

- [8] F. Moulines, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1394–1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1347–1349.
- [9] a) „Preparative Acetylenic Chemistry“: L. Brandsma, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* **1988**, *34*, Kapitel 9 und 11; b) V. Jäger, H. G. Viehe in *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Band 5/2a*, 4. Aufl. (Hrsg.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1977**, S. 677–912.
- [10] Kristallstrukturanalyse: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), $T = -45^\circ\text{C}$; Kristalldimensionen $0.30 \times 0.40 \times 0.60 \text{ mm}^3$; $\text{C}_{30}\text{H}_{30}$, $M_r = 390.57$; $a = 8.141(4)$, $b = 11.512(3)$, $c = 12.812(4) \text{ \AA}$, $\beta = 96.04(3)^\circ$; $V = 1194(1) \text{ \AA}^3$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.088 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 4.27 \text{ cm}^{-1}$, $F_{000} = 420.0$; 2419 gemessene Reflexe mit $5^\circ < \theta < 70^\circ$ (ω -Scan), davon 2034 mit $I > 3\sigma(I)$, 2011 unabhängige Reflexe mit $I > 1\sigma(I)$ zur Verfeinerung von 197 Parametern verwendet; Strukturlösung und -verfeinerung mit SDP [13]; $R(F) = 0.054$, $R_w(F) = 0.081$, $\text{GOF} = 2.655$; Restelektronendichte 0.15 e \AA^{-3} . Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Keine Absorptionskorrektur, sekundärer Extinktionskoeffizient 1.06×10^{-5} [14]. Alle Reflexe wurden mit dem Faktor $1/\sigma^2(F_o)$ gewichtet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-39“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcryst.cam.ac.uk).
- [11] a) J. Bernstein in *Accurate Molecular Structures. Their Determination and Importance* (Hrsg.: A. Domenicano, I. Hargittai), Oxford University Press, Oxford, **1992**; b) A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, **1973**.
- [12] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944–1951.
- [13] SDP, Version 5.0: B. A. Frenz, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, **1988**.
- [14] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 1139–1144.

Homogene hydrierende Entschwefelung von Benzo[*b*]thiophen, durch eine aktive HDS-Komponente (W) und begleitende Unterstützung eines metallischen Vermittlers (Rh) erzielt**

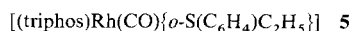
Claudio Bianchini*, M. Victoria Jiménez, Carlo Mealli, Andrea Meli, Simonetta Moneti, Véronique Patinec und Francesco Vizza

Kommerzielle Katalysatoren für die hydrierende Entschwefelung bestehen gewöhnlich aus auf γ -Aluminiumoxid aufgetragenen Metallsulfiden. Molybdän- oder Wolframverbindungen sind essentielle Komponenten, die katalytische Aktivität wird aber wesentlich durch den Zusatz anderer Übergangsmetalle (Ni, Co, Ru, Ir, Rh, Pt, Pd, Os, Re) erhöht^[1, 2]. Die Rolle, die diese spielen, wird nach wie vor diskutiert. Einer neuen Interpretation des Mechanismus zufolge sind sie Bestandteil der sich an den Ecken und Kanten einzelner MoS_2 - oder WS_2 -Kristalle befindlichen aktiven Zentren, wobei die H_2 -Aktivierung an MoS_2 bzw. WS_2 stattfindet^[2]. Modellrechnungen für die homogen verlaufende Reaktion stützen diese Hypothese, denn die große Mehrheit bekannter C-S-Bindungsspaltungen an Thiophenen verläuft mit solchen als Vermittler wirkenden Metallkomplexen^[3]. Weiterhin folgt der Aktivierung der Thiophenmoleküle durch diese nicht die Entschwefelung des Substrates, wenn keine polymetallischen Systeme^[4] oder externe

Quellen aktivierter H-Atome vorhanden sind^[5]. Wir berichten hier, daß Benzo[*b*]thiophen (BT), dessen HC–S-Bindung durch Reaktion mit einem als Vermittler wirkenden Rh-Komplex gebrochen wurde, durch Wasserstoff nur bei Anwesenheit eines W-Zentrums, das an das S-Atom gebunden ist, entschwefelt wird. Die intermediär vor dem Entschwefelungsschritt auftretende Heterodimetallspezies ist zum ersten Mal abgefangen und charakterisiert worden.

