# Kristallstrukturen komplexer Metalate mit dem sterisch anspruchsvollen 1,3,5-Tri(*tert*-butyl)tropylium-Kation

X-Ray Crystal Structures of Complex Metallates Containing the Sterically Demanding 1,3,5-Tri(*tert*-butyl)tropylium Cation

Matthias Tamm[a], Thomas Bannenberg[a], Victoria Urban[a], Tania Pape[b] und Olga Kataeva[c]

[a] Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Hagenring 30, D-38106 Braunschweig, Germany
[b] Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität, Corrensstr. 30, D-48149 Münster, Germany
[c] Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Corrensstr. 40, D-48149 Münster, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Tamm. Fax: +49 (0)531-391-5387.
E-mail: m.tamm@tu-bs.de

Z. Naturforsch. **61b,** 1189 – 1197 (2006); eingegangen am 23. Mai 2006

The X-ray crystal structures of anionic transition metal complexes containing the sterically demanding 1,3,5-tri-*tert*-butyltropylium cation, $[1,3,5\text{-}C_7H_4tBu_3]^+$, as the compensating ion are presented. Bis(1,3,5-tri-*tert*-butyltropylium) hexachlorodiferrate(II), $[1,3,5\text{-}C_7H_4tBu_3]_2[Fe_2Cl_6]$ (**4**), was obtained from the reaction of the 1,3,5-tri-*tert*-butyltropylium hydrogendichloride, $[1,3,5\text{-}C_7H_4tBu_3][HCl_2]$ (**3**), with $FeCl_2$, whereas the 1,3,5-tri-*tert*-butyltropylium tetrabromooxomolybdate(V) $[1,3,5\text{-}C_7H_4tBu_3][trans\text{-}Mo(O)Br_4(CH_3CN)]$ (**7**) was isolated from the reaction of the cycloheptatrienyl complex $[(\eta^7\text{-}1,3,5\text{-}C_7H_4tBu_3)Mo(CO)_2Br]$ (**6**) with elemental bromine. The crystal structures of **3**, **4**, **7** and **7** $\cdot$ $CH_3CN$ show in each case well separated anions and cations and the absence of any covalent anion-cation interactions. However, close inspection of the crystal packing reveals that the 1,3,5-tri-*tert*-butyltropylium cation can act as a CH-proton donor towards the counterion leading to the formation of weak C-H$\cdots$Cl-M and C-H$\cdots$O=M hydrogen bonds in **4** and in **7** and **7** $\cdot$ $CH_3CN$, respectively.

*Key words:* Tropylium Cation, Cycloheptatrienyl Complexes, Hydrogen Bonds, Crystal Structure Determination

## Einleitung

Die Entdeckung und korrekte Beschreibung des salzartigen Tropyliumbromids, $[C_7H_7]^+Br^-$, durch Doering und Knox im Jahre 1954 [1, 2] lieferte eine weitere wichtige Bestätigung der Hückel- oder (4n+2)-Regel des aromatischen Zustands, da das Tropylium-Ion bereits 1931 von Hückel quantenmechanisch behandelt und vorausgesagt worden war [3]. Eine Vielzahl an Tropylium-Salzen, die das $C_7H_7$-Kation in Kombination mit unterschiedlichen Anionen enthalten, sind seitdem beschrieben und in organischen Reaktionen eingesetzt worden [4]. Darüber hinaus existieren eine Reihe von Salzen, in denen der aromatische Siebenring verschiedene Nicht-Wasserstoff-Substituenten trägt oder durch Anellierung von Arenen und Heterocyclen in größere aromatische Systeme eingebunden ist [4, 5]. Die Cycloheptatrienyl-Organometallchemie wird dagegen durch den $C_7H_7$-Grundkörper und durch Übergangsmetallkomplexe des Typs $(\eta^7\text{-}C_7H_7)M$ dominiert, und es waren in der Vergangenheit nur wenige Komplexe mit sterisch und elektronisch modifizierten Siebenring-Liganden bekannt [6]. So haben wir erst vor kurzem die ersten Heptamethylcycloheptatrienyl-Komplexe sowie Komplexe mit sterisch anspruchsvollen 1,3,5-Tri-*tert*-butyl- und 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)-cycloheptatrienyl-Liganden vorgestellt [7, 8]. Darüber hinaus konnten eine Reihe von neuartigen donorfunktionalisierten Cycloheptatrienyl-Liganden entwickelt und in die Organometallchemie eingeführt werden [9].

In dieser Mitteilung wollen wir nun über eine Reihe von Verbindungen berichten, in denen das 1,3,5-Tri-*tert*-butyltropylium-Kation, $(1,3,5\text{-}C_7H_4tBu_3)^+$, nicht, wie zuvor beschrieben [8], an Übergangsmetalle koordiniert, sondern als Gegenion in komplexen, salzartigen Metallaten der Zusammen-

0932–0776 / 06 / 1000–1189 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

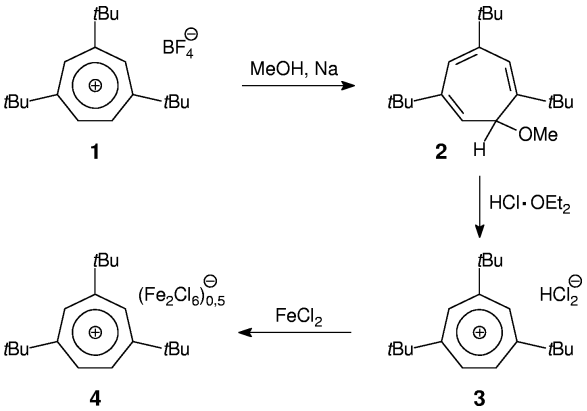
setzung $[1,3,5\text{-}C_7H_4tBu_3]^+[ML_n]^-$ {$ML_n$ = $[FeCl_3]$, $[Mo(O)Br_4(CH_3CN)]$} fungiert. Damit wird erstmalig auf die Möglichkeit hingewiesen, dieses voluminöse Tropylium-Kation zur Stabilisierung ungewöhnlicher Anionen einzusetzen und häufig verwendeten, stabilen Kationen, wie z. B. Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium- und Imidazolium-Ionen, an die Seite zu stellen [10]. Auch wenn Tropylium-Ionen aufgrund ihrer elektrophilen Eigenschaften [11] sicherlich nicht ausdrücklich als schwach koordinierende Kationen bezeichnet werden können, so führt die Einführung der *tert*-Butyl-Substituenten zu einer deutlichen Stabilisierung des Tropylium-Systems gegenüber nukleophilem Angriff und Reduktion [12] und damit zu einem Kation, welches zukünftig eine Verwendung beim gezielten Aufbau ionischer Molekülgitter („Crystal Engineering“) finden könnte [13].

