

273. Struktur des Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyls, $C_7H_8Mo(CO)_3$

von J. D. Dunitz und Peter Pauling

(5. X. 60)

An Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl wurde eine RÖNTGEN-Untersuchung ausgeführt mit dem Ziel, die molekulare Geometrie und insbesondere die Anordnung der Atome im 7-gliedrigen Ring, sowie die Art der Bindung zwischen Ring und Metallatom zu ermitteln¹⁾.

1. *Kristalldaten.* – Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl, $C_{10}H_8O_3Mo$. Molekulargewicht: 272,1. Rote, monokline Nadeln und Plättchen.

$$\begin{array}{lll} a = 13,42 \pm 0,02; & b = 7,144 \pm 0,01; & c = 12,28 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta = 122^\circ 15' \pm 10'; & V = 996 \text{ \AA}^3; & D_x = 1,81 \text{ g/cm}^3; \quad Z = 4 \end{array}$$

Raumgruppe: $P 2_1/a$ (C_{2h}^3); Absorptionskoeffizient für Mo $K\alpha$ -Strahlung: $13,9 \text{ cm}^{-1}$.

2. *RÖNTGEN-Messungen.* – Sämtliche Gitterkonstanten wurden aus Messungen an Präzessionsaufnahmen der $hk0$, $h0l$ und $hk\bar{h}$ Netzebenen bestimmt. Diese Aufnahmen wurden mit $CuK\alpha$ - ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) und $MoK\alpha$ - ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$)-Strahlung gemacht. Die angegebenen Fehler sind geschätzte Standardabweichungen. Für die Intensitätsmessungen wurden von einer entlang c ausgebildeten Nadel (Querschnitt ungefähr $0,25 \times 0,25 \text{ mm}^2$) die Netzebenen $h0l$, $h1l$, $h2l$ und $hk\bar{h}$ auf einer Reihe von 30° -Präzessionsaufnahmen festgehalten, wobei durch die Wahl mehrerer Belichtungszeiten ein Intensitätsbereich von ungefähr 3000:1 erfasst werden konnte. Die meisten Reflexionen wurden mit Hilfe einer geeichten Vergleichsskala von Auge geschätzt; einzig die $h2l$ -Aufnahmen wurden mit dem «Double Beam Recording Microdensitometer» der Firma JOYCE & LOEBL ausgemessen. Sämtliche Intensitätswerte wurden mit den normalen LORENTZ- und Polarisationsfaktor-Korrekturen versehen und ohne Berücksichtigung von Absorptionskorrekturen in relative Strukturamplituden (F-Werte) umgerechnet. Diese wurden im Verlauf der weiteren Bestimmung durch Vergleich mit den berechneten Strukturaktoren auf einen absoluten Maßstab gebracht.

3. *Strukturanalyse.* – Die Struktur wurde vorerst in den Projektionen auf $[010]$ und $[101]$ untersucht. Aus der $P(u, w)$ PATTERSON-Synthese konnten ungefähre x, z -Koordinaten für das Molybdänatom gefunden werden. In der ersten FOURIER-Synthese mit den Vorzeichen der Beiträge des schweren Atoms war die ganze Molekel genügend klar dargestellt, um die approximativen Lagen der restlichen Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome zu erkennen. Aus der Analyse der $hk\bar{h}$ -Reflexionen wurden in ähnlicher Weise die y -Koordinaten bestimmt, zuerst jene des Molybdänatoms und dann jene der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome. Beide Projektionen wurden zunächst durch eine Reihe aufeinanderfolgender Differenzsynthesen bis zu R-Werten ($R = \sum |F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}| / \sum |F_{\text{beob.}}|$) von 0,059 bzw. 0,078 für die $h0l$ und $hk\bar{h}$ Reflexionen verfeinert. Eine der Differenzsynthesen $D(x, z)$ ist in Fig. 1 dargestellt. Es scheint vernünftig, einige der restlichen Elektronendichtemaxima als von Wasser-

¹⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. G. WILKINSON vom Imperial College, London, der in grosszügiger Weise die schönen und gutausgebildeten Kristalle zur Verfügung gestellt hat.

