

Phosphanchalkogenide und ihre Metallkomplexe. I. Strukturen einiger Diphosphanmonochalkogenide

Phosphane Chalcogenides and their Metal Complexes. I. Structures of some Diphosphane Monochalcogenides

Christina Taouss und Peter G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. P. G. Jones. E-mail: p.jones@tu-bs.de

Z. Naturforsch. **2013**, *68b*, 860–870 / DOI: 10.5560/ZNB.2013-3157

Received June 14, 2013

We report the crystal structures of six diphosphane monochalcogenides [**1**: 1,2-bis(diphenylphosphano)methane sulfide (dppmS), **2**: 1,2-bis(diphenylphosphano)ethane oxide (dppeO), **3**: 1,2-bis(diphenylphosphano)ethane sulfide (dppeS), **4**: 1,2-bis(diphenylphosphano)benzene sulfide (dppbzS), **5**: 1,2-bis(diphenylphosphano)benzene selenide (dppbzSe), **6**: 1,8-bis(diphenylphosphano)naphthalene sulfide (dppnS) as its dichloromethane sesquisolvate and monosolvate **6a/6b**]. No isotropy is observed for analogous compounds with the same phosphine but different chalcogens. The two independent molecules of **3** are superimposable to a good approximation up to and including the *ipso* carbons, but the ring orientations are different; **3** differs from **2** mainly by a rotation around the P1–C1 bond. The molecules of **4** and **5** are similar except for the disposition of the rings at P^{III}. The two molecules of **6** show the distortions typical of 1,8-disubstituted naphthalenes and are closely similar. In the packing of structures **1–3** non-classical hydrogen bonds of the form C–H···E (E = chalcogen) are observed. In a supplement two supposedly new polymorphs of dppmSe₂ are shown to be probably identical to previously known forms.

Key words: Diphosphane, Chalcogenide

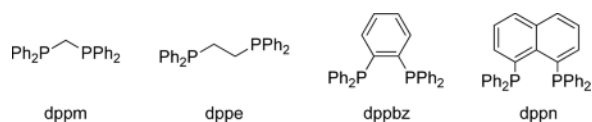
Einleitung

Bei Diphosphanmonochalkogeniden handelt es sich um hemilabile Liganden mit zwei unterschiedlichen Donoratomen. Auf der einen Seite wirkt der dreiwertige Phosphor als weicher Donor und ist damit in der Lage, an weiche Metallzentren (z. B. Ag^I, Au^I, Pt^{II}) zu koordinieren (z. B. Zitate [1, 2]). Auf der anderen Seite steht das Chalkogen als härterer Donor zur Verfügung, welcher an dieselben Metalle weniger stark koordiniert. Diese Eigenschaft wird in der homogenen Katalyse ausgenutzt, wobei das weniger fest koordinierende Chalkogenatom vom Metall abgespalten wird und dann als freie Koordinationsstelle zur Verfügung steht [3, 4].

Diphosphandichalkogenide können leicht aus der Reaktion der Diphosphane mit zwei Äquivalenten elementarem Chalkogen erhalten werden. Für die Monochalkogenide ist die Synthese nicht so einfach, da

schnell Gemische aus Diphosphan, Diphosphanmonochalkogenid und Diphosphandichalkogenid entstehen [5]. Die Gemische können im Fall der Oxide und Sulfide zwar säulenchromatographisch getrennt werden, was aber zu sehr geringen Ausbeuten (10–30%) führt. Grushin *et al.* entwickelten deshalb eine Methode zur katalytischen Monooxidation von Diphosphanen. Dadurch können mit Natronlauge, Dibromethan und katalytischen Mengen Palladiumacetat die Monooxide in guten Ausbeuten (50–90%) erhalten werden [6–8].

Für die Synthesen der Monosulfide und -selenide muss auf die konventionelle Herstellung aus Diphosphan und Schwefel bzw. Selen zurückgegriffen werden. Im Fall der Sulfide führt dies zur Bildung von Gemischen und somit zu geringen Ausbeuten. Die Selenide hingegen unterliegen einem schnellen Austausch von Selen und können nur von bestimmten Diphosphanen isoliert werden. Dazu gehören die



hier verwendeten Diphosphane 1,2-Bis(diphenylphosphano)methan (dppm), 1,2-Bis(diphenylphosphano)benzol (dppbz) und 1,2-Bis(diphenylphosphano)naphthalen (dppn). Mit dem ebenfalls verwendeten 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan (dppe) ist es dahingegen nicht möglich, das Monoselenid zu isolieren [9–11].