## Ergebnisse und Diskussion

### *Synthese und Struktur von 1,3,5-Tri-tert-butyltropylium-hydrogendichlorid (3)*

Die Synthese und röntgenographische Charakterisierung von 1,3,5-Tri-*tert*-butyltropylium-tetrafluoroborat (**1**) wurde von uns bereits beschrieben [8a]. Aus dieser Vorstufe lässt sich durch Reaktion mit Natriummethanolat das kovalent aufgebaute Methoxid **2** erhalten und als farbloses Öl isolieren. Versetzt man eine Lösung von **2** in Diethylether bei 0 °C mit einer etherischen Chlorwasserstoff-Lösung, so bildet sich sofort ein Niederschlag des weißen, salzartigen Hydrogendichlorids **3**, welches als HCl-Addukt des einfachen Tropyliumchlorids $[1,3,5\text{-}C_7H_4tBu_3]Cl$ aufgefasst werden kann (Schema 1). Abb. 1 zeigt einen Auschnitt aus der Festkörperstruktur von **3**. Man erkennt den salzartigen Aufbau der Verbindung aus isolierten Tropylium-Kationen und Hydrogendichlorid-Anionen, die in der asymmetrischen Einheit jeweils zweimal vorhanden sind. Die strukturellen Merkmale des Kations sind in guter Übereinstimmung mit denjenigen im Tetrafluoroborat **1** [8a] und werden weiter unten vergleichend diskutiert (Tab. 1).

Die Positionen der Wasserstoffatome, die sich zwischen den Chloratomen in den beiden unabhängigen $HCl_2$-Ionen befinden, konnten nicht verfeinert werden. Die Chlor-Chlor-Abstände liegen aber mit d(Cl1-Cl2) = 3.087(2) Å und d(Cl3-Cl4) = 3.090(2) Å eindeutig im Erwartungsbereich für Hydrogendichlorid-Anionen [14, 15]. Die $HCl_2$-Einheiten sind in guter Näherung jeweils parallel zu einem der Siebenringe angeordnet, und die kürzesten, in Abb. 1 gestrichelt dargestellten Chlor-Kohlenstoffabstände betragen 3.54 – 3.57 Å für die Chloratome Cl1 – Cl4. Sie liegen damit oberhalb der Summe der van der Waals-Radien [16] [$r_{vdW}$(C) = 1.70 Å, $r_{vdW}$(Cl) = 1.75 Å] und sind etwas länger als der kürzeste intermolekulare C-Cl-Abstand von 3.473 Å, der für das eng verwandte 1,2,3-Tri-*tert*-butylcyclopropenylium-hydrogendichlorid beobachtet wurde [17].




Schema 1.

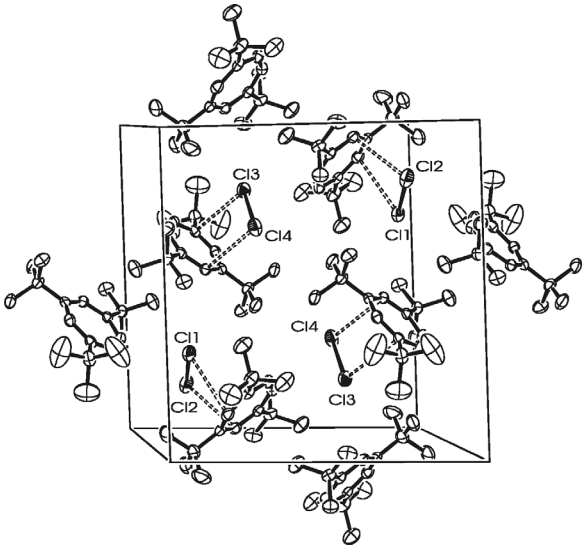



Abb 1. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur und Elementarzelle von **3**; ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cl1-Cl2 3.090(2), Cl3-Cl4 3.087(2).

### *Synthese und Struktur von Bis(1,3,5-tri-tert-butyltropylium)-hexachlorodiferrat(II) (4)*

Die Reaktion von **3** mit einer äquimolaren Menge Eisen(II)-chlorid in THF bei Raumtemperatur führte

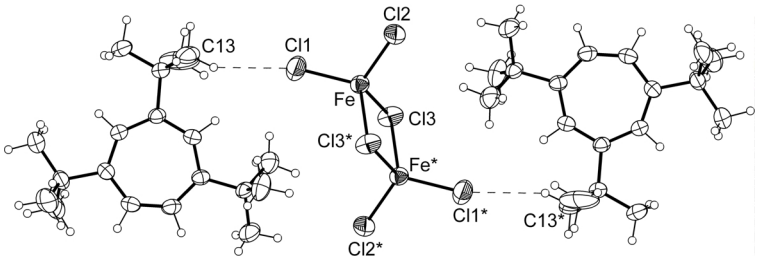


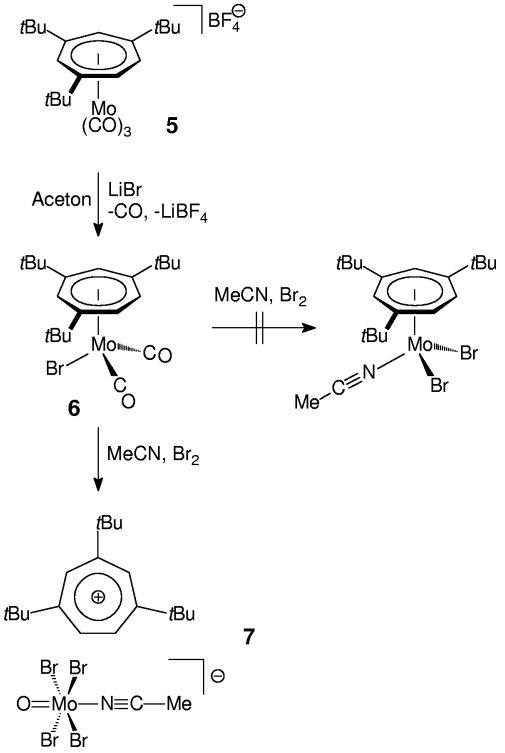

Abb 2. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **4**; ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Fe-Cl1 2.236(1), Fe-Cl2 2.246(1), Fe-Cl3 2.388(1), Fe-Cl3* 2.399(1); Cl1-Fe-Cl2 112.61(4), Cl1-Fe-Cl3 114.34(4), Cl2-Fe-Cl3 115.26(4), Cl1-Fe-Cl3* 113.21(4), Cl2-Fe-Cl3* 110.04(4), Cl3-Fe-Cl3* 89.27(3), Fe-Cl3-Fe* 90.73(3).