Der 2-Vinylthiophenolato-Komplex **1**, der durch Umsetzung des 16-Elektronen-Komplexfragments [(triphos)RhH] (triphos = $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) mit BT erhalten wurde^[3b], ist ein effizienter Katalysator bei der Hydrierung von BT zu 2-Ethylthiophenol (ETSH)^[6]. Hochdruck-NMR-Spektren zufolge ist die unter katalytischen Bedingungen aktive Spezies das Dihydrid **2**^[6]. In Abwesenheit von BT reagiert **1** in THF mit H_2 (30 atm, $T > 120^\circ\text{C}$) zu freiem ETSH und verschiedenen Rhodiumverbindungen über das intermediär entstehende Dihydrid **2**, welches bei niedrigeren Temperaturen ($T = 20$ – 120°C) gebildet wird (Schema 1).

Eine ganz andere Reaktion mit H_2 (30 atm) findet statt, wenn **1** zunächst mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ zu **3** umgesetzt wird, das in Form orangefarbener Kristalle entsteht. In diesem Fall wird bei der Hydrierung tatsächlich der Thiolutolidang entschwefelt (THF, 30 atm H_2 , $T > 70^\circ\text{C}$), und es entstehen Ethylbenzol (GC-MS), [(triphos)RhH(CO)] **4**^[7] und ein unlösliches, schwarzes, wolfram- und schwefelhaltiges Material (W:S-Verhältnis ca 1:2, Atomabsorptionsspektrum). Die Analyse des Rohproduktes zeigte, daß auch Spuren von $\text{W}(\text{CO})_6$ (GC-MS) und von **5**^[6] (NMR) gebildet werden.



Der Hochdruck-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion von **3** mit H_2 bei verschiedenen Temperaturen zufolge bildet sich beim Abbau von **3** zu **4** intermediär **6**, welches bei Temperaturen $< 70^\circ\text{C}$ die gesamte Rhodiummenge enthält. **6** wurde nach drei Stunden Reaktion von **3** mit H_2 (30 atm) in THF bei konstanter Temperatur (70°C) in Form ziegelsteinroter Kristalle isoliert. Die Struktur von **6** in Lösung und im Festkörper ist NMR-spektroskopisch bzw. mit Röntgenmethoden aufgeklärt worden^[8]. Abbildung 1 zeigt eine Zortep-Darstellung des zweikernigen Komplexes.