Von den oben genannten Diphosphanen (dppm, dppe, dppbz und dppn) sind bis auf das dppeSe alle Monooxide, -sulfide und -selenide bekannt (s. Experimentaltel). Kristallstrukturen wurden bisher aber nur von drei dieser Verbindungen bestimmt. Dabei handelt es sich um die Strukturen von dppmSe, dppnO und dppnSe [1, 12, 13].

Die hier berichtete kristallographische Analyse der Diphosphanmonochalkogenide dppmS, dppeO, dppeS, dppbzS, dppbzSe und dppnS wurde im Rahmen von Untersuchungen zur Halogenierung von Gold(I)-halogenidkomplexen mit Phosphanchalkogenid- und Diphosphanmonochalkogenidliganden durchgeführt, über die wir in zwei vorläufigen Mitteilungen berichtet haben [2, 14].

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 fasst einige Strukturparameter von **1–6** zusammen.

Molekülstruktur von dppmS (**1**)

Die Verbindung dppmS (**1**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 1) und ist somit nicht isotyp zu dppmSe [12]. Erwartungsgemäß ist das fünfwertige Phosphoratom (P1) annähernd tetraedrisch und das dreiwertige Phosphoratom (P2) pyramidal koordiniert. Die Phosphor-Schwefel-Bindungslänge liegt mit 1,9599(6) Å im normalen Bereich für eine P–S-Doppelbindung; eine Suche in der Cambridge Datenbank [15] ergab 372 Reste der Form $\text{Ph}_2\text{P}(=\text{S})\text{C}$, mit mittlerem P=S-Abstand 1,954 Å. Sie ist allerdings etwas länger als bei den zwei Polymorphen des Disulfids dppmS₂, wo sie 1,948(1), 1,941(1) Å [16] bzw. 1,9506(9) Å [17] beträgt. Die Winkel an P1 gehorchen

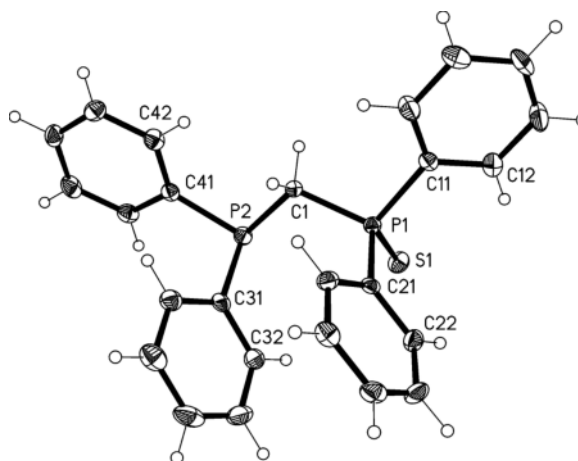


Abbildung 1. Das Molekül von **1** im Kristall. Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–S1 1,9599(6), P1–C1–P2 112,06(8), S1–P1...P2–X –12,3 (X ist die berechnete Position des freien Elektronenpaares an P2).

der üblichen Regel, dass die formale Doppelbindung zum Chalkogen E mehr Platz benötigt und so die größten Winkel aufspannt. Tatsächlich liegen konsistent bei allen Verbindungen **1–5** die C–P=E-Winkel im Bereich 110–116°.

Der P–C–P-Winkel ist im dppmS mit 112,06(8)° etwas größer als im dppm (106,4) [18] und etwas kleiner als im dppmS₂ (118,4(2)° [16], 120,8(2)° [17]). Damit einhergehend nimmt auch der Abstand zwischen den beiden Phosphoratomen vom dppm (2,970 Å) über das dppmS (3,0484(7) Å) zum dppmS₂ (3,144, 3,174 Å) zu. Dies ist ein üblicher Trend, der auch bei den P–C–P-Winkeln der analogen Selenverbindungen zu beobachten ist; 110,6(2)° beim Monoselenid [12], 117,9(6) bis 121,2(3)° bei vier Bestimmungen des Diselenids [17, 19–21]. Der Torsionswinkel S–P1...P2–X, bei dem X für die Richtung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom steht, beträgt –12,3°; X wurde durch Umkehr des Vektors vom Phosphoratom P2 zum Schwerpunkt seiner α -Substituenten berechnet. Die Konformation unterscheidet sich damit deutlich sowohl von der im dppmSe (59,6°) als auch von der im dppm (75,1°). Bei den zwei Polymorphen des Disulfids dppmS₂ beträgt der S–P...P–S-Torsionswinkel 95,64(5) bzw. 148,83(4)° [16, 17]. Für eine weitere Diskussion der insgesamt sechs veröffentlichten Strukturen dppmS₂ / dppmSe₂ s. Anhang.