zu einer gelben Lösung, aus der bei −30 °C Einkristalle der Verbindung **4** erhalten wurden (Schema 1). Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei **4** um eine salzartige Verbindung mit einem $Fe_2Cl_6$-Dianion und zwei Tropylium-Kationen handelt, die damit in ihrer Zusammensetzung anderen Hexachlorodiferraten entspricht, welche durch die Umsetzung von Ammonium-, Phosphonium- und Arsonium-Chloriden mit $FeCl_2$ synthetisiert wurden [18]. Eine ORTEP-Darstellung des Dianions zeigt Abb. 2. Die $[Fe_2Cl_6]^{2-}$-Einheit besteht aus zwei kantenverknüpften $FeCl_4$-Tetraedern mit zwei terminalen und zwei verbrückenden Chloroliganden pro Metallatom und einem Inversionzentrum im Mittelpunkt der Fe-Fe*-Achse. Der Eisen-Eisen-Abstand beträgt 3.406(1) Å und liegt damit in dem Bereich, der für andere Hexachlorodiferrate(II) ermittelt wurde [18, 19]. Entsprechendes gilt für die Eisen-Chlor-Abstände, die mit 2.246(1) und 2.236(1) Å für die terminalen und mit 2.399(1) und 2.388(1) Å für die verbrückenden Chloroliganden erwartungsgemäß ausfallen. Die Geometrie um die Eisenatome kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden, wobei die Cl3-Fe-Cl3*- und Fe-Cl3-Fe*-Winkel mit 89.27(3)° bzw. 90.73(3)° praktisch rechtwinklig und auf eine nahezu perfekt quadratische Anordnung der Eisenatome und der verbrückenden Cl3-Atome hinweisen. Dementsprechend sind die übrigen Cl-Fe-Cl-Winkel mit 100.04(4)° – 115.26(4)° teilweise deutlich aufgeweitet.

Analysiert man die Ionenpackung, so fällt überraschenderweise eine C-H···Cl-Wasserstoffbrücke auf, die zwischen dem Cl1-Atom und der $CH_3$-Gruppe eines *tert*-Butylsubstituenten gebildet wird. Abb. 2 verdeutlicht diese intermolekulare Wechselwirkung. Die Bindung ist mit 2.787(1) Å deutlich kürzer als alle übrigen H···Cl-Kontakte und unterschreitet als einzige den van der Waals-Grenzwert von 2.95 Å [$r_{vdW}$(H) = 1.20 Å, $r_{vdW}$(Cl) = 1.75 Å] [16]. Aufgrund ihres unpolaren Charakters stellt eine Methylgruppe natürlich einen wenig effektiven Protonendonor dar, und die hier postulierte Wasserstoffbrücke muss als sehr schwach eingestuft werden [20, 21]. Dementsprechend sind in der Literatur überwiegend kürzere Abstände für C-H···Cl-M-Kontakte zwischen metallkoordinierten Chloratomen und deutlich stärker polaren Protonendonoren berichtet worden [21, 22]. Das zweite terminale Chloratom Cl2 ist in Richtung auf den Tropylium-Siebenring ausgerichtet. Da die kürzesten C-Cl-Abstände 3.531(3) und 3.607(3) Å betragen, kann auch hier, wie oben für das Hydrogenchlorid **3**, eine signifikante C-Cl-Wechselwirkung ausgeschlossen werden.

### *Synthese und Strukturen der (1,3,5-Tri-tert-butyltropylium)-tetrabromooxomolybdate(V)* ***7*** *und* ***7*** $\cdot CH_3CN$

Die Verbindungen **7** und **7** $\cdot CH_3CN$ wurden bei dem Versuch erhalten, den Bromomolybdän(0)-Komplex $[(\eta^7\text{-}1,3,5\text{-}C_7H_4t\text{Bu}_3)\text{Mo(CO)}_2\text{Br}]$ (**6**) oxidativ mit Brom zu decarbonylieren, um dadurch einen Zugang zu Dibromomolybdän(I)-Komplexen des Typs $[(\eta^7\text{-}1,3,5\text{-}C_7H_4t\text{Bu}_3)\text{MoLBr}_2]$ (L = $CH_3CN$, $PR_3$ etc.) zu erhalten (Schema 2). Entsprechende Halbsandwich-Komplexe wie $[(\eta^7\text{-}C_7H_7)\text{MLX}_2]$ (M = Mo, W; L = $CH_3CN$, THF, $PPh_3$, $PMe_3$; X = Cl, Br, I), die einen unsubstituierten Cycloheptatrienyl-Liganden tragen, sind bereits von Green *et al.* beschrieben [23, 24] und in katalytischen [25] und materialwissenschaftlichen [26] Studien eingesetzt worden. Die aufwendige Synthese, die über Cycloheptatrienyl-Cycloheptadienyl-Sandwichkomplexe des Typs $[(\eta^7\text{-}C_7H_7)\text{M}(\eta^5\text{-}C_7H_9)]$ (M = Mo, W) führt, lässt sich für substituierte Cycloheptatrienyl-Komplexe nicht anwenden, so dass wir alternativ die Bromierung von **6** untersuchen wollten (Schema 2). Mit dieser Methode gelang uns bereits die Oxidation und Decarbonylierung donorfunktionalisierter Cycloheptatrienyl-Komplexe des Typs $[(o\text{-}R_2P\,C_6H_4\text{-}\eta^7\text{-}C_7H_6)\text{Mo(CO)Br}(P\text{-}Mo)]$ (R = Ph, *i*Pr), die in die CO-freien Verbindungen $[(o\text{-}R_2PC_6H_4\text{-}$




Schema 2.

$\eta^7$-$C_7H_6$)$MoBr_2$(*P-Mo*)] überführt werden konnten [9b, 9d].

Die Reaktion von **6** mit $Br_2$ in Tetrahydrofuran nimmt aber einen unerwarteten Verlauf und führt unter Gasentwicklung zu einer orangeroten Lösung, aus der nach Zugabe von Acetonitril ein hell orangefarbener Feststoff isoliert werden kann. Kristallisation aus Dichlormethan liefert Kristalle des (1,3,5-Tri-*tert*-butyltropylium)-tetrabromooxomolybdates(V) **7**, aus Acetonitril-Lösung werden dagegen Einkristalle des Solvatkomplexes **7** · $CH_3CN$ erhalten. ORTEP-Darstellungen der Tetrabromooxomolybdat(V)-Ionen der beiden Verbindungen sind in den Abb. 3 und 4 gezeigt. Die Anionen besitzen die Zusammensetzung *trans*-[$Mo(O)Br_4(CH_3CN)]^-$. Ihre Geometrie kann als quadratisch-pyramidale Anordnung des Sauerstoffatoms und der vier Bromatome beschrieben werden, wobei sich in *trans*-Stellung zum O-Atom jeweils noch ein über sein Stickstoffatom gebundener Acetonitril-Ligand befindet. Das Mo-Atom ist in beiden Kristallstrukturen in Richtung auf das O-Atom um *ca.* 37 pm aus der von den Bromatomen gebildeten Pyramidenbasis herausgedrückt. Die Bindungslängen und -winkel in beiden Verbindungen können im Rahmen

