

Komplexchemie perhalogenerter Cyclopentadiene und Alkine, Teil 31 [1]. Darstellung von 2,3-Dichlor- und 2,3,4-Trichlor-1-(2-pyridyl)ferrocen [CpFe{C₅H_{2-n}Cl_{2+n}(2-C₅H₄N)}] (*n* = 0, 1). Molekülstrukturen von [CpFe{C₅HCl₃(2-C₅H₄N)}] und {C₅HCl₂(PPh₃)(2-C₅H₄N)}, einem unerwarteten Nebenprodukt

Coordination Chemistry of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, Part 31. Synthesis of 2,3-Dichloro- and 2,3,4-Trichloro-1-(2-pyridyl)ferrocene [CpFe{C₅H_{2-n}Cl_{2+n}(2-C₅H₄N)}] (*n* = 0, 1). Molecular Structures of [CpFe{C₅HCl₃(2-C₅H₄N)}] and {C₅HCl₂(PPh₃)(2-C₅H₄N)}, an Unexpected Side Product

Karlheinz Sünkel und Stefan Weigand

Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstr. 9, 81377 München, Deutschland

Reprint requests to Prof. Dr. K. Sünkel. E-mail: suenk@cup.uni-muenchen.de

Z. Naturforsch. **2012**, 67b, 887–892 / DOI: 10.5560/ZNB.2012-0187

Received July 9, 2012

Lithiation of 1,2-dichloro- or 1,2,3-trichloroferrocene with lithium tetramethylpiperidine, followed by transmetalation with ZnCl₂ and Pd(II)-catalyzed coupling with 2-bromopyridine, yield the pyridylferrocenes [CpFe{C₅H_{2-n}Cl_{2+n}(2-C₅H₄N)}] (**2a**, **b**, *n* = 0 or 1) as brown oils of low stability. Recrystallization of **2b** produced a small number of X-ray quality crystals, which could be shown to have the proposed constitution. However, from the recrystallization solution of **2a** a few crystals precipitated whose X-ray structure determination identified them as a metal-free phosphonium ylide {C₅HCl₂(2-C₅H₄N)(PPh₃)} (**3**).

Key words: Chloroferrocene, Pyridylferrocene, Phosphonium Cyclopentadienide, Crystal Structure

Einleitung

Obwohl die Reihe der chlorierten Ferrocene [CpFe(C_{5-n}Cl_n)] schon seit langem bekannt ist und auch hinsichtlich einiger spektroskopischer Eigenschaften mehrfach untersucht wurde [2–12], ist die chemische Reaktivität dieser Verbindungsklasse so gut wie unerforscht [13]. Dies mag bisher zum großen Teil daran gelegen haben, dass diese Verbindungen bis vor kurzem nur in sehr geringen Ausbeuten in Reinform isoliert werden konnten, so dass ihre Verwendung als Ausgangsmaterialien wenig attraktiv erschien. Uns gelang es kürzlich, die Ausbeuten der Reinverbindungen deutlich zu steigern [1]. Im Zusammenhang mit einem anderen von uns untersuchten Arbeitsgebiet, nämlich der Chemie der Pyridylmetallocene [14–16], interessierte uns die Frage, ob neben dem von uns bereits beschriebenen Pyridyl-monochlorferrocen

[CpFe{C₅H₃Cl(C₅H₄N)}] [14] auch die höher chlorierten Pyridylferrocene zugänglich sind, und welche Eigenschaften sie aufweisen.

Experimenteller Teil

Die Reagenzien Butyllithium (als 2,5 M Lösung in Hexan), 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP), ZnCl₂-Lösung (1,9 M in Methyltetrahydrofuran), LiBEt₃H-Lösung (1 M in THF) und 2-Brompyridin sowie THF (wasserfrei, ohne Stabilisator) wurden von Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Die anderen Lösungsmittel waren von Standardqualität und wurden vor Gebrauch mit Argon gesättigt. Aluminiumoxid 90 (nach Brockmann) wurde von VWR, Kieselgel (0,035–0,070 mm, 60 Å) von Acros bezogen. Die verwendeten Komplexe *trans*-[PdCl₂(PPh₃)₂] [17] sowie Dichlor- und Trichlorferrocen [1] wurden nach den Literaturvorschriften hergestellt.