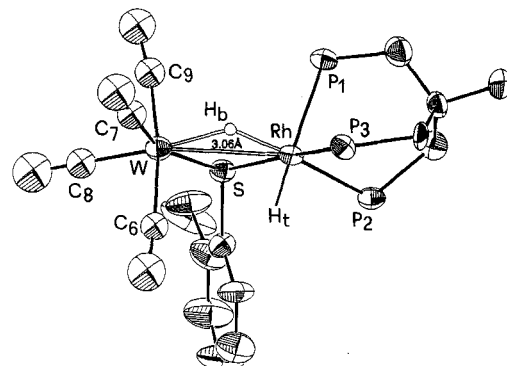
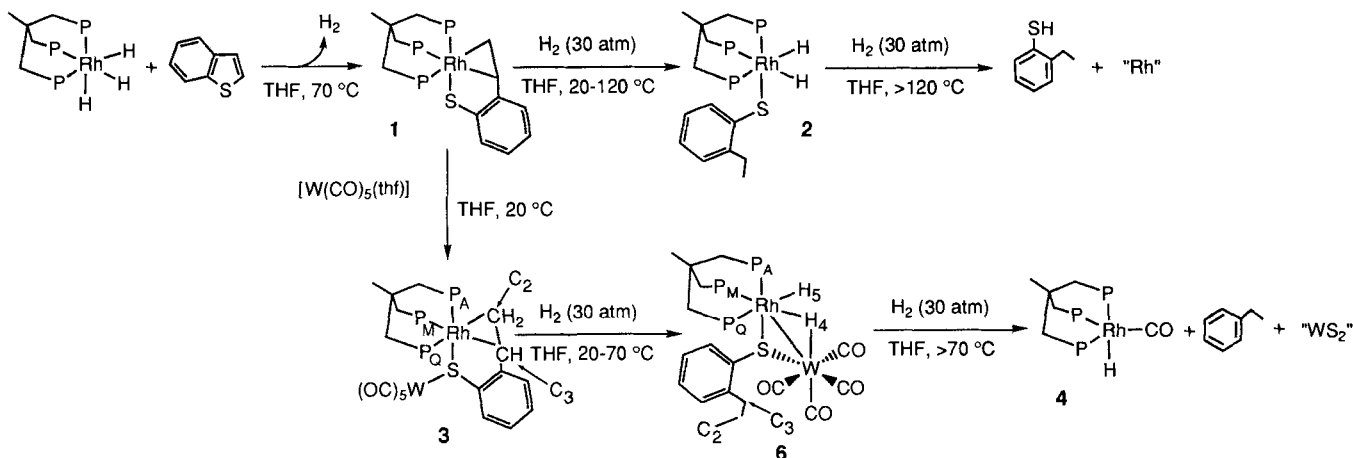


Abb. 1. Zortep-Darstellung der Molekülstruktur von **6**. Die Phenylringe der triphos-Liganden sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Das H_t -Atom, das an der freien oktaedrischen Koordinationsstelle am Rh-Atom eingezeichnet ist, konnte röntgenstrukturanalytisch nicht lokalisiert werden. Die gezeigte Positionierung wird durch die gegenüber den beiden anderen Rh-P-Bindungen ($2.293(4) \text{ \AA}$ Durchschnittslänge) deutlich verlängerte Rh-P1-Bindung ($2.414(4) \text{ \AA}$) gestützt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W–S $2.493(4)$, Rh–S $2.407(4)$, W–C $1.93(3)$ (Durchschnittswert), W– H_b $1.75(16)$, Rh– H_b $1.57(16)$; P–Rh–P $90.0(6)$ (Durchschnittswert), C_6 –W– C_6 $170.8(7)$, C_7 –W– C_6 $91.4(7)$, W–S–Rh $77.1(1)$, S–Rh–P $169.9(1)$, S–W–C $159.8(5)$, P_2 –Rh– H_b $170(5)$, C_6 –W– H_b $172(5)$, W– H_b –Rh $134(3)$.

[*] Dr. C. Bianchini, Dr. M. V. Jiménez, Dr. C. Mealli, Dr. A. Meli, Dr. S. Moneti, Dr. V. Patinec, Dr. F. Vizza
Istituto per lo Studio della Stereochimica ed Energetica dei Composti di Coordinazione, C. N. R.
Via J. Nardi 39, I-50132 Firenze (Italien)
Telefax: Int. + 55/2478366

[**] Wir danken Progetto Strategico „Tecnologie Chimiche Innovative“, C. N. R., Rom (Italien), und der EU (CHRX-CT930147) für die Unterstützung sowie D. Masi für technische Hilfe.



Schema 1. Synthese von 1–4 und 6.

