

Die rotationsfehlgeordnete Kristallstruktur von Tropyliumbromid $C_7H_7^+Br^-$

The Rotationally Disordered Crystal Structure of Tropylium Bromide $C_7H_7^+Br^-$

Florian Hoffmann, Gerrit W. Fester und Jörg Wagler

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Bergakademie Freiberg,
Leipziger Straße 29, 09596 Freiberg, Germany

Reprint requests to Dr. Jörg Wagler. Fax: (+49) 3731 39 4058.
E-Mail: Joerg.Wagler@chemie.tu-freiberg.de

Z. Naturforsch. **2010**, 65b, 1137–1142; received April 15, 2010

Professor Gerhard Roewer zum 70. Geburtstag gewidmet

The crystal structure of tropylium bromide, $C_7H_7^+Br^-$, was solved and refined in space group type $R\bar{3}m$ with rotationally disordered C_7 rings. Restraints of identical 1,2- and 1,7-C–C bond lengths as well as identical 1,3- and 1,6-C–C separations within a flat C_7H_7 moiety were applied. The refinement converged to a regular C_7 heptagon with C–C bond lengths of 139.1(1) pm. $C_7H_7^+Br^-$ reacts with $Mo(CO)_3(CH_3CN)_3$ to form $C_7H_7Mo(CO)_2Br$.

Key words: Crystal Structure, Molybdenum, Rotational Disorder, Tropylium Bromide, Tropylium Complexes

Einleitung

Während Molekül- und Kristallstrukturen des Cyclopentadienid-Ions, $C_5H_5^-$, und insbesondere des Benzols, C_6H_6 , sowie benzolhaltiger Solvate gut untersucht sind [1], gibt es nur wenige kristallographische Berichte zu Strukturparametern des nächsthöheren homologen Aromaten, des Cycloheptatrienylium-Ions (Tropylium-Ion), $C_7H_7^+$ [1–12]. Von den Tropyliumhalogeniden sind nur die Zellkonstanten des Chlorids [7] und eine ältere Kristallstrukturbestimmung des Iodids [8b] bekannt. In dieser Kurzmitteilung berichten wir über die Verfeinerung des rotationsfehlgeordneten Tropylium-Kations in der Kristallstruktur von Tropyliumbromid, $C_7H_7^+Br^-$ (**1**), sowie über eine vereinfachte Synthese von Bromo(dicarbonyl)(η^7 -cycloheptatrienylium)molybdän(0), $C_7H_7Mo(CO)_2Br$ (**2**), aus **1** und Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän(0), $Mo(CO)_3(CH_3CN)_3$.

Ergebnisse und Diskussion

Kristallstruktur von **1**

Verbindung **1** entsteht bei der Reaktion von Cycloheptatrien (Tropiliden), C_7H_8 , mit elementarem Brom, Br_2 , in guter Ausbeute [13, 14]. Umkristallisation aus Methylchlorid (CH_2Cl_2) lieferte Einkristalle von na-

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für **1**.

Summenformel	C_7H_7Br
M_r	171,04
Kristallgröße [mm ³]	0,12 × 0,10 × 0,10
Temperatur, K	93(2)
Kristallsystem	trigonal (hexagonale Aufstellung)
Raumgruppe	$R\bar{3}m$
a [pm]	852,74(12)
c [pm]	822,77(16)
V [10 ⁶ pm ³ = Å ³]	518,13(14)
Z	3
D_{ber} [g cm ⁻³]	1,64
$\mu(MoK\alpha)$ [cm ⁻¹]	5,8
$F(000)$ [e]	252
hkl -Bereich	± 11, ± 11, ± 11
θ_{max} [°]	29,8
Gemessene / unabh. Reflexe / R_{int}	2719 / 201 / 0,0179
Verfeinerte Param.	25
$R(F) / wR(F^2)$ [$I \geq 2 \sigma(I)$]	0,0104 / 0,0294
$R(F) / wR(F^2)$ [alle Reflexe]	0,0104 / 0,0294
$GoF(F^2)$	1,325
$\Delta\rho_{fin}$ (max / min) [10 ⁻⁶ e pm ⁻³ = e Å ⁻³]	+0,21 / -0,16

hezu sphärischem Habitus. Ihre Kristallstruktur ist geprägt durch die mit der Kristallsymmetrie unvereinbare siebenzählige Drehachse des Tropylium-Ions: Das Beugungsbild entspricht einem trigonalen Kristallsystem, die Strukturlösung (im zentrosymmetrischen Raumgruppentyp $R\bar{3}m$, Tabelle 1, Abb. 1 und 2)