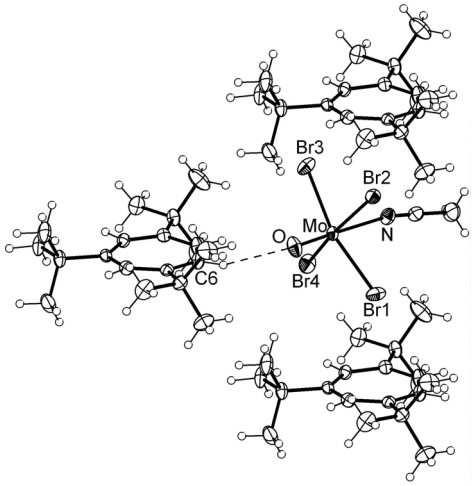



Abb. 3. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **7**; ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Mo-O 1.654(2), Mo-Br1 2.5083(4), Mo-Br2 2.5045(4), Mo-Br3 2.5301(4), Mo-Br4 2.5424(4), Mo-N 2.390(2), N-C1 1.130(4), C1-C2 1.453(4); O-Mo-Br1 98.35(8), O-Mo-Br2 98.34(8), O-Mo-Br3 99.46(8), O-Mo-Br4 97.99(8), Br1-Mo-Br2 90.01(1), Br1-Mo-Br4 88.52(1), Br2-Mo-Br3 88.35(1), Br3-Mo-Br4 88.08(1), O-Mo-N 177.9(1), Mo-N-C1 169.9(2), N-C1-C2 178.3(3).

der Fehlergrenzen als identisch angenommen werden. Es fällt lediglich auf, dass der Acetonitril-Ligand in **7** mit einem Mo-N-C-Winkel von 169.9(2)° deutlich von einer linearen Anordnung abweicht, während dieser Winkel in **7** · $CH_3CN$ mit 179(1)° der Erwartung entspricht. Das Anion *trans*-[$Mo(O)Br_4(CH_3CN)]^-$ wurde bislang noch nicht beschrieben und strukturell charakterisiert. Es liegen aber eine Reihe von Kristallstrukturanalysen von Verbindungen vor, die entweder das [$Mo(O)Br_4]^-$-Ion [27] oder Ionen des Typs *trans*-[$Mo(O)Br_4(L)]^-$ (L = $H_2O$, THF) enthalten [28, 29]. Die dort zitierten Bindungslängen und -winkel sind in guter Übereinstimmung mit den hier ermittelten Parametern (Abb. 3, Abb. 4). Darüber hinaus sind Tetrachlorooxomolybdate mit *trans*-koordiniertem Acetonitril beschrieben worden [30].

Bei der Untersuchung der Ionenpackung erkennt man für beide Verbindungen einen schichtweisen Aufbau, bei dem innerhalb einer Schicht die [$MoOBr_4(CH_3CN)$]- und die Tropylium-Ionen durch schwache C-H···O-Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind [20, 21]. Dabei bildet sich in **7** eine H-Brücke zwischen der Molybdänoxo-Funktion und einer Methingruppe des Siebenrings aus (Abb. 3), die mit einem Wert von 2.44(3) Å deutlich den van der Waals-Grenzwert von 2.72 Å [$r_{vdW}$(H) = 1.20 Å,

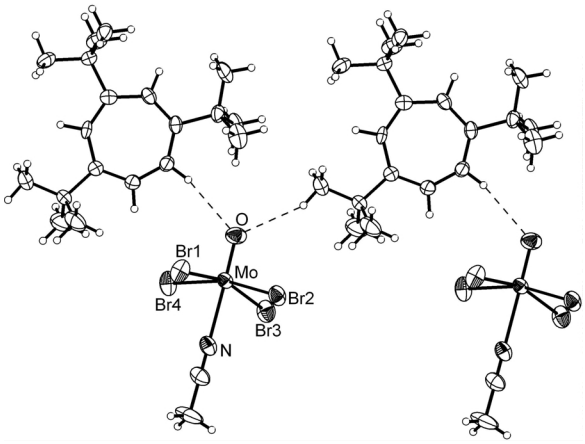



Abb. 4. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **7** · $CH_3CN$; ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Mo-O 1.657(5), Mo-Br1 2.540(1), Mo-Br2 2.555(1), Mo-Br3 2.548(1), Mo-Br4 2.542(1), Mo-N 2.410(8), N-C1 1.13(1), C1-C2 1.46(1); O-Mo-Br1 98.6(2), O-Mo-Br2 98.4(2), O-Mo-Br3 99.1(2), O-Mo-Br4 96.7(2), Br1-Mo-Br2 88.24(4), Br1-Mo-Br4 88.78(4), Br2-Mo-Br3 88.20(4), Br3-Mo-Br4 90.13(4), O-Mo-N 178.3(2), Mo-N-C1 178.5(7), N-C1-C2 179(1).

$r_{vdW}$(Cl) = 1.52 Å] unterschreitet [16]. In **7** · $CH_3CN$ existieren dagegen mit 2.627(7) und 2.677(7) Å zwei noch schwächere C-H···O-Kontakte, die das Anion innerhalb einer Schicht, in der auch das Acetonitril eingelagert ist, mit zwei Kationen verknüpfen. Dabei fungiert das Tropylium-Ion sowohl über eine Methin- als auch über eine Methylgruppe als CH-Donor (Abb. 4). In beiden Verbindungen sind diese Schichten derart gestapelt, dass sich jeweils entlang der Brom-Brom-Verbindungsachse zwischen zwei *cis*-ständigen Bromatomen eine abwechselnde, säulenartige Anordnung der Anionen und Kationen ergibt. Wie man durch den in Abb. 3 gezeigten Ausschnitt für **7** erkennt, befinden sich die Siebenringe in koplanarer Anordnung ober- und unterhalb der Bromatome Br1 und Br2; in **7** · $CH_3CN$ sind dies die Atome Br1 und Br4. Alle Br-C-Abstände sind größer als die Summe der van der Waals-Radien [16] [$r_{vdW}$(C) = 1.70 Å, $r_{vdW}$(Br) = 1.85 Å], und die jeweils kürzesten Abstände betragen 3.617(4) und 3.697(3) Å für die Bromatome Br1 und Br2 in **7** bzw. 3.818(8) und 3.800(7) Å für die Atome Br1 und Br4 in **7** · $CH_3CN$.