Die Röntgenstrukturanalyse, die an Kristallen von $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ durchgeführt wurde, bestätigt die NMR-spektroskopischen Ergebnisse, nach denen ein Hydrid-Ion das Rh- und das W-Zentrum verbrückt ($^1\text{H-NMR}$, CD_2Cl_2 , 20°C , $\delta(\text{H}_b) = -9.88$, $J(\text{H},\text{Rh}) = 19.0$, $J(\text{H},\text{P})_{\text{trans}} = 100.6$, ^{183}W -Satelliten mit $J(\text{H},\text{W}) = 34.2$ Hz). Leider konnte der zweite Hydridoligand nicht lokalisiert und dessen Position somit nur indirekt bestimmt werden [$^1\text{H-NMR}$, CD_2Cl_2 , 20°C , $\delta(\text{H}_c) = -10.07$, $J(\text{H},\text{Rh}) = 6.8$, $J(\text{H},\text{P})_{\text{trans}} = 181.5$, $J(\text{H},\text{H}) = 5.4$ Hz; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1996\text{ cm}^{-1}$ (ν_{RhH})]. Nach der Röntgenstrukturanalyse gibt es am Rh-Zentrum eine Koordinationslücke in einem oktaedrischen Koordinationspolyeder, und die Rh-P1-Bindung ist gegenüber der Rh-P2- und der Rh-P3-Bindung signifikant länger ($d_{\text{Rh-P1}} = 2.414(4)$, $d_{\text{Rh-P2,3}} = 2.293(4)$ Å). Daher scheint es gerechtfertigt, H_c so zu positionieren, wie in Abbildung 1 gezeigt. Die Struktur kann wie folgt beschrieben werden: Vernachlässigt man zunächst den H_b -Liganden, so sind die formal eine $d6$ -Elektronenkonfiguration aufweisenden Metallzentren (W^0 , Rh^{III}) die Zentralatome in zwei quadratischen Pyramiden mit gemeinsamer Ecke an der Grundfläche. An dieser befindet sich das S-Atom des verbrückenden Thiophenolatoliganden. Obschon sich der H_b -Ligand in der zur Komplettierung der oktaedrischen Koordination beider Metallzentren richtigen Position zu befinden scheint, reichen seine Elektronen nicht zur Absättigung beider Zentren aus (nach der Effective-atomic-number-Regel ist zur Erlangung eines 34-Elektronen-Systems eine Metall-Metall-Bindung nötig). Die Situation ähnelt ganz der von $[\text{M}(\text{CO})_5(\mu\text{-H})]^-$ -Ionen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)^[14], von denen zwei isoelektronische ML_5 -Fragmente terminal aneinander gebunden sind und dabei eine gebogene $\text{M-H}_b\text{-M}$ -Brücke aufweisen. Letztere, auch als Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung beschrieben, schließt die – formal leeren – σ -Hybridorbitale der zwei ML_5 -Fragmente und das des gefüllten H-1s -Orbitals mit ein. Die Rh-W-Bindungslänge von 3.06 Å und der W-Hb-Rh-Winkel von 134° ähneln den analogen Parametern in den genannten Verbindungen.

Um das intermediäre Auftreten von **6** bei der Entschwefelung zu bestätigen, wurde eine Probe von **6** in THF mit H_2 (30 atm) bei einer konstanten Temperatur von 120°C umgesetzt. Es wurden das (Carbonyl)hydrid **4**, Ethylbenzol und schwarzes, WS_2 -artiges Material erhalten. Ebenso führte die thermische Zersetzung von **6** bei 120°C unter Stickstoff (NMR-Experiment in $[\text{D}_8]\text{THF}$) zur Bildung von **4** (neben etwas **5** und Zersetzungsprodukten), was darauf hindeutet, daß bei der Entschwefelung ein H-Atom intramolekular wandert.

Das Strukturmotiv von **6** hat bisher keine Entsprechung in Modellrechnungen gefunden, aber die Bildung von Heterodimetalleinheiten mit ähnlichen Strukturen auf der Oberfläche heterogener Entschwefelungskatalysatoren ist postuliert worden^[4a].