²⁾ J. BERGHUIS, I. M. HAANAPPEL, M. POTTERS, B. O. LOOPSTRA, C.H. MACGILLAVREY & A. L. VEENENDAAL, Acta crystallogr. 8, 478 (1955).

stoffatomen herrührend anzusehen. Tatsächlich führt die Berücksichtigung der Beiträge von Wasserstoffatomen in den in Fig. 1 angedeuteten Lagen bei der Berechnung der Strukturamplituden $F(h0l)$ zu einem verbesserten R-Wert von 0,050. Diese Verbesserung wirkt sich hauptsächlich im Bereich $\sin \theta/\lambda < 0,2$ aus, für welchen R von 0,046 auf 0,027 vermindert wird.

Trotz dieser sehr befriedigenden Übereinstimmung zwischen den $F_{\text{beob.}}$ - und den $F_{\text{ber.}}$ -Werten ergab sich, dass die aus den zweidimensionalen Analysen erhaltenen Parameter der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome, insbesondere die y -Koordinaten, noch als ziemlich unsicher zu betrachten waren. Deshalb wurde das Verfeinerungsverfahren unter Einbezug der $h1l$ und $h2l$ Reflexionen weitergeführt.

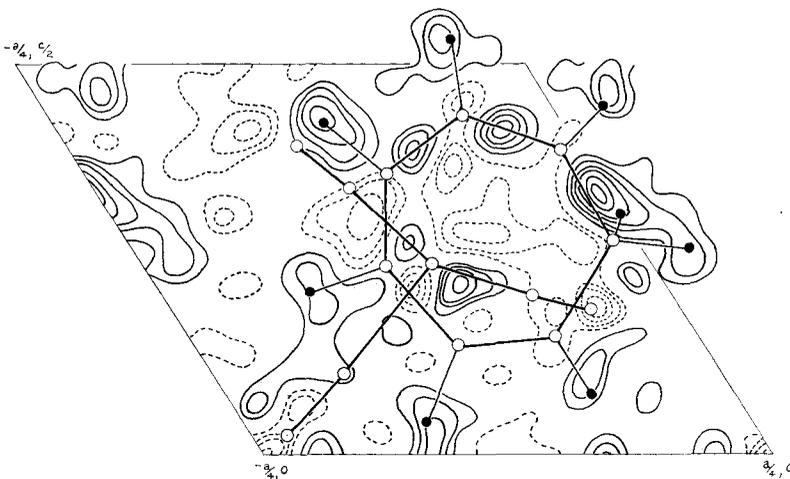


Fig. 1. Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl. Differenzsynthese $D(x, z)$.

Die Beiträge der Mo-, C-, und O-Atome sind von der gesamten Elektronendichte abgezogen; die restliche Dichte kann teilweise Wasserstoffatomen zugeschrieben werden. Die Kurven gleicher Elektronendichte unterscheiden sich um etwa $0,25 \text{ e}/\text{\AA}^2$.

4. *Verfeinerung der Struktur.* Die Verfeinerung der Struktur erfolgte durch Anpassung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate. Als Parameter wurden die Koordinaten und ein isotroper Temperaturfaktor für alle Atome ausser Wasserstoff, und ein Maßstabfaktor für die Daten verwendet. Die Rechnungen wurden auf der FERRANTI Mercury-Rechenmaschine der University of London ausgeführt unter Verwendung eines Programmes von O. S. MILLS, University of Manchester. Die Standardabweichungen der einzelnen Koordinaten wurden gleichzeitig erhalten nach der Beziehung

$$\sigma^2(x_{ij}) = \sum w(\Delta F)^2 / (n-s) \sum (\partial F / \partial x_{ij})^2$$

Ein Gewichtungsfaktor $w = 100 / (100 + 0,125 F_{\text{beob.}}^2)$ wurde für alle Reflexionen verwendet, und die nicht beobachteten Reflexionen wurden mit einem Wert $0,5 F_{\text{min.}}$ eingesetzt, wenn $F_{\text{ber.}}$ grösser war als $F_{\text{min.}}$.