*Struktureller Vergleich der Tri-tert-butyltropylium-Kationen in den Verbindungen **3**, **4**, **7** und **7** · $CH_3CN$*

Es existieren nur wenige qualitativ hochwertige Kristallstrukturbestimmungen von Tropylium-Salzen, da bei vielen dieser Untersuchungen Fehlordnungsphänomene auftreten, die auf die hohe Beweglichkeit des $C_7H_7^+$-Ions im Kristall zurückzuführen sind [31, 32]. Eine Fixierung des Siebenrings kann aber durch die Ausbildung von *Charge transfer*-Komplexen im Kristall [33] oder durch die Einlagerung des Kations in den Hohlraum von geeigneten Kronenethern erreicht werden [34]. Fehlordnungen werden ganz offensichtlich auch durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten am Siebenring vermieden, und so konnte von uns bereits zuvor die Struktur des 1,3,5-Tri-*tert*-butyltropyliumtetrafluoroborats (**1**) beschrieben werden [8a], der wir hier nun das Hydrogendichlorid **3** sowie die komple-

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der 1,3,5-Tri(*tert*-butyl)tropylium-Kationen in **3**, **4**, **7** und **7** · $CH_3CN$.

| | **3** | **4** | **7** | **7** · $CH_3CN$ |
|---|---|---|---|---|
| C1-C2 | 1.377(5) / 1.376(5) | 1.380(4) | 1.392(4) | 1.386(10) |
| C2-C3 | 1.395(5) / 1.391(4) | 1.399(4) | 1.388(4) | 1.422(10) |
| C3-C4 | 1.382(5) / 1.389(4) | 1.390(4) | 1.402(4) | 1.400(10) |
| C4-C5 | 1.390(4) / 1.392(4) | 1.386(4) | 1.385(4) | 1.409(10) |
| C5-C6 | 1.400(4) / 1.400(4) | 1.401(4) | 1.394(4) | 1.407(11) |
| C6-C7 | 1.362(5) / 1.364(5) | 1.374(4) | 1.372(4) | 1.379(10) |
| C1-C7 | 1.391(5) / 1.397(5) | 1.399(4) | 1.397(4) | 1.418(10) |
| C1-C8 | 1.525(5) / 1.532(5) | 1.544(4) | 1.534(4) | 1.545(10) |
| C3-C9 | 1.541(5) / 1.535(4) | 1.532(4) | 1.539(4) | 1.542(10) |
| C5-C10 | 1.545(5) / 1.530(4) | 1.535(4) | 1.533(4) | 1.537(10) |
| C7-C1-C2 | 123.5(3) / 123.7(3) | 124.3(3) | 124.5(3) | 124.0(7) |
| C1-C2-C3 | 132.7(3) / 132.8(3) | 131.9(3) | 131.6(3) | 131.6(7) |
| C2-C3-C4 | 126.2(3) / 125.9(3) | 125.7(3) | 125.9(3) | 125.7(7) |
| C3-C4-C5 | 130.9(3) / 131.6(3) | 132.4(3) | 131.9(3) | 132.2(7) |
| C4-C5-C6 | 124.6(3) / 124.1(3) | 123.3(3) | 124.2(3) | 123.7(7) |
| C5-C6-C7 | 130.7(3) / 131.0(3) | 131.2(3) | 130.9(3) | 130.6(7) |
| C6-C7-C1 | 131.1(3) / 130.9(3) | 130.3(3) | 130.5(3) | 131.2(7) |

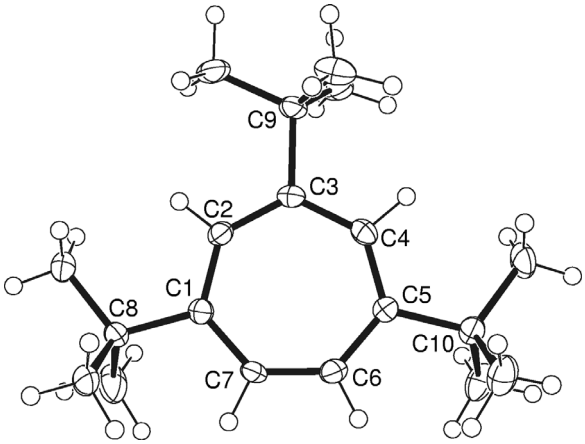



Abb. 5. ORTEP-Darstellung des 1,3,5-Tri(*tert*-butyl)tropylium-Kations in **3**.

xen Metallate **4**, **7** und **7** · $CH_3CN$ an die Seite stellen. Abb. 5 zeigt stellvertretend für alle untersuchten Verbindungen die Struktur des 1,3,5-Tri-*tert*-butyltropylium-Kations in **7** zusammen mit der Nummerierung der Kohlenstoffatome, auf deren Basis der Vergleich der C-C-Bindungslängen und C-C-C-Winkel in Tab. 1 erfolgt.

Im Mittel ergibt sich für alle Tropylium-Ionen eine gemittelte C-C-Bindungslänge von 1.39 Å. Es fällt aber auf, dass, wie auch schon für $[C_7H_4tBu_3]BF_4$ (**1**) beobachtet, der C6-C7-Abstand jeweils am kürzesten ausfällt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die positive Ladung etwas stärker im Bereich der Kohlenstoffatome C1 – C5 delokalisiert und dadurch durch die *tert*-Butylsubtituenten stabilisiert wird, was durch einen geringen Beitrag einer pentadienylartigen mesomeren Grenzstruktur mit einer C6-C7-Doppelbindung beschrieben werden könnte. Die C-C-C-Winkel im Siebenring variieren ebenfalls deutlich und weichen alle von den erwarteten 128.6° ab, die sich in einem perfekt regulären Heptagon einstellen würden. Durch den sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen sind die Winkel an den drei quaternären Kohlenstoffatomen C1, C3 und C5 stets signifikant kleiner als die Winkel, die an den vier tertiären C-Atomen beobachtet werden (Tab. 1).

## Fazit

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich das voluminöse 1,3,5-Tri-*tert*-butyltropylium-Kation als Gegenion zum Aufbau komplexer Metallate und damit für Anwendungen eignet, die üblicherweise den Einsatz konventioneller Kationen wie Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium- und Imidazolium-Ionen erfordern. In den hier vorgestellten Verbindungen konnten keine kovalenten Kation-Anion-Wechselwirkungen festgestellt werden; das Tropylium-System kann aber als C-H-Donor unter Ausbildung von schwachen Wasserstoffbrücken fungieren. Die scheibenförmige Struktur von Tropylium-Ionen und ihr aromatischer Charakter könnten zukünftig zu viel versprechenden Anwendungen beim gezielten Aufbau ionischer Molekülgitter („Crystal Engineering“) führen [13], da durch das $\pi$-System auch eine elektronische und magnetische Kommunikation zwischen geeigneten Anionen vermittelt werden könnte. Allerdings müssen dabei auch die potentiellen elektrophilen Eigenschaften der Tropylium-Ionen berücksichtigt und der Einsatz von stark nukleophilen Anionen vermieden werden.

## Experimenteller Teil

Alle experimentellen Arbeiten wurden in einer trockenen Argonatmosphäre und unter Verwendung von Schlenk- und Vakuumtechniken durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Standartmethoden gereinigt und frisch destilliert. Das Tropyliumtetrafluoroborat **1** sowie der Molybdänkomplex $[(\eta^7\text{-}1,3,5\text{-}C_7H_4tBu_3)Mo(CO)_3]BF_4$ (**5**) wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert [8].

*Synthese von 7-Methoxy-1,3,5-tri-tert-butylcycloheptatrien (**2**)*

Unter Eiskühlung werden 1.0 g (43.5 mmol) Natrium in 30 ml abs. Methanol gelöst. Nach vollständiger Auflösung des Natriums und nach Beendigung der $H_2$-Gasentwicklung werden 5.0 g (14.4 mmol) 1,3,5-Tri-*tert*-butyltropylium-tetrafluoroborat (**1**) portionsweise hinzu gegeben. Im Anschluss lässt man 15 min bei RT rühren, bevor die Reaktionslösung für weitere 60 min zum Sieden erhitzt wird. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird das überschüssige Natriummethanolat durch Zugabe von 80 ml destilliertem Wassers hydrolysiert und das ölige hellgelbe Rohprodukt durch dreimaliges Ausschütteln mit wenig Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel vorsichtig im Feinvakuum entfernt und anschließend das tränenreizende Produkt im Feinvakuum bei 10 mbar und 20 – 25 °C destilliert. Man erhält eine farblose, leicht flüchtige, charakteristisch aromatisch riechende Flüssigkeit ($C_{20}H_{34}O$, M = 290.48); 3.9 g (93 %). $^1$H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, ppm): $\delta = 1.12$ (s, 9H, *t*Bu), 1.19 (s, 9H, *t*Bu), 1.20 (s, 9H, *t*Bu), 2.94 (s, 1H, CH), 3.03 (br.s, 3H, $OCH_3$), 5.44 (br.s, 1H, CH), 6.17 (br.s, 1H, CH), 6.67 (s, 1H, CH). – MS (EI, 70 eV): $m/z = 290$ [$M^+$], 233 [$M^+$–*t*Bu], 57 [*t*Bu].

*Synthese von 1,3,5-Tri-tert-butyltropylium-hydrogendichlorid (**3**)*

Bei 0 °C werden 3.9 g (13.4 mmol) **2** in 20 ml Diethylether gelöst und tropfenweise mit 30 ml (30.0 mmol) einer 1 M etherischen HCl-Lösung versetzt. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag des Tropylium-Salzes **3**. Nach Beendigung der Zugabe lässt man für weitere 5 min. im Eisbad rühren, bevor das mikrokristalline Produkt auf einer Umkehrfritte isoliert wird. Durch mehrfaches Waschen des Kristallbreis mit Diethylether wird das Produkt gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet; 3.85 g (86.5 %). $^1$H NMR (200 MHz, $CD_3CN$, ppm): $\delta = 1.58$ (s, 18H, 1,5-*t*Bu), 1.61 (s, 9H, 3-*t*Bu), 9.12 (s br, 4H, CH), 13.96 (s, 1H, $HCl_2$). – $^{13}$C NMR (50.3 MHz, $CD_3CN$, ppm): $\delta = 30.8$ (1,5-C*C*$H_3$), 31.1 (3-C*C*$H_3$), 41.6 (1,5-*C*$CH_3$), 42.7 (3-*C*$CH_3$), 147.9, 150.0 (*C*H), 178.2 (1,5-*C*-*t*Bu), 178.6 (3-*C*-*t*Bu). – $C_{19}H_{32}Cl_2$ (331.36): ber. C 68.87, H 9.73; gef. C 67.69, H 10.04.

Tab. 2. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **3**, **4**, **7** und **7** · $CH_3CN$.

| Summenformel | $C_{19}H_{32}Cl_2$ | $C_{19}H_{31}Cl_3Fe$ | $C_{21}H_{34}Br_4MoNO$ | $C_{23}H_{37}Br_4MoN_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| Molare Masse [g/mol] | 331.35 | 421.64 | 732.07 | 773.13 |
| Kristallsystem | triklin | orthorhombisch | triklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | *Pbca* | $P\bar{1}$ | $P2_1/n$ |
| $a$ [Å] | 10.632(4) | 18.963(1) | 8.6706(4) | 10.4762(16) |
| $b$ [Å] | 13.868(5) | 11.861(1) | 9.4448(4) | 10.6428(16) |
| $c$ [Å] | 14.607(5) | 19.329(2) | 17.5439(8) | 27.881(4) |
| $\alpha$ [°] | 89.107(6) | 90.00 | 85.657(1) | 90.00 |
| $\beta$ [°] | 86.266(6) | 90.00 | 82.929(1) | 99.386(3) |
| $\gamma$ [°] | 68.606(5) | 90.00 | 70.060(1) | 90.00 |
| $V$ [Å$^3$] | 2001.0(11) | 4347.5(6) | 1339.43(10) | 3066.9(8) |
| $Z$ | 4 | 8 | 2 | 4 |
| $\rho_{\text{ber.}}$ [g cm$^{-3}$] | 1.103 | 1.288 | 1.815 | 1.674 |
| $\mu$ [mm$^{-1}$] | 0.319 | 1.060 | 6.468 | 5.655 |
| $T$ [K] | 153 | 223 | 153 | 153 |
| $F(000)$ | 724 | 1776 | 714 | 1516 |
| Kristallgröße [mm$^3$] | $0.60 \times 0.40 \times 0.40$ | $0.60 \times 0.30 \times 0.10$ | $0.25 \times 0.18 \times 0.05$ | $0.15 \times 0.02 \times 0.01$ |
| Gem. $\theta$-Bereich [°] | 1.40 / 23.33 | 2.15 / 26.27 | 2.30 / 27.50 | 1.48 / 22.50 |
| Indexgrenzen $h$ / $k$ / $l$ | $\pm 11$ / $\pm 15$ / $\pm 16$ | $0-23$ / $0-14$ / $-24-0$ | $\pm 11$ / $\pm 12$ / $\pm 22$ | $\pm 11$ / $\pm 11$ / $\pm 30$ |
| Gemessene Reflexe | 10571 | 4392 | 13117 | 18386 |
| Unabhängige Reflexe [$I_o \geq 2\sigma(I_o)$ / alle Daten / $R_{\text{int}}$] | 4260 / 5730 / 0.0268 | 2856 / 4392 / 0.00 | 5267 / 6131 / 0.0303 | 2769 / 3997 / 0.0771 |
| Daten / Restraints / Parameter | 5730 / 0 / 379 | 4392 / 0 / 217 | 6131 / 0 / 389 | 3997 / 0 / 265 |
| $R_1$ [$I_o \geq 2\sigma(I_o)$ / alle Daten] | 0.0596 / 0.0802 | 0.0389 / 0.0934 | 0.0285 / 0.0370 | 0.0446 / 0.0764 |
| $wR_2$ [$I_o \geq 2\sigma(I_o)$ / alle Daten] | 0.1575 / 0.1702 | 0.0889 / 0.1089 | 0.0620 / 0.0648 | 0.1022 / 0.1133 |
| $GOF$ an $F^2$ | 1.042 | 1.014 | 1.026 | 1.006 |
| Wichtung $a/b$ | 0.1034/0.7466 | 0.0428/3.7547 | 0.0123/0.6182 | 0.0560/1.4377 |
| $\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [e·Å$^{-3}$] | 0.860/ − 0.351 | 0.515/ − 0.441 | 0.882/ − 0.626 | 1.324/ − 1.052 |

*Synthese und Kristallisation von Bis(1,3,5-tri-tert-butyltropylium)-hexachlorodiferrat(II) (**4**)*

Eine Lösung von **3** (330 mg, 1.0 mmol) in 10 ml THF wird bei RT mit einer Lösung von Eisen(II)-chlorid (130 mg, 1.0 mmol) in 5 ml THF versetzt und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung über Celite filtriert. Bei −30 °C erhält man aus dem Filtrat gelbe Einkristalle der Verbindung **4**.

*Synthese von Dicarbonyl(1,3,5-tri-tert-butylcycloheptatrienyl)molybdän(0)-bromid (**6**)*

1.4 g (2.7 mmol) des Cycloheptatrienylmolybdän-Komplexes **5** werden in 40 ml Aceton gelöst und mit 1.0 g (6.7 mmol) Natriumbromid versetzt. Die Reaktionslösung wird für *ca.* 12 h bei RT gerührt. Dabei tritt unter deutlicher CO-Gasentwicklung eine charakteristische Farbänderung von zunächst braun nach dunkelgrün auf. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Dichlormethan (*ca.* 15 ml) gelöst und über Celite filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als dunkelgrünen Feststoff, welcher bei −78 °C aus reinem Diethylether umkristallisiert werden kann; 930 mg (71 %). IR ($CH_2Cl_2$): $\nu = 1990$, 1937 (CO). – $^1$H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, ppm): $\delta = 1.27$ (s, 9H, 3-*t*Bu), 1.47 (s, 18H, 1,5-*t*Bu), 5.73 (s, 2H, CH), 5.89 (s, 2H, CH). – $C_{21}H_{31}BrMoO_2$ (491.31): ber. C 51.34, H 6.36; gef. C 50.96, H 5.99.

*Synthese und Kristallisation der (1,3,5-Tri-tert-butyltropylium)-tetrabromooxomolybdate(V) **7** und **7** ·$CH_3CN$*

Zu einer Lösung von **6** (300 mg, 0.61 mmol) in 10 ml THF werden bei RT langsam 3.2 ml (0.35 mmol) einer 0.11 M Brom-Lösung in THF hinzugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird das THF im Vakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml Acetonitril gelöst und für 2 h bei RT gerührt, wobei eine Farbänderung von zunächst dunkelrot nach orangerot auftritt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf *ca.* 5 ml eingeengt. Bei −20 °C werden orange Einkristalle von **7** · $CH_3CN$ erhalten. Wird die Mutterlauge isoliert und der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand aus Dichlormethan umkristallisiert, so erhält man gelborange Einkristalle von **7**.

*Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **3**, **4**, **7** und **7** ·$CH_3CN$*

Die Datensammlung von **3**, **7** und **7** · $CH_3CN$ erfolgte bei −120 °C mit einem BRUKER AXS-Diffraktometer, ausgestattet mit einer rotierenden Mo-Anode, graphitmonochro-

matisierter $K_\alpha$-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) und einem APEX I-Detektor. Bei Verbindung **4** erfolgte die Datensammlung bei −50 °C auf einem Nonius MACH 3-Diffraktometer mit rotierender Mo-Anode und graphitmonochromatisierter $K_\alpha$-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). SADABS [35] diente bei **3**, **7** und **7** · $CH_3CN$ zur empirischen Absorptionskorrektur der Rohdaten. Die empirische Absorptionskorrektur von Verbindung **4** erfolgte mittels $\psi$-Scans. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden [36] gelöst und mit SHELXL-97 [37] und anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Lediglich das Acetonitrilmolekül in Verbindung **7** · $CH_3CN$ ist mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor über eine freie Variable verfeinert. Die Wasserstoffatome sind auf berechneten Positionen dem Strukturmodell hinzugefügt worden. Zur Visualisierung der Strukturdaten diente ORTEP [38]. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung sind in Tab. 2 zusammengefasst und wurden als „Supplement Publications Nos. (**3**): CCDC-174724, (**4**): CCDC-174723, (**7**): CCDC-174725, (**7**·$CH_3CN$): CCDC 174726“ beim Cambridge Cristallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, Union Road, Cabridge CB21EZ (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).


[1] W. v. E. Doering, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc. **76**, 3203 (1954).

[2] W. v. E. Doering, H. Krauch, Angew. Chem. **21**, 661 (1956).

[3] a) E. Hückel, Z. Physik **70**, 204 (1931); b) Z. Elektrochem. Angew. Physik. Chem. **43**, 752 (1937).

[4] T. Asao, M. Oda, in H. Kropf (ed.): Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Vol. V/2c, S. 49, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1985).

[5] K. M. Harmon, in G. A. Olah, P. v. R. Schleyer (eds): Carbonium Ions, Vol. IV, S. 1579, Wiley, New York (1973); F. Pietra, Chem. Rev. **73**, 293 (1973).

[6] M. L. H. Green, D. K. P. Ng, Chem. Rev. **95**, 439 (1995).

[7] a) M. Tamm, B. Dreßel, R. Fröhlich, J. Org. Chem. **65**, 6795 (2000); b) M. Tamm, B. Dreßel, R. Fröhlich, K. Bergander, Chem. Commun. 1731 (2000).

[8] a) M. Tamm, T. Bannenberg, B. Dreßel, R. Fröhlich, D. Kunz, Organometallics **20**, 900 (2001); b) M. Tamm, T. Bannenberg, R. Fröhlich, S. Grimme, M. Gerenkamp, Dalton Trans. 482 (2004).

[9] a) M. Tamm, T. Bannenberg, B. Dreßel, R. Fröhlich, C. Holst, Inorg. Chem. **41**, 47 (2002); b) M. Tamm, K. Baum, T. Lügger, R. Fröhlich, K. Bergander, Eur. J. Inorg. Chem. 918 (2002); c) M. Tamm, B. Dreßel, V. Urban, T. Lügger, Inorg. Chem. Commun. **5**, 837 (2002); d) M. Tamm, B. Dreßel, T. Lügger, R. Fröhlich, S. Grimme, Eur. J. Inorg. Chem. 1088 (2003); e) M. Tamm, B. Dreßel, K. Baum, T. Lügger, T. Pape, J. Organomet. Chem. **677**, 1 (2003); f) M. Tamm, B. Dreßel, T. Lügger, J. Organomet. Chem. **684**, 322 (2003); g) M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, Angew. Chem. **116**, 5646 (2004); Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 5530 (2004); (h) M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, Chem. Commun. 1729 (2005).

[10] V. Jancik, H. W. Roesky, Inorg. Chem. **44**, 5556 (2005) und dort zitierte Literatur.