Experimentelles

3: $\text{W}(\text{CO})_6$ (0.12 g, 0.33 mmol), gelöst in THF (30 mL), wurde in einen Quarzreaktor gegeben und unter Photolyse im Stickstoffstrom bei -10 bis $+10^\circ\text{C}$ zu $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ umgesetzt. Nach 4 h wurde die Lösung zu $[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^3\text{-S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}=\text{CH}_2)]$ **1** (0.28 g, 0.33 mmol), gelöst in THF (20 mL), gegeben, und diese Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde auf ein Volumen von 15 mL eingengt und Ethanol (40 mL) zugegeben. Nach Filtrieren und Trocknen erhielt man orangefarbene Mikrokristalle von **3** in 85% Ausbeute. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.01 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): AMQX-Spinsystem, $\delta = 30.9$ (ddd, $J(\text{P}_A,\text{P}_M) = 36.0$, $J(\text{P}_A,\text{P}_Q) = 32.0$, $J(\text{P}_A,\text{Rh}) = 115.8$ Hz; P_A), -7.1 (ddd, $J(\text{P}_M,\text{P}_Q) = 42.6$, $J(\text{P}_M,\text{Rh}) = 112.4$ Hz; P_M), -10.0 (ddd, $J(\text{P}_Q,\text{Rh}) = 104.6$ Hz; P_Q); $^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 3.84$ (m, $J(\text{H}_2,\text{H}_3) = 9.5$ Hz, $J(\text{H}_2,\text{H}_4) = 1.7$, $J(\text{H}_2,\text{Rh}) = 1.8$ Hz; H_2), 2.86 (m, $J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 8.3$, $J(\text{H}_3,\text{Rh}) = 0.9$ Hz; H_3), 2.70 (m, $J(\text{H}_2,\text{Rh}) = 1.5$ Hz; H_2). Die $J(\text{H},\text{H})$ und $J(\text{H},\text{Rh})$ wurden auf der Grundlage von $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Experimenten bestimmt. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 42.5$ (dm, $J(\text{C},\text{P}) = 35.9$; C_2), 65.5 (dm, $J(\text{C},\text{P}) = 28.7$; C_3), 200.1 (s, ^{183}W -Satelliten mit $J(\text{C},\text{W}) = 128.7$ Hz; CO_{aq}), 202.6 (s, CO_{thf}). Weitere ^{13}C -Resonanzen wurden durch die der C-Atome des triphos-Liganden überlagert. IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2060$ (m), 1966 (m), 1917 (vs), 1872 (s) cm^{-1} (CO). $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{P}_3\text{RhSW}$ (1186.7); ber. C 54.65, H 3.91, Rh 8.67; gef. C 54.55, H 3.81, Rh 8.49.