Im ganzen wurden elf Verfeinerungsstufen gerechnet, unter Verwendung der berechneten Verschiebungen. Die Beiträge der Wasserstoffatome wurden nur in den vier letzten Rechnungen berücksichtigt, waren aber nicht verfeinert. Im Verlauf der Verfeinerung fielen die Werte von $\Sigma(\Delta F)^2$ von 45×10^3 auf 31×10^3 und die von R von 0,084 auf 0,064.

Tabelle 1. Koordinaten und deren Standardabweichungen nach der letzten Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Ursprung im Symmetriezentrum

Atom	$10^5 x/a$	$10^5 \sigma(x/a)$	$10^5 y/b$	$10^5 \sigma(y/b)$	$10^5 z/c$	$10^5 \sigma(z/c)$	$B (\text{Å}^2)$
Mo	03323	7	09613	28	24565	8	2,26
C 3	98206	105	40753	361	23702	116	3,47
C 4	04994	100	35725	368	36541	112	3,45
C 5	15911	114	26501	439	43204	121	4,34
C 6	22925	107	22500	427	38838	114	3,91
C 7	22958	116	32931	423	27845	127	4,42
C 1	10992	105	32004	392	15505	115	3,64
C 2	00786	102	38324	364	13742	114	3,49
C 8	00116	93	91404	340	34548	103	3,03
C 9	11204	105	89620	372	20598	115	3,65
C 10	87813	102	01878	406	10383	107	3,53
O 8	97734	86	81283	308	39893	92	5,12
O 9	16251	98	78795	360	18652	106	6,37
O 10	78635	89	95297	342	02494	101	5,36
H 3	89600		47200		20600		
H 4	01300		39600		42400		
H 5	19000		21600		53100		
H 6	29300		10900		43300		4,0*
H 7	29700		27200		26500		
H 7	25100		47900		30600		
H 1	10600		24800		07300		
H 2	93800		42500		03800		

Die endgültigen Koordinaten (mit den dazugehörigen σ -Werten) sind in Tab. 1 angegeben, zusammen mit den Temperaturfaktoren B_i . Tab. 2 gibt die beobachteten und die mit diesen Koordinaten berechneten Strukturformfaktoren wieder. Für die Atomformfaktoren wurden für C und O die Werte von BERGHUIS *et al.*²⁾, für H diejenigen von Mc WEENY³⁾, und für Mo diejenigen von THOMAS & UMEDA⁴⁾, verwendet. Am Mo-Formfaktor wurde eine Korrektur für die Dispersion⁵⁾ angebracht.

5. *Resultate.* Aus den in Tab. 1 angegebenen monoklinen Koordinaten wurden die Koordinaten der Mo-, C-, und O-Atome (in Å) bezüglich eines orthogonalen Achsensystems x', y', z' entlang den a - und b -Kristallachsen und der reziproken c^* -Achse berechnet; siehe Tab. 3A.

³⁾ A. Mc WEENY, Acta crystallogr. 4, 513 (1951).

⁴⁾ L. H. THOMAS & K. UMEDA, J. chem. Physics 26, 293 (1951).

⁵⁾ C. H. DAUBEN & D. H. TEMPLETON, Acta crystallogr. 8, 841 (1955).

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete F-Werte.

Bei jeder Zahlengruppe sind die Werte für h und k oben angegeben. Die Werte für l sind jeweils in der ersten Kolonne links angegeben. In der zweiten und dritten Kolonne folgen die entsprechenden Werte von F_{beob.} und F_{ber.}. Die mit einem Pfeil versehenen Werte sind Grenzwerte von nicht beobachtbaren Reflexionen.