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände [Å] und absolute Torsionswinkel [°] für **1**, **2**, **3**, **4**, **5** und **6** mit Standardabweichungen in Klammern.

	1	2	3 Molekül 1	3 Molekül 2, Hauptkomponente	4	5	6a/b
P1–E	1,9599(6)	1,4821(10)	1,9496(5)	1,9494(5)	1,9483(6)	2,1145(4)	1,9587(6) / 1,9570(6)
P1...P2	3,0484(7)	4,4234(5)	4,4591(5)	4,3757(7)	3,2913(5)	3,3119(5)	3,2759(6) / 3,2908(6)
P2...E	3,4638(7)	4,9622(12)	5,2344(5)	5,1738(7)	3,5623(6)	3,8078(4)	3,3567(6) / 3,3388(6)
E–P1...P2–X ^a	12,3	172,6	80,5	95,3	81,4	57,0	74,0 / 74,8

^a X steht für die Richtung des freien Elektronenpaares am dreiwertigen Phosphoratom und wurde berechnet durch Umkehr des Vektors vom Phosphoratom (P2) zum Schwerpunkt seiner α -Substituenten.

Molekülstrukturen von dppeE (E = O (**2**), S (**3**))

Tabelle 2 fasst einige Strukturparameter von dppe-Chalkogeniden zusammen.

Das Monoxid dppeO (**2**) kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe Pn mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 2). Einige kristallographische Kontrollprogramme weisen auf die mögliche höhersymmetrische Raumgruppe $P2_1/n$ hin; in dieser Raumgruppe müsste aber das Sauerstoffatom über beide Phosphoratom ungeordnet sein. Die Koordinationsgeometrie am Phosphor ist tetraedrisch (P1) bzw. pyramidal (P2). Die beiden Phosphoratom liegen ungefähr in einer Ebene mit den verbrückenden Kohlenstoffatomen (Torsionswinkel P1–C1–C2–P2 175,55(8)°). Das Sauerstoffatom an P1 und das freie Elektronenpaar an P2 zeigen in entgegengesetzte Richtungen (Torsionswinkel O–P1...P2–X 172,6°). Der Phosphor-Sauerstoff-Abstand beträgt 1,4821(10) Å, vgl. die P–O-Abstände in der ungeordneten Struktur von dppeO₂ (1,50 und 1,46 Å) [22]. Der Datenbankmittelwert [15] für 1467 Ph₂P(=O)C-Reste beträgt 1,487 Å.

DppeS (**3**) kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P1$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 3). Das zweite Molekül weist eine Unordnung auf; für den dreiwertigen Phosphor (P4), die daran gebundenen Phenylringe (R7 und R8) und die verbrückende CH₂-Gruppe (C4) wurde

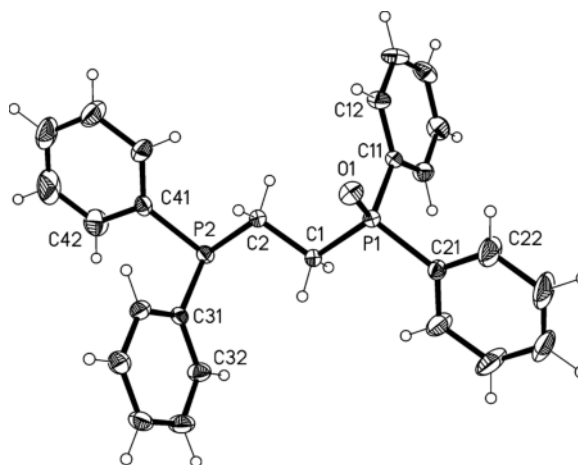


Abbildung 2. Das Molekül von **2** im Kristall. Ellipsoide 50%; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–O1 1,4821(10), C2–C1–P1 109,85(9), C1–C2–P2 110,35(9), P1–C1–C2–P2 175,55(8), O1–P1...P2–X 172,6.

jeweils eine zweite Position verfeinert, wobei die erste Lage zu 73% vertreten ist. Die Torsionswinkel S–P...P–X betragen 80,5° im ersten Molekül, 95,3° in der Hauptkomponente des zweiten Moleküls und 69,3° in der Nebenkomponente. Diese Werte weichen stark von dem Torsionswinkel im dppeO ab, der 172,6° beträgt. Die Phosphoratom sind alle tetraedrisch bzw. pyramidal koordiniert und liegen beim ersten Molekül und bei der Hauptkomponente des zweiten Moleküls in etwa

Tabelle 2. Ausgewählte absolute Torsionswinkel [°] in dppe-Chalkogeniden.

	dppe [30]	dppeO	dppeS ^a	dppeO ₂ [22]	dppeS ₂ [31]	dppeSe ₂ [32, 33] ^b
P–C–C–P	180,0 ^c	175,55(8)	176,45(7) / 166,02(10)	179,5	155,6	180,0° / 154,6
X–P...P–X ^d	180,0 ^c	172,6	80,5 / 95,3	178,2	64,7	180,0° / 64,1

^a Moleküle 1 / 2; ^b triklin / monoklin; ^c symmetriebedingt (Inversion); ^d X steht für das Chalkogen oder die Richtung des freien Elektronenpaares.

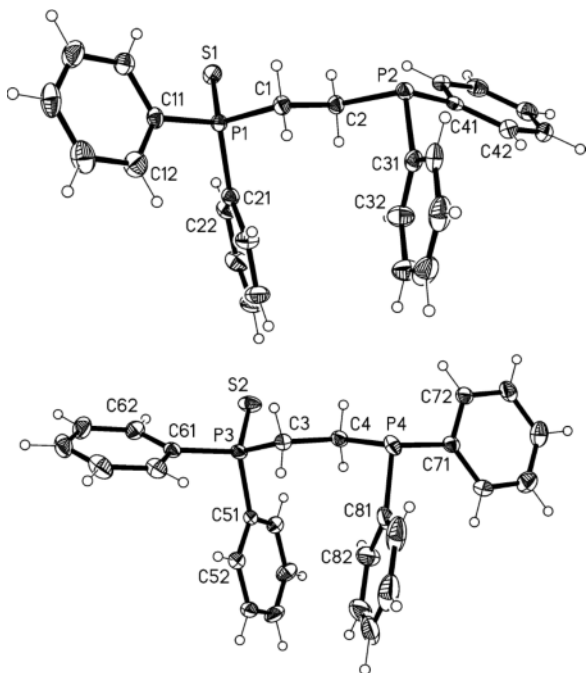


Abbildung 3. Molekülstruktur von **3**. Die Anordnung der Moleküle zueinander entspricht nicht der Anordnung im Kristall; Ellipsoide 50%; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Molekül 1: P1–S1 1,9496(5), C2–C1–P1 110,72(9), C1–C2–P2 111,76(9), P1–C1–C2–P2 –176,45(7), S1–P1…P2–X 80,5. Molekül 2: P3–S2 1,9494(5), C4–C3–P3 106,35(13), C3–C4–P4 108,72(15), P3–C3–C4–P4 –166,02(10), S2–P3…P4–X 95,3. Die kleinere Unordnungskomponente von Molekül 2 wird nicht gezeigt.

in einer Ebene mit den CH₂-Kohlenstoffatomen (Torsionswinkel –176,5(1)° bzw. –166,0(1)°). Bei der Nebenkomponente des zweiten Moleküls beträgt der Torsionswinkel P3–C3–C4'–P4' nur –66,8(4)°, und die Atome liegen somit nicht in einer Ebene. Die Phosphor-Schwefel-Bindung hat in beiden Molekülen eine normale Länge (1,9496(5), 1,9494(5) Å).

Ein Vergleich der Torsionswinkel in den Chalkogeniden des dppe zeigt, dass bei den Oxiden Werte von etwa 180° für P–C–C–P und X–P…P–X (X = Chalkogen oder freies Elektronenpaar) vorliegen, wie auch im dppe selbst. Bei den Sulfiden ist der S–P…P–X-Winkel deutlich kleiner; beim Disulfid und Diselenid sind je zwei Polymorphe mit unterschiedlichen Torsionswinkeln bekannt (vgl. Tabelle 2). Insgesamt bilden die dppe-Derivate zwei Gruppen mit X–P…P–X-Torsionswinkeln etwa 60° oder etwa 180°;

dabei ist **3** eine Ausnahme. Die unterschiedlichen Konformationen der Verbindungen lassen sich offensichtlich durch die freie Drehbarkeit um die C–C- und (insbesondere) P–C-Einfachbindungen erklären; in Abb. 3 ist bei **3** zu erkennen, dass die Ringorientierungen am fünfwertigen Phosphoratom des ersten Moleküls in etwa gleich den Orientierungen am dreiwertigen Phosphoratom des zweiten Moleküls sind, und umgekehrt. Reduziert man aber alle Ringe auf die *ipso*-Kohlenstoffe, so passen die beiden Moleküle gut aufeinander, mit einer r. m. s.-Abweichung von 0,16 Å. Vergleicht man **3** mit **2** (ebenfalls auf die *ipso*-Kohlenstoffe reduziert), so nehmen C11 und O1 bei **2** die Plätze von S1 und C21 bei **3** ein (und umgekehrt); alle anderen Atome passen gut, so dass der Hauptunterschied zwischen **2** und **3** einer Drehung um die P1–C1-Bindung entspricht.

Molekülstrukturen von dppbzE (E = S (**4**), Se (**5**))

Tabelle 3 fasst einige Strukturparameter von dppbz-Chalkogeniden zusammen.

Das Sulfid dppbzS (**4**) kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 4). Die beiden Phosphoratomene haben die übliche Geometrie (P1 tetraedrisch, P2 pyramidal) und liegen in der Ebene des Benzolringes (Torsionswinkel P1–C11–C12–P2 –0,8(2)°). Der Torsionswinkel C12–C11–P1–S1 beträgt 63,5(1)°, während S1–P1…P2–

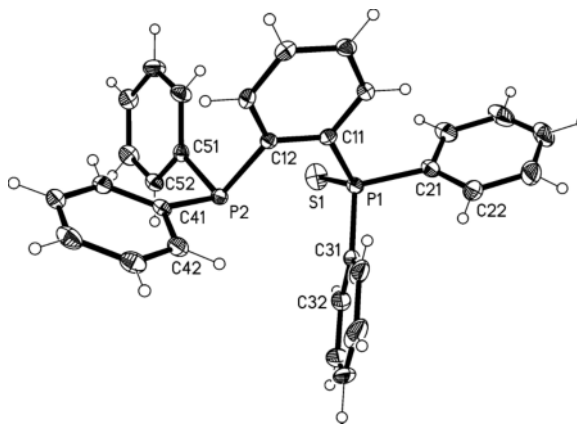


Abbildung 4. Molekülstruktur von **4**. Ellipsoide 50%; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–S1 1,9483(6), C12–C11–P1 121,39(10), C11–C12–P2 120,32(10), P1–C11–C12–P2 –0,80(16), C12–C11–P1–S1 63,5(1), S1–P1…P2–X 81,4.

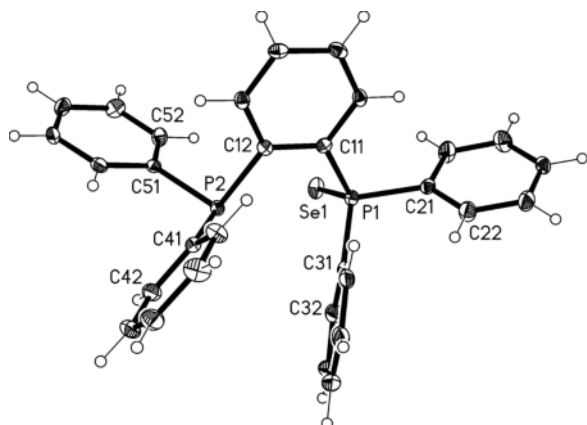


Abbildung 5a. Molekülstruktur von **5**; das Molekül ist gegenüber den deponierten Koordinaten invertiert. Ellipsoide 50%; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–Se1 2,1146(4), C12–C11–P1 121,05(11), C11–C12–P2 121,16(11), P1–C11–C12–P2 –4,1(2), C12–C11–P1–Se1 –68,6(1), Se1–P1...P2–X 57,0.

X, mit X als Richtung des freien Elektronenpaars, 81,4° beträgt. Die Phosphor-Schwefel-Bindung hat eine übliche Länge von 1,9483(6) Å.

Das Selenid dppbzSe (**5**) ist nicht mit dem Schwefelanalogon **4** isotyp, sondern kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 5a). Die Phosphoratome sind auch hier tetraedrisch (P1) und pyramidal (P2) koordiniert und liegen ungefähr in der Ebene des Benzolringes (Torsionswinkel P1–C11–C12–P2 –4,1(2)°). Der Torsionswinkel C12–C11–P1–Se1 beträgt –68,6(1)°. Das freie Elektronenpaar an P2 und das Selenatom liegen mit einem Torsionswinkel Se1–P1...P2–X von 57,0° dichter zusammen, als es beim Schwefel im dppbzS (s. o.) der Fall ist. Die Phosphor-Selen-Bindungslänge liegt mit 2,1146(4) Å im üblichen Bereich; der mittlere Datenbank-Wert [15] beträgt 2,109 Å für 171 Systeme $\text{Ph}_2\text{P}(=\text{Se})\text{C}$.

Eine Least-Squares-Anpassung von **4** und **5** (letzteres invertiert) zeigt, dass die Phosphoratome und die ersten drei Ringe (zentraler Aromat sowie Ringe am

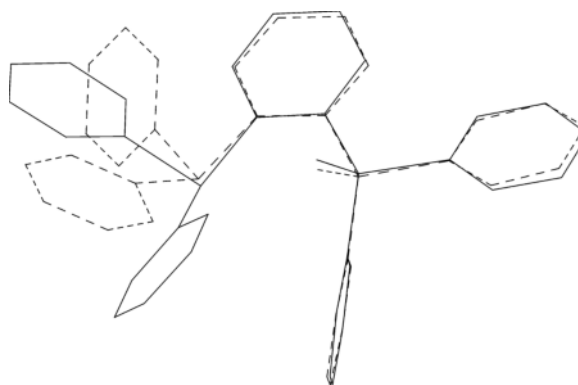


Abbildung 5b. Least-Squares-Anpassung der Moleküle von **5** (durchgezogene Bindungen) und **4** (gestrichelte Bindungen); Orientierung von **5** wie bei Abb. 5a. Nur die Phosphoratome und die drei Ringe rechts wurden bei der Anpassung verwendet.

fünfwertigen Phosphor) gut übereinstimmen (r. m. s.-Abweichung 0,12 Å), während die Ringe am dreiwertigen Phosphor ganz unterschiedliche Orientierungen aufweisen (Abb. 5b; für einzelne Torsionswinkel s. deponierte CIF-Dateien).

Ein Vergleich der Strukturen von dppbz und seinen Chalkogeniden (Tabelle 3) zeigt, dass die Hauptstrukturmerkmale in etwa konstant bleiben, wobei für die Ringe immer noch viel Konformationsfreiheit bleibt (vgl. Abb. 5b).

Molekülstrukturen von $\text{dppnS} \cdot n \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($n = 1, 5$, **6a**; $n = 1$, **6b**)

Tabelle 4 fasst einige Strukturparameter von dppn-Chalkogeniden zusammen.

Von der Verbindung dppnS bekamen wir zunächst Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die sich als Dichlormethanesesquisolvat erwiesen. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Molekül dppnS (Abb. 6a) und 1,5 Moleküle Dichlormethan. Das halbe Molekül Dichlormethan ist ungeordnet über ein Inversionszentrum.

	dppbz [34]	dppbzS	dppbzSe	dppbzO ₂ [35]
P...P	3,166(1)	3,2913(5)	3,3119(5)	3,40
P2...E	–	3,5623(6)	3,8078(4)	–
P–C–C–P	1,8(3)	0,80(16)	4,14(17)	2,0
C(P)–C(P)–P–E	–	63,50(12)	68,64(12)	45,0 / 36,6
X–P...P–X ^a	67,6	81,4	57,0	82,4

^a X steht für das Chalkogen oder die Richtung des freien Elektronenpaars.

Tabelle 3. Ausgewählte Abstände [Å] und absolute Torsionswinkel [°] in dppbz-Chalkogeniden.

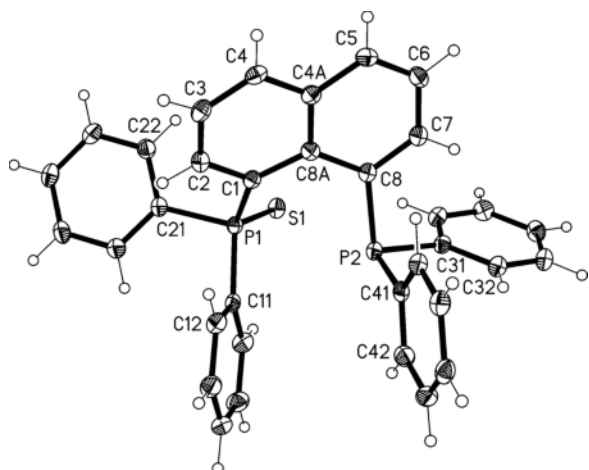


Abbildung 6a. Asymmetrische Einheit von **6a** ohne Lösungsmittelmoleküle; Ellipsoide 50%; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–S1 1,9586(6), C8A–C1–P1 125,45(12), C8A–C8–P2 119,69(12), C1–C8A–C8 125,99(15), P1–C1...C8–P2 –39,14(8), S1–P1–C1–C2 139,22(11), S1–P1...P2–X –74,0.

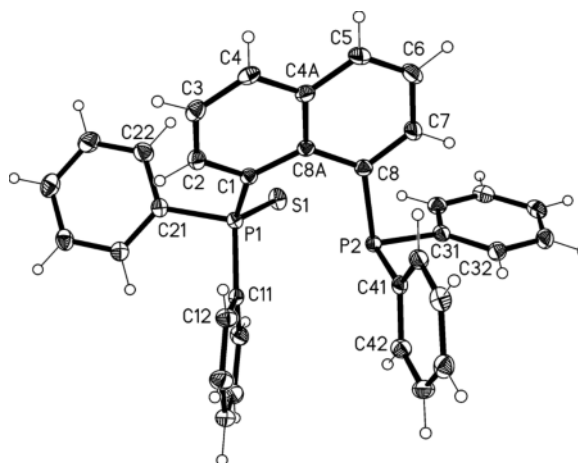


Abbildung 6b. Asymmetrische Einheit von **6b** ohne Lösungsmittelmolekül; Ellipsoide 50%; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–S1 1,9570(6), C8A–C1–P1 125,27(11), C8A–C8–P2 120,85(12), C1–C8A–C8 126,21(14), P1–C1...C8–P2 –37,72(8), S1–P1–C1–C2 137,33(10), S1–P1...P2–X –74,8.

Es ist bekannt, dass 1,8-substituierte Naphthalene wegen des sterischen Drucks der Substituenten z. T. erheblichen Verzerrungen unterliegen; am häufigsten wird eine Tordierung der beiden Ringe und der Substituenten beobachtet (Tabelle 4), mit der auch eine Aufweitung der Winkel Substituent–C1 (oder C8)–C8A und/oder C1–C8A–C8 einhergehen kann. Diese Effekte haben wir detailliert bei der Struktur von dppnSe [1] und bei Dichalkogensystemen [23], wo sie noch größer werden können, diskutiert. Die Phosphoratome von **6** sind in der Tat signifikant aus der Ebene des Naphthalengerüsts ausgelenkt; der Torsionswinkel P1–C1...C8–P2 beträgt 39,14(8)° und ist damit sogar größer als der entsprechende Winkel im dppnSe, der nur 28,87(15)° misst. Die Winkel P1–C1–C8A und C1–C8A–C8 sind mit 125,51(12) bzw. 125,99(15)° erheblich aufgeweitet. Die Winkel S1=P1–C sind im Gegensatz zu den Werten der Moleküle **1–5** nicht alle größer als der ideale Tetraederwinkel; wohl aufgrund des sterischen

Drucks wird S1=P1–C21 auf 106,63(5)° verengt, während S1=P1–C11 und S1=P1–C1 mit 115,74(6) und 117,37(5)° extrem breit sind und letzteres sich sogar dem sp^2 -Wert nähert. Der Torsionswinkel S–P1...P2–X ist mit 74,0° etwas kleiner als im dppnSe (Se–P1...P2–X 81,3°). Die Phosphor-Schwefel-Bindung P1–S1 hat mit 1,9586(6) Å eine normale Länge.

Bei Versuchen, lösungsmittelfreie Kristalle von **6** zu bekommen, haben wir viele Lösungsmittel und Gemische probiert. Diese Versuche lieferten jedoch lediglich ein weiteres Dichlormethansolvat, das Monosolvat **6b** (Abb. 6b). Die Moleküle von **6** in **6a** und **6b** sind sehr ähnlich, bis auf eine leichte Drehung des Rings C11–16; eine Least-Squares-Anpassung aller anderen Atome (Abb. 6c) ergab eine r. m. s.-Abweichung von 0,09 Å. Auch die sterischen Verzerrungen sind in beiden Molekülen ähnlich (Tabelle 4).

Keine der Strukturen dppnO [13], dppnS, dppnSe [1] ist isotyp zu einer anderen.

Tabelle 4. Ausgewählte Abstände [Å] und absolute Torsionswinkel [°] in dppn-Chalkogeniden.

	dppn [36, 37]	dppnO [13]	dppnS ^a	dppnSe [1]	dppnO ₂ [23]	dppnS ₂ [23]
P...P	3,052	3,19	3,2759(6) / 3,2908(6)	3,248(1)	3,379(1)	3,746(1)
P–C1...C8–P	17,5	31,25	39,14(8) / 37,72(8)	28,87(15)	39,8(1)	53,4(1)
C8A–C–P–E ^b	–	32,8	31,27(14) / 31,28(14)	42,7	16,5 / 10,4	3,9 (×2)
X–P...P–X ^c	57,6	85,7	74,0 / 74,8	81,3	122,8	129,8

^a Sesquisolvat/Monosolvat; ^b vom zentralen Kohlenstoff C8A aus; ^c X steht für das Chalkogen oder die Richtung des freien Elektronenpaares.