6: **3** (0.24 g, 0.2 mmol), gelöst in THF (50 mL), wurde bei 70°C 3 h mit H_2 (30 atm) umgesetzt. Nach dem Entspannen des Autoklaven wurde der Inhalt im Stickstoffstrom in einen Schlenk-Kolben überführt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von ca. 20 mL eingengt. Die portionsweise Zugabe von *n*-Heptan (10 mL) führte zum Ausfallen ziegelsteinroter Kristalle von **6** in 75% Ausbeute. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.01 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): AMQX-Spinsystem, $\delta = 23.1$ (ddd, $J(\text{P}_A,\text{P}_M) = 34.1$, $J(\text{P}_A,\text{P}_Q) = 26.9$, $J(\text{P}_A,\text{Rh}) = 109.7$ Hz; P_A), 13.6 (ddd, $J(\text{P}_M,\text{P}_Q) = 21.7$, $J(\text{P}_M,\text{Rh}) = 105.5$ Hz; P_M), -9.2 (ddd, $J(\text{P}_Q,\text{Rh}) = 74.5$ Hz; P_Q); $^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 2.63$ (dq, $J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 14.0$, $J(\text{H}_3,\text{H}_2) = 7.4$ Hz; H_3), 2.18 (dq, $J(\text{H}_3,\text{H}_2) = 7.4$ Hz; H_3), 1.10 (t; H_2), -9.88 (dm, $J(\text{H}_4,\text{Rh}) = 19.0$ Hz, $J(\text{H}_4,\text{H}_3) = 5.4$ Hz, $J(\text{H}_4,\text{P}_M) = 100.6$ Hz, ^{183}W -Satelliten mit $J(\text{H}_4,\text{W}) = 34.2$ Hz; H_4), -10.07 (dm, $J(\text{H}_5,\text{Rh}) = 6.8$ Hz, $J(\text{H}_5,\text{P}_Q) = 181.5$ Hz; H_5). Die $J(\text{H},\text{H})$, $J(\text{H},\text{Rh})$ und $J(\text{H},\text{W})$ -Werte wurden auf der Grundlage von $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Experimenten bestimmt. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 213.9$ (s; CO), 210.6 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 5.3$ Hz; CO), 205.5 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 3.8$ Hz; CO), 205.2 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 6.0$ Hz; CO), 29.1 (s; C_2), 14.9 (s; C_3). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1995$ (s) (Rh-H), 2057 (w), 1868 (s), 1852 (s), 1811 (s) cm^{-1} (CO); (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1996$ (s) (Rh-H), 2058 (w), 1872 (vs), 1860 (sh), 1822 (s) cm^{-1} (CO). $\text{C}_{53}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{P}_3\text{RhSW}$ (1162.7); ber. C 54.75, H 4.33, Rh 8.85; gef. C 54.68, H 4.25, Rh 8.69. Zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle von $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden durch langsames Kristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ethanol unter Stickstoff bei Raumtemperatur erhalten. $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_3\text{RhSW}$ (1246.1); ber. C 51.99, H 4.20, Rh 8.25; gef. C 51.21, H 4.22, Rh 8.12.

Eingegangen am 20. März 1996 [Z8953]

Stichworte: Entschwefelung · Katalyse · NMR-Spektroskopie · Rhodiumverbindungen · Wolframverbindungen

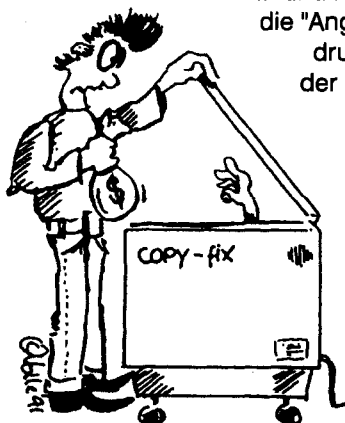
- [1] a) M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 2021; b) B. C. Wiegand, C. M. Friend, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 491.
 [2] A. N. Startsev, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1995**, 37, 353.
 [3] a) T. B. Rauchfuss, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 259; b) J. G. Reynolds, *Chem. Ind.* **1991**, 570; c) R. A. Sánchez-Delgado, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 287; d) R. J. Angelici, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1995**, 104, 265; e) C. Bianchini, A. Meli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 801; f) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, S. Moneti, V. Herrera, R. A. Sánchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4370; g) C. Bianchini, M. V. Jiménez, A. Meli, S. Moneti, F. Vizza, V. Herrera, R. A. Sánchez-Delgado, *Organometallics* **1995**, 14, 2342; h) C. Bianchini, P. Frediani, V. Herrera, M. V. Jiménez, A. Meli, L. Rincón, R. A. Sánchez-Delgado, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4333.
 [4] a) J. Chen, L. M. Daniels, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2544; b) S. Luo, A. E. Ogilvy, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, S. R. Wilson, *Organometallics* **1991**, 10, 1002; c) W. D. Jones, R. M. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 198; d) U. Riaz, O. J. Curnow, M. D. Curtis, *ibid.* **1995**, 117, 6366.
 [5] a) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani, V. Herrera, R. A. Sánchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2731; b) J. J. Garcia, B. E. Mann, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *ibid.* **1995**, 117, 2179.
 [6] C. Bianchini, V. Herrera, M. V. Jiménez, A. Meli, R. A. Sánchez-Delgado, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8567.
 [7] J. Ott, L. M. Venanzi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 89.
 [8] Kristallstrukturdaten für $C_{33}H_{50}O_4P_3RhSW \cdot CH_2Cl_2$: monoklin, $P2_1/n$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.607 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $a = 15.626(5)$, $b = 19.129(5)$, $c = 17.270(5) \text{ \AA}$, $\beta = 92.33(1)^\circ$, $V = 5158(3) \text{ \AA}^3$, 6486 unabhängige Reflexe, $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.081$. Die Daten wurden auf einem Philips-PW-1100-FEBO-Diffraktometer bei 293(2) K mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) gesammelt. Ein Satz aus 25 sorgfältig zentrierten Reflexen mit $10 < \theta < 16.5^\circ$ wurden zur Bestimmung der Gitterkonstanten verwendet. Drei Standardreflexe wurden alle 2 h zur Intensitätskontrolle und zur Orientierung gemessen. Während der Datensammlung wurde keine Zersetzung des Kristalls festgestellt. Korrekturen für die Lorentz-Polarisation wurden durchgeführt. Es wurden die Atomformfaktoren von Cromer und Waber [9] mit Korrekturen zur anomalen Dispersion aus Lit. [10]