Synthesen

2,3-Dichlor-1-(2-pyridyl)ferrocen,
[CpFe{C₅H₂Cl₂(2-C₅H₄N)}] (**2a**)

Eine Butyllithium-Lösung in Hexan (3,4 mL, 8,5 mmol) wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von TMP (1,4 mL, 8,4 mmol) in THF (25 mL) getropft und die Mischung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 15 Minuten gerührt. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Lösung von 1,2-Dichlorferrocen (**1a**) (2,02 g, im Gemisch mit Monochlorferrocen, entsprechend *ca.* 8,4 mmol **1a**) in THF (50 mL) zugegeben, drei Stunden gerührt und nach Abkühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Zinkchloridlösung (4,5 mL, 8,6 mmol) versetzt. Nach fünf Minuten wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und nach einer Stunde 2-Brompyridin (1,4 mL, 15 mmol) und eine Suspension aus *trans*-[PdCl₂(PPh₃)₂] (0,48 g, 0,68 mmol) und einer LiBEt₃H-Lösung (0,84 mL, 0,84 mmol) in THF (25 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 20 Stunden gerührt. Zugabe von 2,5 M Natronlauge (50 mL) führt zur Ausbildung eines Zweiphasengemischs. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird mit CH₂Cl₂ (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird entfernt, und der orangefarbene Rückstand wird säulenchromatographisch über Al₂O₃ aufgetrennt. 2,3-Dichlor-1-(2-pyridyl)-ferrocen (**2a**) wird mit CH₂Cl₂ eluiert und verbleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als orangefarbenes, viskoses Öl, das sich als instabil erweist. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 8,54$ („ddd“, H6), 8,01 („td“, H3), 7,66 („dt“, H4), 7,16 („ddd“, H5), 4,86 (d, H8), 4,61 (d, H9), 4,16 (s, C₅H₅). $^{13}\text{C-NMR}$ (67,9 MHz, CDCl₃): $\delta = 156,0$ (C2), 149,3 (C6), 135,9 (C4), 122,3 (C3), 121,7 (C5), 92,8 (C10), 91,4 (C11), 79,4 (C7), 74,1 (C₅H₅), 66,3 (C9), 63,8 (C8).

Aus einem Umkristallisationsversuch wurden Kristalle erhalten, die durch Röntgenstrukturanalyse als [C₅HCl₂(C₅H₄N)(PPh₃)] (**3**) identifiziert wurden. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8,17$ („d“, H6), 7,70–7,30 (m, PPh₃), 7,06 („s“, br, H4), 6,42 (s, br, H5), 5,55 (d, $J_{\text{PH}} = 6,8$ Hz, H9). $^{13}\text{C-NMR}$ (100,5 MHz, CDCl₃): $\delta = 151,6$ (C2), 144,4 (C6), 135,8 (C4), 133,1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9,6$ Hz, PPh₃-*o*-C), 131,5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2,9$ Hz, PPh₃ - *p*-C), 128,7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 90$ Hz, PPh₃-*i*-C), 128,3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12,5$ Hz, PPh₃ - *m*-C), 121,6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,7$ Hz, C7), 119,8 (s, C3), 119,7 (C5), 117,8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16,3$ Hz, C9), 112,0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 24,9$ Hz, C10), 111,5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15,3$ Hz, C11), 80,4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 129,4$ Hz, C8). $^{31}\text{P-NMR}$ (161,8 MHz, CDCl₃): $\delta = 13,8$ ppm.

2,3,4-Trichlor-1-(2-pyridyl)ferrocen,
[CpFe{C₅HCl₃(2-C₅H₄N)}] (**2b**)

Eine Butyllithium-Lösung in Hexan (0,60 mL, 1,5 mmol) wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von TMP (0,25 mL,

1,5 mmol) in THF (10 mL) getropft und die Mischung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 15 Minuten gerührt. Eine Lösung aus 1,2,3-Trichlorferrocen (**1b**) (0,43 g, 1,5 mmol) in THF (10 mL) wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft, die Mischung für 3 h gerührt und nach Abkühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit ZnCl₂-Lösung (0,21 g, 1,5 mmol) in THF (5 mL) versetzt. Nach fünf Minuten wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach einer Stunde 2-Brompyridin (0,25 mL, 2,6 mmol) und eine Suspension aus *trans*-[PdCl₂(PPh₃)₂] (0,08 g, 0,11 mmol) und einer LiBEt₃H-Lösung (0,15 mL, 0,15 mmol) in THF (5 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 20 Stunden gerührt. Zugabe von 2,5 M Natronlauge (10 mL) führt zur Ausbildung eines Zweiphasengemischs. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird entfernt, und der orange-braune Rückstand wird säulenchromatographisch über Silicagel aufgetrennt.

Die Produktfraktion wird mit dem Gemisch *iso*-Hexan-CH₂Cl₂ = 1:1 eluiert. 2,3,4-Trichlor-1-(2-pyridyl)-ferrocen (**2b**) wird nach Entfernen des Lösungsmittels als gelbbraunes Öl erhalten, ist allerdings mit 2-Brompyridin verunreinigt und instabil. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 8,54$ (br, H6), 7,93 (d, br, H3), 7,65 (t, br, H4), 7,18 (br, teilweise verdeckt von Brompyridin-Signal, H5), 5,23 (s, H8), 4,21 (s, C₅H₅). $^{13}\text{C-NMR}$ (67,9 MHz, CDCl₃): $\delta = 154,8$ (C2), 149,5 (C6), 136,0 (C4), 122,4 (C5), 122,0 (C3), 91,9 (C9), 89,7 (C10), 88,8 (C11), 76,2 (C₅H₅), 63,9 (C8); C7 vermutlich vom Lösungsmittel-Signal überdeckt.

Kristallstrukturanalysen

Kristalle von **2b** und **3** wurden auf Glasfäden geklebt und auf 173(3) K gekühlt. **2b** wurde an einem Nonius Kappa CCD, **3** an einem Oxford Xcalibur3 CCD Diffraktometer unter Verwendung eines Graphit-Monochromators und MoK α Strahlung ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) vermessen. Eine multi-scan Absorptionskorrektur unter Verwendung des Programmpakets ABSPACK wurde durchgeführt [18]. Die Strukturen wurden mittels des Programms SIR-97 [19] (implementiert im WINGX Software-Paket [20]) gelöst. Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollen Matrix wurden mit SHELXL-97 [21], ebenfalls als Bestandteil von WINGX, durchgeführt. Weitere Details sind Tabelle 1 zu entnehmen.

CCDC 890738 und 890739 enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Ergebnisse und Diskussion

In Analogie zur stufenweisen Synthese [1] von Trichlorferrocen (**1b**) aus Dichlorferrocen (**1a**) und

Verbindung	2b	3
Summenformel	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₃ FeN	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ NP
Molmasse	366,44	472,32
Kristallabmessungen [mm ³]	0,29 × 0,16 × 0,13	0,35 × 0,17 × 0,13
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pbn</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	10,73420(10)	9,7223(13)
<i>b</i> [Å]	21,9563(2)	10,5613(14)
<i>c</i> [Å]	24,3500(3)	14,6012(15)
α [°]	90	90,594(10)
β [°]	90	108,333(12)
γ [°]	90	107,202(12)
Volumen [Å ³]	5738,89(10)	1350,6(3)
Z	4 × 4	2
ber. Dichte [g cm ⁻³]	1,70	1,16
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	1,6	0,3
<i>F</i> (000) [e]	2944	488
θ -Bereich Datensammlung [°]	3,14–27,49	4,21–25,35
Indexbereich <i>hkl</i>	±13, ±28, -29 → 31	-9 → 11, -12 → 8, ±17
Gemessene Reflexe	82 533	6851
Unabhängige Reflexe/ <i>R</i> _{int}	12 483/0,0384	4883/0,0590
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Max./min. Transmission	0,7662/0,7001	1,0/0,27161
Restraints/verf. Parameter	1/722	0/289
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0,0348/0,0883	0,0655/0,1755
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0443/0,0932	0,0917/0,1990
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1,130	1,030
Flack Parameter <i>x</i>	0,277(11)	–
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0,975/–0,807	0,432/–0,405
CCDC-Nummern	890 738	890 739

Tabelle 1. Experimentelle Parameter der Kristallstrukturbestimmungen.

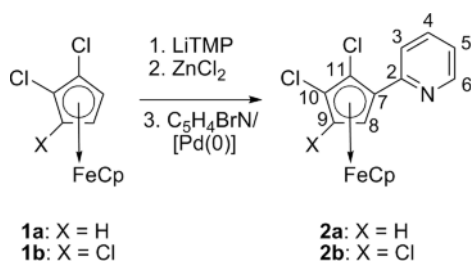
von Tetrachlorferrocen aus **1b** wurden **1a** und **1b** mittels frisch hergestelltem Lithiumtetramethylpiperidinid (LiTMP) deprotoniert. Ummetallierung mittels ZnCl₂, gefolgt von Pd(0)-katalysierter C–C-Kupplung mit 2-Brompyridin lieferte wie bei der von uns kürzlich beschriebenen Synthese von 2-Pyridylferrocen [14] die Zielverbindungen [CpFe{C₅H₂Cl₂(2-C₅H₄N)}] (**2a**) und [CpFe{C₅HCl₃(2-C₅H₄N)}] (**2b**) in Form von orangen bzw. gelb-braunen Ölen (Schema 1).

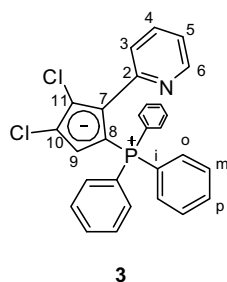
Die NMR-Spektren zeigten auch nach säulenchromatischer Auftrennung die Anwesenheit von Verun-

reinigungen, die im Falle des Syntheseansatzes für **2b** als Reste des im Überschuss eingesetzten 2-Brom-pyridins identifiziert werden konnten. Beim Versuch der Reinigung durch Umkristallisation zeigte sich, dass beide Verbindungen sich auch bei –32 °C beim Stehen in Lösung mehr oder weniger rasch zersetzen. Diese Instabilität entspricht den bereits bei den monohalogenierten Pyridylferrocenen [CpFe{C₅H₃X(2-C₅H₄N)}] gemachten Beobachtungen [14]. Trotzdem konnten aus den NMR-Spektren frisch hergestellter Lösungen vollständige Signalsätze eindeutig zugeordnet werden.

Aus den Umkristallisationslösungen beider Ansätze konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, die im Falle des dichlorierten Produkts ein völlig unerwartetes Ergebnis lieferten: es wurde ein metallfreies Phosphonium-cyclopentadienyliid **3** mit zwei Chlor- und einem Pyridylsubstituenten isoliert.

Einziger Ursprung des PPh₃ Substituenten kann der *in situ* hergestellte Pd(0)-Komplex [Pd(PPh₃)₂] sein. Nach üblicher Vorstellung sollte aus dieser

Schema 1. Synthese von **2a**, **b** und NMR-Nummerierungsschema.



3

Spezies durch oxidative Addition von C_5H_4BrN der Pd(II)-Komplex $[PdBr(C_5H_4N)(PPh_3)_2]$ gebildet werden, der mit dem ebenfalls intermediär gebildeten $[CpFe(C_5H_2Cl_2ZnCl)]$ unter Eliminierung von „ZnBrCl“ das gewünschte Pyridylferrocen **2a** sowie $[Pd(PPh_3)_2]$ liefern sollte. Während verschiedene „rein organische“ Ansätze zur Darstellung von Phosphoniumcyclopentadienyliden bekannt sind [22], ist ihre Entstehung bei Umsetzungen mit Metallocenen sehr selten (eine willkürliche Auswahl, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, ist zu finden in [23–26]). So wurde bei der Umsetzung des Ruthenium-cyclopentadienon-Komplexes $[CpRu(C_5H_4O)]_2^{2+}$ mit PPh_3 die Bildung des 1,1'-disubstituierten Ruthenocens $[Ru(C_5H_4PPh_3)(C_5H_4OH)]^+$ mit koordiniertem Cp-Ylid-Liganden beschrieben [25]. Ähnlich der von uns gemachten Beobachtung ist die kürzlich beschriebene Reaktion von 1,1'-Di(chlormercurio)ferrocen mit $[Pd(PPh_3)_4]$ und NaI zu dem 1,3-Diphosphorylid-cyclopentadienylidonium-Salz $[C_5H_3(PPh_3)_2]^+I^-$ [27].