Table with multiple columns containing numerical data, likely representing F-values for different h, k, and l indices. The table is organized into several groups of data points, with some values marked with arrows (→) indicating limits.

Tabelle 3. A. Koordinaten der Atome (in Å) bezogen auf ein orthogonales Achsensystem mit x' , y' , z' parallel a , bzw. b , c^* . Ursprung im Symmetriezentrum
 B. Koordinaten (in Å) bezogen auf ein orthogonales, molekulares Achsensystem. Ursprung im Mo-Atom

A						B		
Atom	x'	y'	z'	$\sigma(x', z')$	$\sigma(y')$	X	Y	Z
Mo	-1,164	+0,687	+2,551	0,001	0,002	0	0	0
C 3	-1,794	+2,911	+2,462	0,014	0,026	+1,299	-0,710	+1,778
C 4	-1,724	+2,552	+3,795	0,014	0,026	+1,289	+0,673	+1,796
C 5	-0,696	+1,893	+4,487	0,015	0,031	+0,201	+1,556	+1,720
C 6	+0,532	+1,607	+4,034	0,014	0,031	-1,101	+1,245	+1,777
C 7	+1,256	+2,353	+2,892	0,016	0,030	-1,686	-0,026	+2,430
C 1	+0,459	+2,286	+1,610	0,014	0,028	-1,124	-1,273	+1,787
C 2	-0,795	+2,738	+1,427	0,014	0,026	+0,174	-1,620	+1,718
C 8	-2,248	-0,614	+3,588	0,013	0,024	+0,729	+1,306	-1,307
C 9	+0,154	-0,742	+2,139	0,014	0,027	-1,750	+0,040	-0,938
C 10	-2,316	+0,134	+1,078	0,013	0,029	+0,712	-1,314	-1,253
O 8	-2,918	-1,337	+4,143	0,012	0,022	+1,194	+2,008	-2,061
O 9	+0,959	-1,515	+1,937	0,013	0,026	-2,781	+0,085	-1,410
O 10	-3,031	-0,336	+0,259	0,012	0,024	+1,124	-2,003	-2,124

Tabelle 4. Bindungslängen und -winkel mit ihren Standardabweichungen

Bindung	$d(\text{Å})$	$\sigma(d)$	Bindung	$d(\text{Å})$	$\sigma(d)$
Mo-C 3	2,314	0,025	C 3-C 4	1,383	0,021
Mo-C 4	2,311	0,023	C 4-C 5	1,404	0,026
Mo-C 5	2,328	0,021	C 2-C 3	1,448	0,020
Mo-C 2	2,368	0,024	C 5-C 6	1,339	0,022
Mo-C 6	2,433	0,018	C 1-C 2	1,345	0,023
Mo-C 1	2,465	0,021	C 6-C 7	1,544	0,028
Mo-C 7	2,958	0,021	C 1-C 7	1,511	0,021
Mo-C 8	1,986	0,019	C 8-O 8	1,131	0,025
Mo-C 9	1,986	0,022	C 9-O 9	1,134	0,029
Mo-C 10	1,950	0,015	C 10-O 10	1,185	0,022
Winkel	θ	$\sigma(\theta)$	Winkel	θ	$\sigma(\theta)$
C 3-C 4-C 5	129,4°	2°	Mo-C 8-O 8	176,7°	2°
C 2-C 3-C 4	128,5°	2°	Mo-C 9-O 9	176,2°	2°
C 4-C 5-C 6	127,2°	2°	Mo-C 10-O 10	172,5°	2°
C 3-C 2-C 1	125,9°	2°			
C 5-C 6-C 7	125,3°	2°	C 8-Mo-C 9	90,0°	1°
C 2-C 1-C 7	126,3°	2°	C 10-Mo-C 9	88,2°	1°
C 6-C 7-C 1	111,0°	1,5°	C 8-Mo-C 10	83,5°	1°

Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 4 angegeben. Die Standardabweichungen der Bindungslängen hängen stark von den Bindungsrichtungen ab und wurden nach folgender Formel berechnet:

$$\sigma^2(d_{AB}) = (l^2 + n^2) [\sigma^2(A_{x'z'}) + \sigma^2(B_{x'z'})] + m^2 [\sigma^2(A_y) + \sigma^2(B_y)],$$

heptatrienring mit der nach aussen abgespreizten Methylengruppe; auf der andern Seite liegen die drei Carbonylgruppen, welche annähernd trigonale Symmetrie bezüglich einer Achse durch das Molybdänatom aufweisen. Die Molekel ist als ganzes ungefähr symmetrisch, da eine der Carbonylgruppen beinahe in der Spiegelebene des Cycloheptatrienringes liegt.

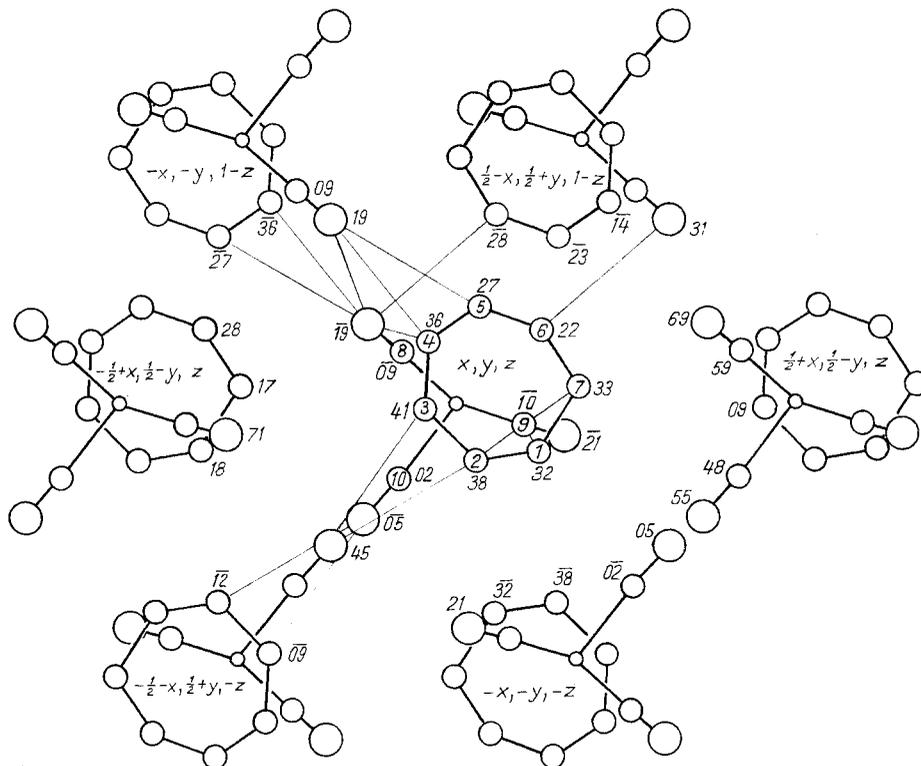


Fig. 3. Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl.
Darstellung der Kristallstruktur in Projektion auf die (010)-Ebene.

Die kursiven Zahlen geben die y -Koordinaten in $c/100$ an. Die kürzesten intermolekularen Abstände sind eingezeichnet.

Die vorliegende Arbeit liefert, unseres Wissens zum ersten Mal, näheren Aufschluss über die Struktur des Cycloheptatrienringes. Die beobachtete Ringgeometrie zeigt keinerlei Tendenz in Richtung auf eine Norcaradien-artige Struktur. Sie entspricht ziemlich genau derjenigen, die man für ein konjugiertes Triensystem erwarten würde, welches über eine Methylengruppe zu einem Ring geschlossen ist. Die Bindungslängen verhalten sich ungefähr so, wie sie für eine konjugierte Trienkette auf Grund der elementaren Molekular-Orbital-Theorie vorausgesagt werden⁸⁾. Unsere Beobachtungen beziehen sich zwar auf den Cycloheptatrienring in einem Metall-

⁸⁾ Was immer dies bedeuten mag!

komplex; aber es bestehen Gründe zur Annahme, dass die Bindungslängen und -winkel durch den Störeffekt des Mo-Atoms nicht stark verändert werden⁹⁾.

Die sechs Atome des konjugierten Triensystems liegen annähernd in der Ebene:

$$0,3461 x' + 0,9070 y' + 0,2398 z' = 2,594 \text{ \AA}$$

oder, im molekularen Achsensystem: $Z = 1,763 \text{ \AA}$. Die einzelnen Abweichungen der Atome von dieser Ebene sind alle kleiner als 2σ , und daher jede für sich nicht statistisch signifikant. Die Abweichungen, als Ganzes betrachtet, weisen jedoch einen aus Fig. 2 ersichtlichen Charakter auf, der uns zur Vermutung veranlasst, dass diese reell sein könnten. C 3 und C 4 liegen beide oberhalb der Ebene ($+0,015$; $+0,033 \text{ \AA}$), C 2 und C 5 beide unterhalb ($-0,045$; $-0,043 \text{ \AA}$) und C 1 und C 6 beide wiederum oberhalb der Ebene ($+0,024$; $+0,014 \text{ \AA}$). Da die Bindungen C 7–C 1 und C 7–C 6 ausserhalb dieser Ebene liegen, können bei Annahme von ungefähr sp^2 -Hybridisierung des σ -Systems die π -Orbitale von C 1 und C 6 nicht in der Richtung der Ringnormalen liegen. Eine streng koplanare Anordnung des Triensystems würde also zu einer wesentlichen Verminderung in der π -Überlappung für die Bindungen C 1–C 2 und C 6–C 5 führen, während die π -Überlappung für die restlichen Bindungen optimal würde. Die Abweichungen von der Ebene sind derart, dass sie eine partielle Verteilung der notwendigen Deformationen des π -Systems über die ganze Molekel bewirken. Nichtsdestoweniger muss der grösste Teil der Deformation in den Bindungen C 1–C 2 und C 5–C 6 auftreten, die aber nicht merklich verlängert scheinen.

Im ganzen ist das sich ergebende Bild besser mit der Ansicht vereinbar, dass das Cycloheptatrien ein ungesättigtes System ist, als mit der auf Grund von NMR-Spektren vorgeschlagenen Anschauung eines quasi-aromatischen Systems¹⁰⁾. Die C–C-Bindungslängen entsprechen den für eine Trienkette zu erwartenden, und die Entfernung zwischen den Kohlenstoffatomen in 1- und 6-Stellung beträgt $2,52 \text{ \AA}$, so dass hier die π - π -Überlappungen vernachlässigbar klein werden. Obwohl sich die Möglichkeit einer kleinen zusätzlichen σ - σ -Wechselwirkung formal nicht ausschliessen lässt, müsste eine derartige Wechselwirkung doch auch vernachlässigbar klein sein, da sie offensichtlich zu keiner Verkleinerung des Winkels C 1–C 7–C 6 vom erwarteten tetraedrischen Wert führt.

Die Abstände Mo–C 4 ($2,311 \text{ \AA}$), Mo–C 3 ($2,314 \text{ \AA}$), Mo–C 5 ($2,328 \text{ \AA}$), Mo–C 2 ($2,368 \text{ \AA}$) sind alle etwa ungefähr gleich und vergleichbar mit den von WILSON & SHOEMAKER¹¹⁾ im binuclearen Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl $[(C_5H_5)_2Mo(CO)_3]_2$ gefundenen Mo–C-Abständen ($2,30$ – $2,38 \text{ \AA}$); die Abstände Mo–C 6 ($2,433 \text{ \AA}$) und Mo–C 1 ($2,465 \text{ \AA}$) sind ein wenig länger. Die mittlere Spiegelebene des Cycloheptatrienringes ($Y = +0,022 \text{ \AA}$) geht nicht genau durch das Mo-Atom. Dies bewirkt, dass die Abstände des Metallatoms von C 1, C 2, C 3 (auf einer Seite des Ringes) alle ein wenig grösser sind als diejenigen von C 6, C 5, C 4 (auf der andern Seite des Ringes).

⁹⁾ Das Infrarot-Spektrum des Komplexes ist im 1200 – 1500 und 800 – 1000 cm^{-1} Bereich dem Spektrum des Cycloheptatriens sehr ähnlich. Siehe 7).

¹⁰⁾ W. E. DOERING, G. LABER, R. VONDERWAHL, N. F. CHAMBERLAIN & R. B. WILLIAMS, J. amer. chem. Soc. 78, 5448 (1956).

¹¹⁾ F. C. WILSON & D. P. SHOEMAKER, J. chem. Physics, 27, 809 (1957).

Die drei Carbonylgruppen haben Mo—C-Bindungslängen von 1,986, 1,986 und 1,950 Å ($\sigma \sim 0,02$ Å). Diese sind untereinander nicht signifikant verschieden und entsprechen denjenigen von 1,946, 1,969 und 1,965 Å in der binuclearen Verbindung $[(C_5H_5)Mo(CO)_3]_2^{11)}$; sie sind aber merklich kürzer als die in einer früheren Elektronenbeugungsuntersuchung für Molybdänhexacarbonyl angegebenen ($2,08 \pm 0,04$ Å)¹²⁾. Auch die C—O-Abstände: 1,131, 1,134, 1,185 Å ($\sigma \sim 0,025$ Å) sind sehr ähnlich denjenigen in $[(C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$: 1,175, 1,157, 1,162 Å¹¹⁾. Im Kohlenmonoxyd¹³⁾ selbst

Tabelle 5. Intermolekulare Abstände von weniger als 3,7 Å

	Typus	Abstände Å
C 3 —O 10	$(-\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -z)$	3,33
C 4 —O 8	$(-x, -y, 1-z)$	3,34
C 2 —O 10	$(-\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -z)$	3,38
C 1 —O 9	$(x, 1+y, z)$	3,40
C 2 —O 9	$(x, 1+y, z)$	3,42
C 7 —O 9	$(x, 1+y, z)$	3,43
C 6 —O 8	$(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, 1-z)$	3,43
C 5 —O 8	$(-x, -y, 1-z)$	3,47
O 8 —O 8	$(-x, -y, 1-z)$	3,48
C 4 —O 8	$(x, 1+y, z)$	3,48
C 3 —O 8	$(x, 1+y, z)$	3,53
O 9 —O 10	$(-x, -y, -z)$	3,54
C 8 —O 8	$(-x, -y, 1-z)$	3,58
C 2 —O 9	$(x, -y, -z)$	3,58
C 10—O 9	$(-x, -y, -z)$	3,58
C 6 —C 8	$(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, 1-z)$	3,60
O 9 —O 10	$(\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, z)$	3,63
C 10—O 10	$(-\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -z)$	3,64
O 8 —O 9	$(-\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, z)$	3,66
O 10—O 10	$(-\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -z)$	3,67
C 2 —C 2	$(-x, 1-y, -z)$	3,67

beträgt der C—O-Abstand 1,128 Å, und die für eine Reihe von Metallcarbonylen in der Literatur angegebenen Abstände sind alle etwa 1,14 Å¹⁴⁾. Die Änderung der C—O-Bindungslänge durch die Bindung an ein Metall ist also ziemlich klein, was zur Vermutung Anlass gibt, dass auch die in der vorliegenden Verbindung gefundene Geometrie des Cycloheptatrienringes nicht wesentlich von jener der freien Cycloheptatrienmolekel abweichen wird (vgl. Fussnote⁹⁾).

Die Carbonylgruppen sind nicht ganz colinear mit dem Mo-Atom. Die beiden Abweichungen von 3,3° und 3,8° können kaum als signifikant angesehen werden, wohingegen diejenige von 7,5° (Mo-C 10—O 10) reell zu sein scheint. Eine geradlinige Mo-C 10—O 10-Anordnung würde eine Verschiebung von C 10 um etwa 0,09 Å oder von O 10 um etwa 0,15 Å erfordern, welche hauptsächlich in der *xz*-Ebene zu er-

¹²⁾ L. O. BROCKWAY, R. V. G. EWENS & M. LISTER, *Trans. Farad. Soc.* **34**, 1350 (1938).

¹³⁾ G. HERZBERG & K. NARAHARI RAO, *J. chem. Physics* **17**, 1099 (1949).

¹⁴⁾ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. The Chemical Society (London). Special Publication No. 11 (1958).

folgen hätte. Ähnliche Abweichungen von der geradlinigen Anordnung, bis zu 6° , wurden bei der Analyse von $[(C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ beobachtet¹¹⁾. Offensichtlich ist die Kraft, die das Metall-C-O-System geradlinig ausrichtet, klein im Vergleich zu Kräften, die die Umgebung der Molekeln im Kristall ausübt. Die Ebenen C 8, C 9, C 10 und O 8, O 9, O 10 sind zur mittleren Ebene des Triensystems nicht ganz parallel (wie in Fig. 2 ersichtlich), sondern derart geneigt, dass die nichtgebundenen Abstände C 9..C 6 (3,04 Å), C 9..C 1 (3,09 Å) beinahe gleich werden wie C 8..C 5 (3,08 Å) und C 10..C 2 (3,04 Å).

Intermolekulare Abstände bis 3,7 Å sind in Tab. 5 angegeben; diejenigen unter 3,5 Å sind ausserdem in Fig. 3 eingetragen, welche die Packung der Molekeln im Kristall wiedergibt. Mit einer einzigen Ausnahme (O 8..O 8 über eine 2_1 -Achse) sind alle intermolekularen Abstände unterhalb 3,5 Å solche zwischen einem Sauerstoffatom der einen Molekel und einem Kohlenstoffatom des Cycloheptatrienringes einer Nachbarmolekel.

Für die Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

SUMMARY

Crystals of cycloheptatriene-molybdenum-tricarbonyl, $C_7H_8Mo(CO)_3$, are monoclinic, $a = 13,42$; $b = 7,144$; $c = 12,28$ Å; $\beta = 122^\circ 15'$; $Z = 4$; space group $P 2_1/a$. The crystal structure has been determined and refined by difference syntheses and least squares analysis of partial three-dimensional data to a reliability index $R = 6,4\%$. A feature of the refinement is that in spite of the presence of the molybdenum atom, the hydrogen contributions to the electron density and to the structure factors are discernable. The molecule possesses an approximate symmetry plane passing through the Mo atom, the CH_2 group of the ring, and one of the CO groups, the three carbonyls (Mo-C; 1,95 to 1,99 Å; C-O; 1,13 to 1,18 Å) being situated on the opposite side of the metal atom to the ring. In the 7-membered ring the pattern of single and double bonds is clearly established from the observed C-C distances. There is no tendency towards formation of a norcaradiene-like arrangement. The CH_2 group deviates markedly (0,67 Å) from the mean plane of the other six atoms, which are only roughly equidistant (2,31 to 2,46 Å) from the metal atom.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
Chemistry Department, University College,
London