verwendet. Eine empirische Absorptionskorrektur mit Transmissionsfaktoren im Bereich 1.001 bis 1.46 wurde via ψ -Scan durchgeführt [11]. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXL93 [12] und SIR92 [13]). Alle Nichtwasserstoffatome konnten in F_o -Fourier-Karten lokalisiert werden. Ebenso wurde ein CH_2Cl_2 -Molekül des Lösungsmittels einbezogen, obschon dies teilweise fehlgeordnet war. Nicht an Metallzentren gebundene H-Atome wurden auf berechneten Lagen in einem späten Stadium der Verfeinerung positioniert (Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung, zunächst mit isotropen thermischen Parametern). Im letzten Zyklus wurden für Rh, W, S, P und C anisotrope thermische Parameter verwendet (ausgenommen sind die C-Atome von CO-Gruppen und Phenylringen). Im letzten Stadium der Verfeinerung wurde eine Restelektronendichte von 0.9 e \AA^{-3} in der ΔF -Karte festgestellt, die dem erwarteten verbrückenden H-Atom zugeordnet und erfolgreich verfeinert werden konnte. Hinweise, die die Lokalisierung des terminalen H-Atoms ermöglichten, gab es keine. Die ebenfalls festgestellten großen Restelektronendichten in der Nähe der Schwermetallzentren (der größte Werte betrug 1.2 e \AA^{-3}) wurden als Wellen interpretiert, die keine chemische Bedeutung haben. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-71“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

- [9] D. T. Cromer, J. T. Waber, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 104.
 [10] *International Tables of Crystallography*, Vol. 4, Kynoch, Birmingham, England, **1974**.
 [11] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158.
 [12] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Universität Göttingen, **1994**.
 [13] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435.
 [14] a) J. L. Petersen, R. K. Brown, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 158; b) J. Roziere, J. M. Williams, R. P. Stewart, Jr., J. L. Petersen, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4497.

Nur Kopieren ist teurer...

... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können die "Angewandte" für weniger als zehn Mark pro Heft 2x im Monat druckfrisch frei Haus erhalten. Beim derzeitigen Umfang der "Angewandten" (über 3500 Seiten pro Jahr) macht das lächerliche vier Pfennige pro Seite!
 Jetzt mit *Chemistry - A European Journal*.



Mehr Infos unter:

Tel 06201/606147

Fax 06201/606117

Am besten gleich melden.



VCH, Leserservice, Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim