(2)	31(2)
S(1)	8772(38)	76988(25)	73641(18)	557(15)	502(15)	461(16)	-175(13)	-22(13)	42(12)
S(2)	52476(19)	48673(33)	67266(25)	769(21)	762(21)	769(23)	-115(19)	51(19)	210(17)
C(1)	1233(16)	7875(9)	9523(8)	685(66)	305(49)	717(74)	-73(50)	-283(59)	73(47)
O(1)	2579(12)	7673(8)	9962(6)	875(66)	657(49)	1116(70)	-206(50)	-452(53)	39(43)
C(2)	-2281(16)	6448(12)	9302(7)	434(62)	921(76)	353(63)	-179(60)	13(52)	-98(58)
O(2)	-2906(13)	5343(8)	9595(6)	1064(65)	613(49)	856(64)	-18(47)	-16(53)	-285(48)
C(3)	-2770(14)	8811(10)	9963(7)	550(61)	639(65)	628(70)	-214(57)	-328(56)	139(51)
O(3)	-3654(11)	9007(8)	10660(5)	815(51)	1048(68)	510(46)	-384(45)	-33(42)	230(45)
C(4)	-3631(14)	8956(9)	8112(7)	576(60)	341(47)	519(63)	-85(46)	-23(52)	-44(44)
O(4)	-5064(11)	9299(8)	7740(6)	642(47)	929(55)	743(54)	-235(47)	-201(42)	90(42)
C(5)	-184(16)	10378(11)	8305(8)	636(68)	645(68)	646(75)	-258(61)	-292(60)	-16(56)
O(5)	11474(7)	11474(7)	8037(7)	1241(69)	542(46)	1215(75)	26(50)	-511(61)	-400(48)
C(6)	-288(18)	8509(12)	6311(7)	1092(90)	801(78)	338(60)	-177(59)	-61(64)	459(70)
C(7)	863(18)	8131(10)	5438(7)	890(82)	540(63)	364(50)	-20(53)	-84(61)	303(60)
C(8)	2855(19)	8540(12)	5132(8)	864(85)	763(76)	444(57)	-98(51)	103(65)	53(67)
C(9)	3943(19)	8155(13)	4333(9)	978(86)	683(82)	536(77)	-55(72)	32(72)	95(70)
C(10)	2986(20)	7409(12)	3831(8)	855(90)	623(71)	346(62)	33(58)	86(65)	210(66)
C(11)	958(21)	6998(12)	4142(8)	1060(90)	744(82)	351(65)	-39(63)	-27(70)	118(75)
C(12)	-96(18)	7359(12)	4929(8)	758(84)	801(79)	489(70)	-26(66)	-41(67)	215(67)
C(13)	5956(23)	3048(12)	7045(9)	1071(108)	583(74)	757(83)	-297(68)	196(85)	217(77)
C(14)	610(17)	5875(10)	7369(8)	616(66)	482(56)	562(70)	-218(54)	-27(60)	-34(52)
C(15)	1886(18)	4909(11)	8071(8)	827(83)	620(67)	360(66)	-54(56)	8(63)	167(61)
C(16)	4084(18)	5135(12)	7867(9)	733(78)	744(87)	895(93)	-402(76)	-201(70)	230(66)
H(6)	-165(12)	848(9)	644(7)						
H(6')	-57(13)	942(9)	635(7)						
H(8)	364(12)	913(8)	539(6)						
H(12)	-164(12)	694(8)	522(7)						
H(13)	550(14)	726(10)	289(7)						
H(14)	-86(14)	567(10)	754(7)						
H(14')	118(12)	587(8)	685(6)						
H(15)	135(12)	465(8)	853(6)						
H(15')	158(12)	362(8)	821(7)						
H(16)	483(12)	448(8)	821(6)						
H(16')	422(12)	641(9)	762(6)						

thermische Parameter konstant  
 $U = 0.07 \text{ \AA}^2$

TABELLE 6

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (Grad) VON 8; DIE STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN BEZIEHEN SICH AUF DIE LETZTE(N) ZIFFER(N)

W-S(1)	255,0(3)	C(1)-O(1)	115,7	S(1)-C(6)	182,2(11)	S(2)-C(13)	180,5(12)	C(7)-C(8)	139,2(17)
W-C(1)	202,5(11)	C(2)-O(2)	115,8	S(1)-C(14)	182,7(11)	S(2)-C(16)	182,3(14)	C(8)-C(9)	141,1(17)
W-C(2)	201,4(11)	C(3)-O(3)	117,2	C(6)-C(7)	151,6(17)			C(9)-C(10)	139,5(20)
W-C(3)	198,8(11)	C(4)-O(4)	115,9	C(14)-C(15)	154,3(18)			C(10)-C(11)	141,6(18)
W-C(4)	202,1(10)	C(5)-O(5)	111,8	C(15)-C(16)	147,2(17)			C(11)-C(12)	137,8(17)
W-C(6)	205,7(10)			C(13)-C(10)	153,2(18)			C(7)-C(12)	142,0(18)
C(5)-H(6)	90(8)	C(8)-H(8)	98(8)	C(13)-H(13)	102(9)	C(14)-H(14)	80(9)	C(15)-H(15)	123(8)
C(6)-H(6')	93(9)	C(12)-H(12)	112(8)	C(14)-H(14)	100(9)	C(15)-H(15)	72(8)	C(16)-H(16)	90(8)
								C(16)-H(16)	124(9)
S(1)-W-C(1)	89,9(3)	C(3)-W-C(4)	89,2(4)	W-S(1)-C(14)	112,2(3)	C(9)-C(10)-C(13)	123,6(12)		
S(1)-W-C(2)	92,4(3)	C(3)-W-C(5)	92,7(4)	W-S(1)-C(16)	109,3(4)	C(11)-C(10)-C(13)	118,3(12)		
S(1)-W-C(3)	177,5(3)	C(2)-W-C(3)	85,6(4)	C(6)-S(1)-C(14)	99,4(6)	C(10)-C(11)-C(12)	120,2(12)		
S(1)-W-C(4)	92,3(3)	C(2)-W-C(4)	90,2(4)	S(1)-C(6)-C(7)	112,1(6)	C(11)-C(12)-C(7)	120,0(11)		
S(1)-W-C(5)	89,4(3)	C(2)-W-C(5)	177,7(4)	C(6)-C(7)-C(8)	119,9(11)	C(10)-C(13)-S(2)	111,0(7)		
C(1)-W-C(2)	91,8(4)	W-C(1)-O(1)	175,1(9)	C(6)-C(7)-C(12)	120,2(12)	C(13)-S(2)-C(16)	100,3(6)		
C(1)-W-C(3)	88,7(4)	W-C(2)-C(2)	179,6(11)	C(12)-C(7)-C(8)	119,9(10)	C(15)-C(16)-S(2)	114,6(10)		
C(1)-W-C(4)	177,0(4)	W-C(3)-O(3)	176,2(8)	C(7)-C(8)-C(9)	120,1(12)	C(14)-C(15)-C(16)	115,0(11)		
C(1)-W-C(5)	89,8(4)	W-C(4)-O(4)	177,9(9)	C(8)-C(9)-C(10)	119,6(11)	C(15)-C(14)-S(1)	112,0(6)		
C(4)-W-C(5)	88,2(4)	W-C(5)-O(5)	178,4(9)	C(9)-C(10)-C(11)	120,1(11)				

TABELLE 7

LAGEPARAMETER VON Mo UND S SIND MIT  $10^5$ , DIE VON O UND C MIT  $10^4$  UND DIE VON H MIT  $10^3$  MULTIPLIZIERT. DIE IN KLAMMERN ANGE-  
BENEN STANDARDABWEICHUNGEN BEZIEHEN SICH JEWEILS AUF DIE LETZTE(N) ZIFFER(N)

Atom <sup>a</sup>	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Mo	46760(6)	26386(7)	9253(10)	483(5)	365(5)	474(5)	-17(7)	229(4)	-10(7)
S(1)	32620(17)	19456(21)	5445(29)	452(20)	451(20)	626(20)	22(15)	269(17)	-42(16)
S(2)	41442(18)	28878(20)	-17640(28)	688(22)	447(20)	485(17)	-32(15)	255(17)	-109(17)
C(1)	5231(7)	1267(9)	1006(11)	385(80)	593(89)	495(76)	-85(71)	201(65)	8(72)
O(1)	5624(5)	539(6)	1182(9)	791(72)	552(51)	905(66)	-111(53)	430(58)	-112(53)
C(2)	4267(8)	4027(9)	1044(12)	841(106)	543(87)	640(85)	143(76)	413(79)	147(86)
O(2)	4073(6)	4875(7)	1177(11)	1454(95)	453(60)	1545(91)	38(64)	877(78)	-122(65)
C(3)	5031(6)	2587(10)	2987(11)	652(94)	726(84)	545(68)	120(92)	293(70)	-14(86)
(3)	5247(6)	2693(8)	4184(8)	1282(72)	1009(64)	510(45)	5(70)	348(53)	-20(78)
(4)	5711(8)	3265(9)	1208(11)	627(95)	554(82)	508(78)	132(64)	242(78)	64(78)
O(4)	6339(6)	3694(7)	1423(9)	709(70)	1183(81)	1090(71)	210(62)	385(62)	482(66)
C(5)	3247(7)	1092(8)	1852(12)	604(97)	609(83)	729(93)	-24(73)	401(74)	-78(73)
C(6)	3741(8)	44(8)	2020(12)	597(96)	452(78)	549(82)	111(67)	411(77)	149(73)
C(7)	4504(8)	-53(9)	3033(11)	595(100)	486(85)	403(75)	-7(70)	194(74)	66(79)
C(8)	4935(7)	-943(8)	3210(11)	571(92)	508(82)	291(70)	-60(61)	186(74)	-55(79)
C(9)	4623(7)	-1733(8)	2327(10)	682(88)	419(69)	505(72)	-69(60)	435(69)	20(66)
C(10)	3864(6)	-1712(8)	1308(11)	531(81)	488(73)	659(77)	50(66)	374(69)	176(66)
C(11)	3430(7)	-800(9)	1189(13)	363(85)	730(96)	847(94)	-202(81)	339(81)	-60(76)
C(12)	5095(7)	-2785(8)	2556(11)	777(87)	500(83)	454(69)	-145(65)	229(65)	27(80)
C(13)	3420(7)	1925(8)	-2778(11)	519(84)	493(83)	503(69)	-25(59)	83(68)	-185(68)
C(14)	2699(7)	1856(10)	-2395(12)	643(100)	623(96)	581(90)	74(77)	72(85)	-92(83)
C(15)	2786(8)	1244(8)	-1080(12)	395(79)	477(84)	992(103)	132(79)	272(72)	37(75)



C(16)	3628(9)	4605(15)	4440(22)	874(231)	296(164)	1237(251)	172(151)	101(207)	131(158)
C(16')	3510(11)	4859(15)	5027(26)	1332(283)	1344(289)	2345(369)	1389(272)	1243(271)	956(237)
C(17)	3157(9)	3639(15)	3558(22)	787(220)	687(193)	910(198)	168(164)	297(184)	201(170)
C(17')	3378(11)	4187(15)	3903(26)	2417(384)	1281(294)	1283(294)	481(222)	1324(275)	1221(285)
C(18)	2444(9)	3518(15)	3690(22)	1030(237)	515(175)	1121(225)	-81(161)	573(194)	74(170)
C(18')	2680(11)	3584(15)	3410(26)	1144(258)	1361(260)	419(159)	-55(169)	242(182)	533(224)
C(19)	2204(9)	3963(15)	4706(22)	770(206)	1220(242)	386(158)	-9(157)	70(156)	430(189)
C(19')	2115(11)	3655(15)	4042(26)	843(220)	1658(270)	211(137)	-128(169)	89(148)	407(210)
C(20)	2676(9)	4728(15)	5588(22)	883(233)	-772(198)	322(149)	-268(137)	-239(156)	-89(179)
C(20')	2247(11)	4327(15)	5166(26)	1222(282)	1102(243)	375(163)	-354(162)	-120(191)	512(212)
C(21)	3388(9)	5049(15)	5455(22)	684(213)	1046(223)	823(207)	-170(175)	436(177)	-157(185)
C(21')	2945(11)	4929(15)	5658(26)	1328(302)	973(250)	712(216)	71(183)	190(219)	192(241)
H(6)	269	79	159	$U(A_2)^b$					
H(6')	343	133	275	72(36)					
H(7)	475	52	362	40(29)					
H(8)	545	100	398	45(29)					
H(10)	363	-228	70	37(29)					
H(11)	290	-76	46	17(21)					
H(12)	537	-288	356	10(23)					
H(12')	471	-333	217	78(35)					
H(13)	369	127	-259	78(37)					
H(13')	325	208	-376	26(25)					
H(14)	255	254	-226	111(51)					
H(14')	227	155	-318	7(21)					
H(15)	226	102	-114	95(38)					
H(15')	312	66	-105	60(32)					
				29(26)					

<sup>a</sup> Die Benzolmoleküle sind statistisch im Kristall verteilt. So kommt auf jedes der jeweiligen C-Atome ein Besetzungsparameter von 0,5. Die zusammengehörenden Atome sind mit C(u) und C(u') bezeichnet (C(16) bis C(21) bzw. C(16') bis C(21')). <sup>b</sup> Die Standardabweichungen in den Lageparametern der H-Atome sind programmbedingt (HTFIX [10]) gleich denen der zugehörigen C-Atome.

ter ( $PP = 0.5$ ). Die zu diesen Benzolringen zugehörigen H-Atome konnten nicht ermittelt werden, alle übrigen H-Atome wurden mittels "H-FIX" [10] festgelegt. Die isotrope Verfeinerung [10] (12 Zyklen) ergab  $R = 0.079$ , die anisotrope mit Wichtung der Strukturamplituden  $0.040^*$ . Das Ergebnis dieser Verfeinerung ist in Tab. 7, Bindungsabstände bzw. -winkel zusammen mit den Daten von 6 sind in Tab. 4.

Die Rechenoperationen wurden bei 6 mit hauseigenen Programmen auf einer Siemens 301 sowie mit dem X-RAY 70-Programm [8] auf einer IBM 360-168 im Rechenzentrum der Universität Heidelberg durchgeführt. Bei 7 und 8 geschah dies mit dem SHELXTL-Programm [10] auf einer Data General Nova 3. Die Streufaktoren waren die von Hanson et al. [9]; die Atombezeichnung entspricht jeweils der in den entsprechenden Abbildungen.

## Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sach- und Personalmittel.

## Literaturverzeichnis

- 1 A.R. Koray und M.L. Ziegler, J. Organometal. Chem., 169 (1979) C34.
- 2 A.R. Koray und M.L. Ziegler, J. Organometal. Chem., 202 (1980) 13.
- 3 A.R. Koray, Dissertation Universität Heidelberg, 1979.
- 4 W. Schulze und M.L. Ziegler, J. Organometal. Chem., im Druck.
- 5 M.W. Haenel, persönliche Mitteilung.
- 6 W. Berdesinski und B. Nuber, Neues Jahrb. Mineral. Abh. 104 (1966) 113.
- 7 J. Weiss und H. Endres, Messprogramm HERKULES, Universität Heidelberg, Version 1979.
- 8 J.M. Stewart, F.A. Kundell und J.C. Baldwin, The XRAY 70 System. Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland.
- 9 H. Hanson, F. Herman, J.D. Lea und S. Skillman, Acta Cryst., 17 (1964) 1040.
- 10 G.M. Sheldrick, SHELXTL Version 1979, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität Göttingen, BRD.
- 11 A.R. Koray and M.L. Ziegler, Z. Naturforsch., 356 (1980) 1193.

---

\* Die Benzolringe wurden mittels des Programmes "AFIX" [10] als reguläres Sechseck festgehalten.