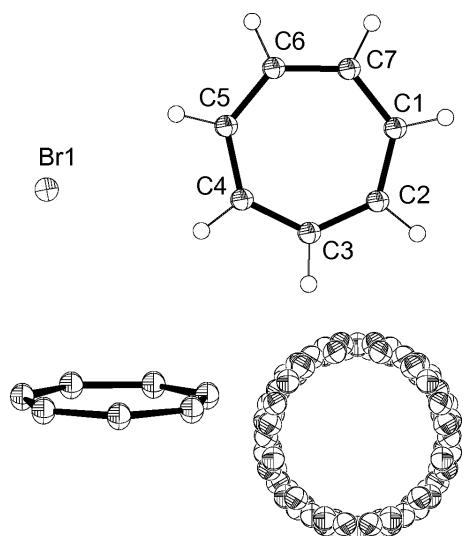


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**. Ansicht der asymmetrischen Einheit entlang der *c*-Achse (oben), schräge Seitenansicht des Tropylium-Ions (unten links) sowie Ansicht des Torus, der aus der symmetrie-erzeugten Überlagerung der fehlgeordneten Tropylium-Ionen resultiert, entlang der *c*-Achse (unten rechts) (ORTEP, 50 %-Ellipsoide).

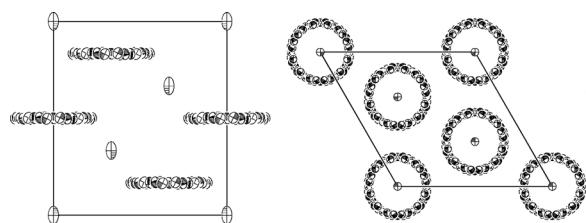


Abb. 2. Kristallstruktur von **1**. Projektionsansicht der Elementarzelle in Richtung der *a*-Achse (links) und der *c*-Achse (rechts) (ORTEP; H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen, 50 %-Ellipsoide).

ergibt die Positionierung des siebengliedrigen Ring- systems auf einer speziellen Lage (um eine Achse dreizähleriger Symmetrie). Dies führt zu einer Rotationsfehlordnung, so dass sich statt der sieben Kohlenstoffatome nur ein Elektronendichte-Torus lokalisiertieren lässt, welcher aus zwei in der Strukturlösung detektierten Elektronendichte-Peaks durch die Symmetrieeoperationen des Kristallsystems erzeugt wird. Aus seinem Radius kann unter Annahme eines in den Torus einbeschriebenen regelmäßigen Siebenrecks der Kohlenstoffatome deren Abstand abgeschätzt werden [8b]. Der uns vorliegende Datensatz, der bei $T = 93$ K gemessen wurde, gestattete darüber hinaus eine Verfeinerung des rotationsfehlgeordneten Siebenring-Systems, welches durch geeignete Randbedingungen (ebene

Anordnung der sieben C-Atome, identische 1,2- und 1,7-C-C-Bindungslängen sowie identische 1,3- und 1,6-C-C-Abstände, H-Atome in idealisierten Positionen für trigonal-planar koordinierte C-Atome) fixiert und mit dem Platzbesetzungsfaktor 1/12 behaftet wurde. (Dieser Platzbesetzungsfaktor trägt den Symmetrieeoperationen der Raumgruppe Rechnung, durch welche schließlich die volle Besetzung der Kationen-Lage resultiert.) Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, wobei die anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome gleichgesetzt wurden. Deren nur geringfügige Auslenkung innerhalb der *ab*-Ebene bedarf keiner Diskussion, da die durch die Symmetrieeoperationen erzeugten 12 Siebenringe in ihrer Überlagerung einen nahezu homogenen Torus bilden. Die nur geringe Auslenkung der Ellipsoide in Richtung der kristallographischen *c*-Achse sowie die nur leichte Neigung der Ebene der kleinsten Fehlerquadrate des *C*₇-Rings um 1,09(3)° gegen die *ab*-Ebene liefern hingegen einen direkten Hinweis darauf, dass der Tropylium-Ring nur unmerklich gegen die *c*-Achse verkippt ist. Während für das Bromid-Ion der thermische Auslenkungsparameter in Richtung der *c*-Achse $U_{33} = 0,06$ beträgt, ergibt die Überlagerung der symmetrie-erzeugten *C*₇-Ringe eine Ausdehnung des Torus in Richtung dieser Achse, welche einen Auslenkungswert von *ca.* 0,045 widerspiegelt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die fehlgeordneten Siebenringe tatsächlich nahezu parallel zur *ab*-Ebene liegen, was für die Interpretation der aus dieser Struktur bestimmten C-C-Bindungslängen wichtig ist. Die so verfeinerte C-C-Bindungslänge ist mit 139,1(1) pm etwas länger als in den sechs bekannten Tropylium-Strukturen ohne Rotationsfehlordnung (Fixierung der Ringe durch intermolekulare Kontakte), bei denen mittlere C-C-Bindungslängen von 131,1 pm bis 137,9 pm berichtet wurden [2–6]. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass alle diese Strukturen durch relativ hohe Standardabweichungen [2, 3, 5], relativ große *R*-Werte [5, 6], Fehlordnung anderer Strukturelemente [4] oder insgesamt niedrige Datenqualität [2, 3] beeinträchtigt sind, was zu hohen Schwankungen innerhalb der C-C-Bindungslängen der Tropylium-Ringe führt (bis 10%) [2–5]. Die von uns bestimmte C-C-Bindungslänge ist jedoch deutlich kleiner als der aus dem Elektronendichte-Torusdurchmesser geometrisch ermittelte C-C-Abstand in Tropyliumiodid bzw. -perchlorat (147±3 pm) [8b]. Dieser relativ große Wert wurde von den Autoren auf „experimentelle Schwierigkeiten durch die Fehlordnung“

zurückgeführt. (Schwingungen der Tropylium-Einheit in der *ab*-Ebene, die zur Erzeugung eines größeren Elektronendichte-Torus führen, könnten die Ursache für die Bestimmung dieser ungewöhnlich langen aromatischen C–C-Bindungen sein. Kippschwingungen der Tropylium-Einheit aus der *ab*-Ebene heraus sollten hingegen zur Verkleinerung des Torus-Durchmessers führen und somit zur Vortäuschung zu kurzer C–C-Bindungslängen.) Weiterhin ist die von uns bestimmte C–C-Bindungslänge vergleichbar den mittleren Bindungslängen im Cyclopentadienid-Ion (139,2±1,6 pm) [1] und im Benzol (138,2(2) pm (Röntgenbeugung am Kristall) [15a] bzw. 139,3–139,7 pm (Elektronenbeugung am Gas, Werte aus drei Verfeinerungsmodellen) [15b]). Außerdem stimmt sie sehr gut mit theoretisch berechneten Werten überein (138,9 pm (HF/6-31G(d)) bzw. 139,9 pm (MP2(Full)/6-31G(d))) [16]. Offenbar hat die unterschiedliche Ladung in den drei Homologen keinen signifikanten Einfluss auf die C–C-Bindungslängen.

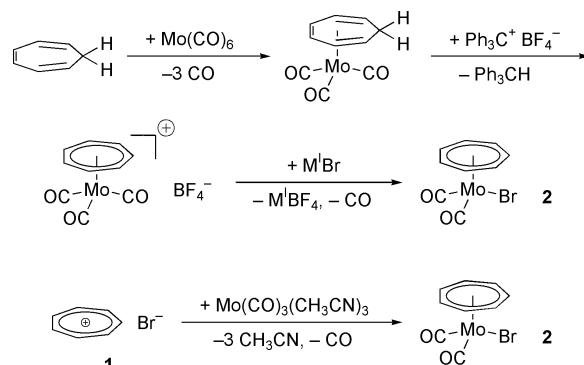
Die Packung der Ionen im Kristall besteht aus Sandwich-Säulen aus Tropylium- und Bromid-Ionen in Richtung der *c*-Achse, die parallel, hexagonal und um 1/3 bzw. 2/3 gegeneinander versetzt gestapelt sind (Abb. 2). In diesen Säulen beträgt der Abstand der Bromid-Ionen zu den Zentroiden der Tropylium-Ringe 411,4 pm, was deutlich über der Summe der van der Waals-Radien liegt (350–360 pm [17a]) und auf eine geringe Wechselwirkung zwischen den Tropylium- und Bromid-Ionen schließen lässt. Stabilisierende Kontakte der Tropylium-Ionen zu den Bromid-Ionen sind hingegen zwischen den Säulen in Form von C–H···Br-Kontakten zu finden, deren H···Br-Abstände in der Größenordnung ≥ 270 pm liegen (Summe der van der Waals-Radien: 300–330 pm [17]). Durch die alternierende Versetzung der sechs umgebenden Säulen um 1/3 bzw. 2/3 resultieren daher C–H···Br-Kontakte zu sechs Tropylium-Ionen, deren ausführliche Diskussion (H···Br-Abstände, C–H···Br-Winkel) jedoch in Folge der Fehlordnung der Siebenringe entfallen muss.

Der Kristallstruktur zufolge ist **1** isostrukturell mit Tropyliumiodid, obwohl dieser Verbindung auf Grund eines schwachen Piezo-Effekts die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe *R*32 oder *R*3*m* zugeordnet wurde [8]. Im Widerspruch dazu ist die Kristallpackung in der gleichen Publikation jedoch ebenfalls als zentrosymmetrisch beschrieben und gleicht der von **1**. Der Piezo-Effekt wurde auf geringe Abweichungen von dieser Symmetrie zurückgeführt.

Synthese von **2**

Komplex **2** wurde bisher in einer dreistufigen Synthese hergestellt (Schema 1) [18–23]. Dabei wurde zuerst Cycloheptatrien, C_7H_8 , mit Molybdänhexacarbonyl, $Mo(CO)_6$, oder dem reaktiveren *tris*-Acetonitril-Komplex $Mo(CO)_3(CH_3CN)_3$ zu Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)molybdän(0), $C_7H_8Mo(CO)_3$, umgesetzt. Dessen Dehydrierung lieferte anschließend den kationischen Komplex Tricarbonyl(η^7 -cycloheptatrienylum)molybdän(0), $C_7H_7Mo(CO)_3^+$, welcher nach Substitution eines Carbonyl-Liganden durch Bromid den Komplex **2** in 20–60 % Gesamtausbeute ergab [24].

Da die direkte Umsetzung von Verbindungen des Typs $Mo(CO)_3L_3$ mit Tropylium-Ionen $C_7R_7^+$ zu Komplexen $C_7R_7Mo(CO)_3^+$ bekannt ist [25–27], war es naheliegend, diese Reaktion mit der Carbonylsubstitution zusammenzufassen und $Mo(CO)_3(CH_3CN)_3$ direkt mit **1** umzusetzen (Schema 1).



Schema 1. Herkömmliche (oben) und vereinfachte (unten) Synthese von **2**.

Tatsächlich wurde auf diesem Wege Verbindung **2**, abhängig vom Lösungsmittel, in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten. Die besten Ergebnisse lieferte Aceton mit bis zu 68 % Rohausbeute (nach Umkristallisation 31 % analysenrein). Mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels (Tetrahydrofuran, Diethylether, Cyclohexan) stieg der Anteil der Nebenprodukte $Mo(CO)_6$ und Bis(cycloheptatrienyl), $C_{14}H_{14}$, die im Produkt der Synthese in Cyclohexan schließlich völlig überwogen. Die direkte Umsetzung von $Mo(CO)_6$ mit **1** in Tetrahydrofuran bzw. Methylethyleketon gelang nicht. Es wurden nur $C_{14}H_{14}$ und Komplexe des Typs $Mo(CO)_5L$ erhalten, die NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert wurden.

Schlussbemerkung

Durch die Bestimmung der Molekül- und Kristallstruktur von **1** wurde trotz Rotationsfehlordnung der aromatischen Ringe mit Hilfe eines geeigneten Strukturmodells erstmals auf kristallographischem Wege ein experimenteller Wert für die C–C-Bindungslänge im Tropylium-Ion $C_7H_7^+$ ermittelt, der sehr gut mit theoretisch berechneten Werten [16] übereinstimmt. Darauf gestützt gestattet er den Schluss, dass die C–C-Bindungslängen im Cyclopentadienid-Ion, im Benzol und im Tropylium-Ion nahezu gleich sind.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit Hilfe der Schlenk-Technik oder in einer Handschuhbox unter Argon durchgeführt. Chloroform ($CHCl_3$) wurde durch Lagerung über Molsieb 4 Å getrocknet. Die anderen in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel wurden durch Destillation unter Argon mit Hilfe der folgenden Reagenzien getrocknet und bis zur Verwendung unter Argon aufbewahrt: Calciumhydrid CaH_2 (Aceton, Acetonitril, $[D_1]CHCl_3$, Cyclohexan, Methylenechlorid CH_2Cl_2 , Methylethylketon), Lithiumaluminiumhydrid $LiAlH_4$ (Hexan, Pentan), Natrium-Benzophenon-Ketyl (Diethylether, Hexan, Tetrahydrofuran THF). Cycloheptatrien (Fluka) wurde unter Argon destilliert und bis zum Gebrauch ebenfalls unter Argon aufbewahrt. Brom Br_2 (VEB Laborchemie Apolda) wurde ohne Vorbehandlung eingesetzt. $Mo(CO)_3(CH_3CN)_3$ wurde aus $Mo(CO)_6$ (Fluka) und Acetonitril dargestellt [21c].

Elementaranalysen wurden an einem Gerät CHN-O-Rapid (Heraeus) durchgeführt. NMR-Spektren wurden mit einem DPX 400 Avance-Spektrometer (Bruker) bei 22 °C mit Tetramethylsilan Me_4Si (TMS) als internem Standard für 1H und ^{13}C gemessen. Der externe Standard für ^{95}Mo war wässrige 1 M Na_2MoO_4 -Lösung (10 % D_2O , pH = 11) [28]. IR-Spektren wurden an einem Specord M 82- (VEB Carl Zeiss Jena) oder einem Nicolet 510-Spektrometer gemessen. Lösungen wurden zwischen NaCl-Scheiben und Feststoffe in KBr untersucht.

Tropyliumbromid (**1**)

Verbindung **1** wurde nach einer modifizierten Vorschrift aus Cycloheptatrien und Brom in $CHCl_3$ mit 50–70 % Ausbeute dargestellt [29]. Das Rohprodukt wurde nicht aus Ethanol umkristallisiert, sondern mit Chloroform und Diethylether gewaschen, pulverisiert und im Vakuum getrocknet. Die Identität wurde durch NMR- und IR-Spektren bestätigt [14, 29]. Für eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umlaufextraktion des Rohprodukts mit CH_2Cl_2 erhalten (50 % Ausbeute nach 72 h, kugel- bis eiförmige Kristalle).

Bromo(dicarbonyl)(η^7 -cycloheptatrienyl)molybdän(0) (2)

$Mo(CO)_3(CH_3CN)_3$ (1,91 g, 6,30 mmol) und **1** (1,08 g, 6,31 mmol) wurden mit Aceton (40 mL) versetzt und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt, woraufhin sich diese sofort grün färbte und eine Gasentwicklung begann, die nach ca. 1,5 h endete. Nach insgesamt 2 h Rühren wurde die Lösung filtriert und vom tiefgrünen Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Der verbliebene dunkelgrüne Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in CH_2Cl_2 (25 mL) gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum auf ein Volumen von 5 mL eingeengt, mit Pentan (10 mL) überschichtet und bei Raumtemperatur gelagert. Nach 4 d wurde die Mischung für 3 d auf 5 °C gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene tiefgrüne Feststoff zeigte keine erkennbaren Veränderungen bei einwöchiger Lagerung an der Luft. Die Identität wurde durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektren bestätigt [30–33]. Ausbeute: 625 mg (1,94 mmol, 31 %). – $C_9H_7BrMoO_2$ (322,997): ber. C 33,47, H 2,18; gef. C 33,04, H 2,18. – 1H NMR (400,13 MHz, 0,06 M in $CDCl_3$) [34]: δ = 5,47 (s, $^1J_{HC}$ = 166 Hz, 7 H, C_7H_7). – ^{13}C NMR (100,63 MHz, 0,06 M in $CDCl_3$): δ = 95,0 (s, 7 C, C_7H_7), 215,1 (s, 2 C, CO). – ^{95}Mo NMR (26,02 MHz, 0,06 M in $CDCl_3$): δ = –1145 (br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 120 Hz). – IR (KBr): ν = 3039 (sw, $\nu(C-H)$), 2005 (sst, $\nu(C\equiv O)$), 1956 (sst, $\nu(C\equiv O)$), 1527 (ssw), 1477 (sw, $\nu(C=C)$), 1431 (m, $\nu(C=C)$), 1248 (sw), 1182 (ssw), 1167 (ssw), 1036 (ssw), 983 (ssw), 957 (ssw), 939 (ssw), 893 (ssw), 867 (sw), 854 (sw), 798 (st, $\gamma(C-H)$), 548 (m), 509 (ssw), 492 (st), 467 (ssw), 414 (sw) cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten von **1** erfolgte an einem Bruker-Nonius X8-Diffraktometer mit APEX2-CCD-Flächendetektor und $MoK\alpha$ -Strahlung (λ = 71,073 pm). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97 [35a]) und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (alle Reflexe, SHELXL-97 [35b]). Nicht-H-Atome wurden anisotrop und H-Atome isotrop in idealisierten Positionen verfeinert. Auf die Details der Verfeinerung der C_7H_7 -Einheit wurde bereits im Text eingegangen. Die graphischen Darstellungen wurden mit ORTEP32 erstellt [36].

CCDC 752974 enthält die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Wir danken Professor Gerhard Roewer für die stets gewährte wohlwollende Unterstützung unserer Arbeiten.

- [1] CCDC-Recherche (Dez. 2009, CONQUEST Version 1.12, nur unsubstituierte und nicht-metallkoordinierte Ringsysteme mit Angabe von Bindungsparametern, d. h. ohne Fehlordnung der Ringe): $C_5H_5^-$: 25 Treffer (davon 6 Treffer wegen koordinativer Wechselwirkungen bzw. sehr hoher R -Werte bei der Auswertung nicht berücksichtigt); C_6H_6 : 4876 Treffer (inkl. Solvate); $C_7H_7^+$: 6 Treffer [2–6] (+ 8 Treffer ohne Angabe von Bindungsparametern, meist wegen Fehlordnung; bei 2 Verbindungen wurden nur die Zellkonstanten bestimmt: Zitate [4, 5b, 7, 9–12]).
- [2] M. I. Bruce, P. A. Humphrey, B. W. Skelton, A. H. White, *Austr. J. Chem.* **1986**, *39*, 165–169.
- [3] T. Beringhelli, G. D’Alfonso, G. Ciani, A. Sironi, H. Molinari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1281–1287.
- [4] Y. Takahashi, S. Sankararaman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2954–2967.
- [5] a) M. Lämsä, T. Suorsa, J. Pursiainen, J. Huuskonnen, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **1996**, 1143–1144; b) M. Lämsä, J. Pursiainen, K. Rissanen, J. Huuskonnen, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 563–570.
- [6] A. Shvanyuk, E. F. Paulus, V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3091–3094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2906–2909.
- [7] E. S. Gould, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 657–658.
- [8] a) A. I. Kitaigorodskii, T. L. Khotsyanova, G. T. Struchkov, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 797; b) A. I. Kitaigorodskii, Yu. T. Struchkov, T. L. Khotsyanova, M. E. Vol’pin, D. N. Kursanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1960**, *39*, 39–44.
- [9] R. M. Wing, R. L. Schlupp, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 471–475.
- [10] P. T. Manoharan, J. H. Noordik, E. de Boer, C. P. Keijzers, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 1980–1989.
- [11] S. K. Brownstein, E. J. Gabe, R. C. Hynes, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 1011–1014.
- [12] T. Alaviuhkola, J. Bobacka, M. Nissinen, K. Rissanen, A. Ivaska, J. Pursiainen, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2071–2080.
- [13] G. Merling, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 3108–3126.
- [14] W. von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3203–3206.
- [15] a) R. E. Douthwaite, A. Taylor, A. C. Whitwood, *Acta Crystallogr.* **2005**, *C61*, o328–o331; b) I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, G. M. Kuramshina, V. P. Spiridonov, A. G. Yagola, T. G. Strand, *J. Mol. Struct.* **1998**, *445*, 243–258.
- [16] A. Nicolaides, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10561–10570; Supporting Information, Tab. S4, S. 5.
- [17] a) A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1838–1841; b) M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/π Interaction – Evidence, Nature, and Consequences*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [18] H. J. Dauben, Jr., L. R. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5570–5571.
- [19] R. B. King, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 139–148.
- [20] R. B. King in *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Transition Metal Compounds (Hrsg.: J. J. Eisch, R. B. King), Academic Press, New York, London, **1965**; a) Kap. II.D.4, S. 125–126; b) Kap. II.F.2, S. 141–142.
- [21] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Band (Hrsg.: G. Brauer), Ferdinand Enke, Stuttgart, **1981**, Kap. III.3; a) S. 1885–1885; b) S. 1866–1866; c) S. 2020–2021.
- [22] F. J. Timmers, W. F. Wacholtz, *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 987–990.
- [23] D. J. Bertelli, *Ph. D. Thesis* (Adv. H. J. Dauben, Jr.), University of Washington, **1961**.
- [24] $C_7H_8Mo(CO)_3$: 30–75 % [20a, 21a, 22]; $C_7H_7^-Mo(CO)_3^+$: 80–90 % [20b, 21b, 22]; **2**: 90 % [30]. $Mo(CO)_3(CH_3CN)_3$ (Aldrich) und $C_7H_8Mo(CO)_3$ (Aldrich, Strem) sind auch kommerziell erhältlich.
- [25] E. Schwed, H.-U. Hund, H. W. Bosch, H. Berke, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 189–196.
- [26] A. Roberts, M. W. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 131–140.
- [27] R. L. Beddoes, E. S. Davies, M. W. Whiteley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3231–3241.
- [28] J. Mason (Hrsg.), *M multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, **1987**.
- [29] I. T. Badejo, R. Karaman, J. L. Fry, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4591–4596.
- [30] M. Bochmann, M. Green, H. P. Kirsch, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 714–718.
- [31] L. J. Todd, J. R. Wilkinson, J. P. Hickey, D. L. Beach, K. W. Barnett, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 151–157.
- [32] S. Dysart, I. Georgii, B. E. Mann, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, C10–C12.
- [33] D. L. Reger, D. J. Fauth, M. D. Dukes, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 217–227.
- [34] Abkürzungen: br – verbreitert; m – mittel; s – Singulett; sst – sehr stark; ssw – sehr schwach; st – stark; sw – schwach; γ – Deformationsschwingung; ν – Valenzschwingung.
- [35] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.

- [36] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-32, Rep. ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (USA) **1996**. Windows-Version: L. J. Farrugia, University of Glasgow, Glasgow, Scotland (U. K.) **1999**. Siehe auch: L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565–565.