Kristallstrukturanalyse von 3

Verbindung **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Eine Analyse durch das Programm PLATON [28] ergibt, dass die Einheitszelle rund 20% Hohlräume enthält, die prinzipiell für Lösungsmittelmoleküle zur Verfügung stehen. Es gelang aber nicht, solche Solvensmoleküle zu lokalisieren und zu verfeinern, weshalb die in PLATON angebotene Programmroutine SQUEEZE zur Simulation stark delokalierter Lösungsmittel angewendet wurde. Die Molekülstruktur von **3** ist in Abb. 1 gezeigt. Die relative Anordnung der Substituenten Cl1–Cl2-(Pyridin)-(PPh₃) legt nahe, dass das Ylid erst nach erfolgreicher C–C-Kupplung gebildet wurde. Wie man erkennt, sind Pyridinring und Cyclopentadienylring koplanar (Diederwinkel $N1-C6-C5-C1$ $0,7^\circ$). Das

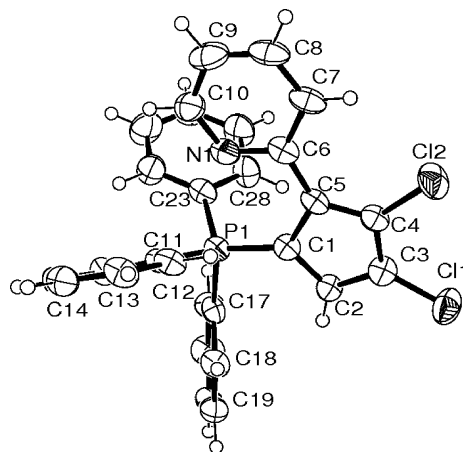


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall (Auslenkungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Pyridinstickstoffatom ist dem Phosphoratom zugewandt (Abstand $N1 \cdots P1$ $2,70 \text{ \AA}$), während ein relativ kurzer Kontakt $C7-H7 \cdots Cl2$ von $2,64 \text{ \AA}$ zur Stabilisierung der koplanaren Anordnung beiträgt. Der Phosphor-Kohlenstoff-Abstand an der Ylidgruppe ist mit $1,744(3) \text{ \AA}$ als normal zu betrachten [29–31]. Im Kristall sind schwache Wechselwirkungen zwischen den beiden Chlorsubstituenten und den H-Atomen von Phenylgruppen zu beobachten, die allerdings bei Abständen von ca. $2,88 \text{ \AA}$ als eher unbedeutend zu klassifizieren sind.

Kristallstrukturanalyse von 2b

Verbindung **2b** (Abb. 2) kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe

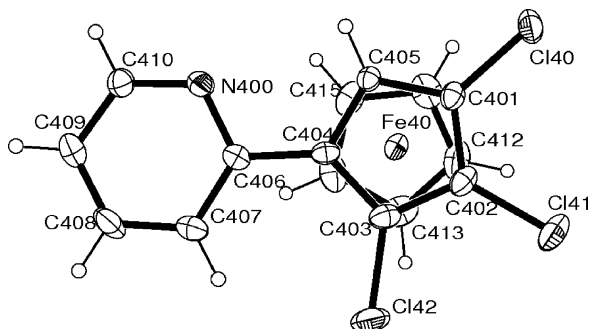


Abbildung 2. Molekülstruktur eines der vier symmetrieunabhängigen Moleküle von **2b** (Molekül „D“) im Kristall. (Auslenkungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

$Pbn2_1$ mit 4 symmetrieunabhängigen Molekülen in der Einheitszelle und wurde als racemischer Zwilling (SHELXL, BASF=0,277) verfeinert. Die Moleküle unterscheiden sich hauptsächlich im Ausmaß der Verdrehung von Pyridin- und Cyclopentadienyl-Ring einseits (von $1,9(2)^\circ$ bis $28,1(2)^\circ$) und in geringerem Maße in der Verdrehung der beiden Cyclopentadienyl-Ringe gegeneinander (von $11,6(4)^\circ$ bis $24,5(4)^\circ$). Im Vergleich zu den von uns bisher beschriebenen Ferrocenylpyridinen [14–16] fällt ferner auf, dass der unsubstituierte Cyclopentadienyl-Ring mit *ca.* 1,660(1) Å deutlich weiter vom Eisen-Atom entfernt ist als der substituierte mit *ca.* 1,628(1) Å, während in den übrigen Verbindungen beide Ringe in erster Näherung gleich weit vom Metall entfernt sind. In allen 4 Molekülen ist das einzige unsubstituierte C-Atom des Cyclopentadienyl-Rings dem Pyridin-Stickstoff benachbart (Abb. 2), was die Bedeutung der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindun-

gen zeigt (C–H...Cl und C–H...N liegen im Bereich 2,6 bis 2,7 Å).

Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von Dichlor- und Trichlorferrocen lassen sich Pyridylferrocene **2a**, **b** mit 2 und 3 Chlorsubstituenten am Cyclopentadienylring darstellen, die allerdings über geringe thermische Stabilität verfügen. Dies gilt zumindest in Gegenwart des für die Einführung des Pyridylsubstituenten benötigten Palladium-Katalysators, wie aus der völlig unerwarteten Bildung des Phosphoniumcyclopentadienids **3** beim Versuch der Reinigung durch Umkristallisation geschlossen werden kann. Hier werden zukünftige Untersuchungen zeigen müssen, auf welchem Wege die Übertragung des Phosphanliganden auf den Cyclopentadienylring abläuft, und unter welchen Bedingungen dieses verhindert werden kann.

- [1] Teil 30: S. Bernhartzeder K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **2012**, doi:10.1016/j.jorganchem.2012.06.016.
- [2] L. D. Smithson, A. K. Bhattacharya, F. L. Hedberg, *Org. Mass Spectrom.* **1970**, 4 (Suppl.), 383.
- [3] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, US 3678088 A 19720718, **1972**.
- [4] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, 95, 870.
- [5] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Therm. Anal.* **1974**, 6, 571.
- [6] L. Phillips, A. R. Lacey, M. K. Cooper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1383.
- [7] L. Phillips, S. W. Filipczuk, *J. Mol. Liquids* **1991**, 47, 261.
- [8] K. N. Brown, P. T. Gulyas, P. A. Lay, N. S. McAlpine, A. F. Masters, L. Phillips, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 835.
- [9] S. W. Filipczuk, L. Phillips, *J. Mol. Liquids* **1994**, 59, 13.
- [10] L. Phillips, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3257.
- [11] L. Phillips, G. R. Dennis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1469.
- [12] L. Phillips, G. R. Dennis, M. J. Aroney, *New J. Chem.* **2000**, 24, 27.
- [13] K. Sünkel, U. Birk, A. Blum, W. Kempinger, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 465, 167.
- [14] K. Sünkel, S. Weigand, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 370, 224.
- [15] K. Sünkel, S. Weigand, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 21, 24.
- [16] K. Sünkel, S. Weigand, *Polyhedron* **2012**, doi:10.1016/j.poly.2012.06.047.
- [17] F. E. Hahn, T. Lügger, M. Beinhoff, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 196.
- [18] CRYCALIS CCD and CRYCALIS RED, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxford (U. K.) **2006**.
- [19] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97, A New Tool for Crystal Structure Determination and Refinement; siehe: A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.
- [20] L. J. Farrugia, WINGX, A MS-Windows System of Programs for Solving, Refining and Analysing Single Crystal X-ray Diffraction Data for Small Molecules, University of Glasgow, Glasgow, Scotland (U.K.) **2005**. Siehe auch: L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**. Siehe auch: G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
- [22] Ein neuerer Übersichtsartikel über die Synthese und die Koordinationschemie von Phosphonium-cyclopenta-

- dienyliden findet sich in: J. H. Brownie, M. C. Baird, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1734.
- [23] M. Sato, I. Motoyama, K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 812.
- [24] E. Pfeiffer, M. W. Kokkes, K. Vrieze, *Trans. Met. Chem.* **1979**, 4, 389.
- [25] K. Kirchner, K. Mereiter, K. Mauthner, R. Schmid, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 217, 203.
- [26] W. Simanko, W. Tesch, V. N. Sapunov, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, J. Coddington, S. Wherland, *Organometallics* **1998**, 17, 5674.
- [27] C. Xu, Z.-Q. Wang, Z. Li, W.-Z. Wang, X.-Q. Hao, W.-J. Fu, J.-F. Gong, B.-M. Ji, M.-P. Song, *Organometallics* **2012**, 31, 798.
- [28] PLATON: A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7.
- [29] H. M. Colquhoun, A. M. Chippindale, Y. F. Chan, *Acta Crystallogr.* **2008**, C64, m390.
- [30] L. J. Higham, J. Muldoon, P. G. Kelly, D. M. Corr, H. Müller-Bunz, D. G. Gilheany, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8780.
- [31] L. J. Higham, P. G. Kelly, H. Müller-Bunz, D. G. Gilheany, *Acta Crystallogr.* **2004**, C60, o308.