[11] H. Mayr, A. R. Ofial, Angew. Chem. **118**, 1876 (2006); R. Lucius, R. Loos, H. Mayr, Angew. Chem. **114**, 114 (2002); H. Mayr, M. Patz, Angew. Chem. **106**, 990 (1994).

[12] a) K. Kaomatsu, K. Takeuchi, M. Arima, Y. Waki, S. Shirai, K. Okamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 3257 (1982); b) K. Okamoto, K. Takeuchi, K. Komatsu, Y. Kubota, R. Ohara, M. Arima, K. Takahashi, Y. Waki, S. Shirai, Tetrahedron **39**, 4011 (1983).

[13] Ausgewählte Übersichtsartikel: D. Braga, F. Grepioni, Chem. Commun. 571 (1996); D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, Chem. Rev. **98**, 1375 (1998); D. Braga, F. Grepioni, Acc. Chem. Res. **33**, 601 (2000); D. Braga, L. Brammer, N. R. Champness, Cryst. Eng. Comm. **7**, 1 (2005); D. Braga, F. Grepioni, Chem. Commun. 3635 (2005).

[14] Eine Recherche mit Hilfe der *Cambridge Structural Database* (Version 5.27, November 2005) ergibt 16 Einträge für Hydrogendichlorid-Salze, wobei nur Strukturen ohne Fehlordnungen und mit einem R-Wert unter 10 % berücksichtigt wurden; die Cl-Cl-Abstände liegen dabei in einem Bereich von 3.086 – 3.210 Å und im Mittel bei 3.14 Å.

[15] J. L. Atwood, S. G. Bott, C. M. Means, A. W. Coleman, H. Zhang, M. T. May, Inorg. Chem. **29**, 467 (1990) und dort zitierte Literatur.

[16] a) A. Bondi, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964); b) R. S. Rowland, R. Taylor, J. Phys. Chem. **100**, 7384 (1996).

[17] R. Boese, N. Augart, Z. Kristallogr. **182**, 32 (1988).

[18] a) J.-S. Sun, H. Zhao, X. Ouyang, R. Clérac, J. A. Smith, J. M. Clemente-Juan, C. Gómez-Garcia, E. Coronado, K. R. Dunbar, Inorg. Chem. **38**, 5841 (1999); b) K. R. Dunbar, J. J. Longridge, J. M. Rawson, J.-S. Sun, K. S. Hagen, B. Do, Inorg. Synth. **33**, 103 (2002).

[19] a) K. R. Dunbar, A. Quillevéré, Angew. Chem. **105**, 298 (1993); b) B. F. G. Johnson, C. M. Martin, M. Nowotny, W. Palmer, S. Parsons, Chem. Commun. 977 (1997); c) F. Eisenträger, A. Göthlich, I. Gruber, H. Heiss, C. A. Kiener, C. Krüger, J. U. Notheis, F. Rominger, G. Scherhag, M. Schultz, B. F. Straub, M. A. O.

Vollanda, P. Hofmann, New J. Chem. **27**, 540 (2003); d) K. Ruhlandt-Senge, U. Müller, Z. Naturforsch. **47b**, 1075 (1992).
[20] T. Steiner, Angew. Chem. **114**, 50 (2002).
[21] G. R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, Oxford University Press (1999); G. R. Desiraju, Chem. Commun. 2995 (2005).
[22] G. Aullón, D. Bellamy, L. Brammer, E. A. Bruton, A. G. Orpen, Chem. Commun. 653 (1998).
[23] a) M. L. H. Green, D. K. P. Ng, R. C. Tovey, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 918 (1992); b) M. L. H. Green, D. K. P. Ng, R. C. Tovey, A. N. Chernega, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 3203 (1993).
[24] a) M. L. H. Green, D. K. P. Ng, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1116 (1992); b) M. L. H. Green, D. K. P. Ng, H.-V. Wong, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 3213 (1993).
[25] Y.-O. Yeung, A. C. H. Ng, D. K. P. Ng, Inorg. Chim. Acta **288**, 226 (1999).
[26] M. L. H. Green, A. Harrison, P. Mountford, D. K. P. Ng, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2215 (1993).
[27] a) C. Schumacher, F. Weller, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **495**, 135 (1982); b) J. C. Fettinger, S. P. Mattamana, R. Poli, Acta Crystallogr., Sect. C **54**, 184 (1998).
[28] a) A. Bino, F. A. Cotton, Inorg. Chem. **18**, 2710 (1979); b) R. Neumann, I. Assael, Chem. Commun. 547 (1989); c) J. G. Scane, Acta Crystallogr. **23**, 85 (1967).
[29] P. Hofacker, A. Werth, A. Neuhaus, B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, D. Fenske, Chem. Zeit. **115**, 321 (1991).
[30] a) F. Weller, U. Müller, U. Weiher, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **460**, 191 (1980); b) J. Beck, M. Hengstmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 1943 (1998).
[31] S. Brydges, J. F. Britten, L. C. F. Chao, H. K. Gupta, M. J. McGlinchey, D. L. Pole, Chem. Eur. J. **4**, 1201 (1998) und dort zitierte Literatur.
[32] a) $(C_7H_7)Cl$: E. S. Gould, Acta Crystallogr. **7**, 113 (1954); b) $(C_7H_7)ClO_4$: A. I. Kitaigorodskii, T. L. Khotsyanova, Y. T. Struchkov, Acta Crystallogr. **10**, 797 (1957); c) $(C_7H_7)I$: A. I. Kitaigorodskii, Y. T. Struchkov, T. L. Khotsyanova, M. E. Volpin, D. N. Kursanov, Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim. 39 (1960); d) $(C_7H_7)PF_6$: S. K. Brownstein, E. J. Gabe, R. C. Hynes, Can. J. Chem. **70**, 1011 (1992).
[33] a) K. Yamamura, K. Nakatsu, K. Nakao, T. Nakazawa, I. Murata, Tetrahedron Lett. **52**, 4999 (1979); b) M. I. Bruce, P. A. Humphrey, B. W. Skelton, A. H. White, Aust. J. Chem. **39**, 165 (1986); c) K. Takahashi, S. Sankararaman, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **111**, 2954 (1989); d) R. Tsuji, K. Komatsu, K. Takeuchi, M. Shiro, S. Cohen, M. Rabinovitz, J. Phys. Org. Chem. **6**, 435 (1993).
[34] a) M. Lämsä, T. Suorsa, J. Pursiainen, J. Huuskonen, K. Rissanen, Chem. Commun. 1443 (1996); b) M. Lämsä, J. Pursiainen, K. Rissanen, J. Huuskonen, Acta Chem. Scand. **52**, 563 (1998).
[35] SMART, Bruker AXS (2000).
[36] SHELXS-97, G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. **A46**, 467 (1990).
[37] SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen (1997).
[38] ORTEP-3, L. J. Farrugia, University of Glasgow (1999).