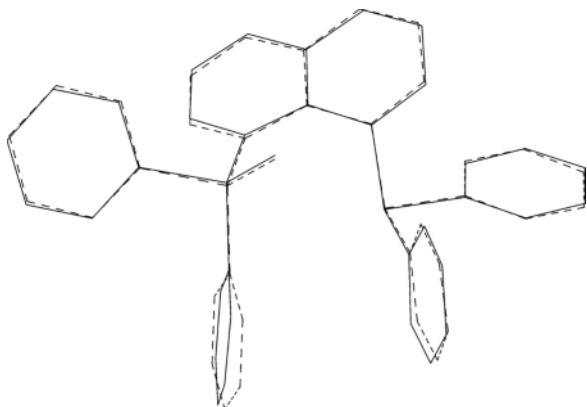


Abbildung 6c. Least-Squares-Anpassung der Moleküle von **6b** (durchgezogene Bindungen) und **6a** (gestrichelte Bindungen); Orientierung von **6b** wie bei Abb. 6b. Alle Atome bis auf den Ring C11–16 (unten links) wurden bei der Anpassung verwendet.

„Schwache“ Wasserstoffbrücken

Die Methylengruppe von Bis(diphenylphosphano)methan und ähnlichen Liganden ist in der Lage, als Donor für Wasserstoffbrücken zu fungieren. Dabei können die H \cdots O-Abstände aufgrund der starken Acidität bis zu 2,20 Å kurz werden [24]. Die hier diskutierten Strukturen wurden daher alle auf Wasserstoffbrücken untersucht; in den Strukturen von **1–3** sind Wasserstoffbrücken mit einem ähnlichen Muster vorhanden. In den anderen Strukturen wurden keine derartigen kurzen Abstände beobachtet.

In der Packung des dppmS (**1**) gibt es trotz der nur mäßigen Elektronegativität des Schwefels drei C–H \cdots S-Wasserstoffbrücken. Es handelt sich um ein dreifach gegabeltes System, bei dem alle Komponenten akzeptabel kurz und linear sind. Alle drei Brücken werden zum Schwefelatom desselben benachbarten Moleküls in *a*-Richtung gebildet und führen zu Molekülketten parallel zur *a*-Achse (Abb. 7). Die kürzeste Brücke geht von einem H-Atom der sauren Methylenbrücke aus und ist 2,75 Å lang. Dazu kommen noch zwei etwas längere Wasserstoffbrücken von Phenylwasserstoffatomen.

In der Packung von dppeO (**2**) gibt es ebenfalls ein dreifach gegabeltes System, jetzt aus Wasserstoffbrücken des Typs C–H \cdots O. Zwei der Brücken werden über Translation zu einem Nachbarmolekül in *b*-Richtung gebildet, die dritte kommt über die *n*-Gleitspiegelebene zustande. Die kürzeste Brücke, mit einem H \cdots O-Abstand von 2,33 Å, geht auch hier von

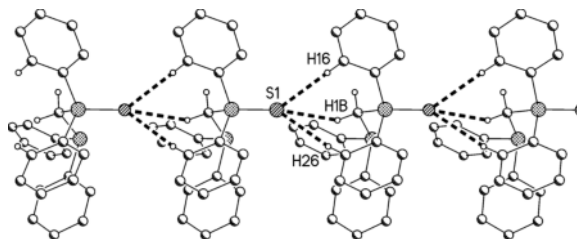


Abbildung 7. Wasserstoffverbrückte Kette in **1**. Wasserstoffbrücken gestrichelt; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: H1B \cdots S1 2,75, C1 \cdots S1 3,650(2), C1–H1B \cdots S1 151,7; H16 \cdots S1 2,75; C16 \cdots S1 3,673(2), C16–H16 \cdots S1 165,5; H26 \cdots S1 2,87; C26 \cdots S1 3,788(2), C26–H26 \cdots S1 164,3.

einem Wasserstoffatom der Brücke aus. Zusammen mit den anderen beiden Wasserstoffbrücken, die von Phenyl-H-Atomen ausgehen, führt das zur Bildung von Schichten, die parallel zur Ebene (10 $\bar{1}$) verlaufen (Abb. 8).

Auch bei dppeS (**3**) gibt es (bei zwei unabhängigen Molekülen) drei C–H \cdots S-Wasserstoffbrücken. Beide Moleküle bilden über je einen H $_{\text{para}}$ \cdots S-Kontakt Ketten in *a*-Richtung, eine Querverbindung über H $_{\text{Brücke}}$ \cdots S verbindet die Ketten zu Bändern (Abb. 9).

Die Packung von dppbzS (**4**) beruht lediglich auf längeren van-der-Waals-Kontakten; es gibt keine

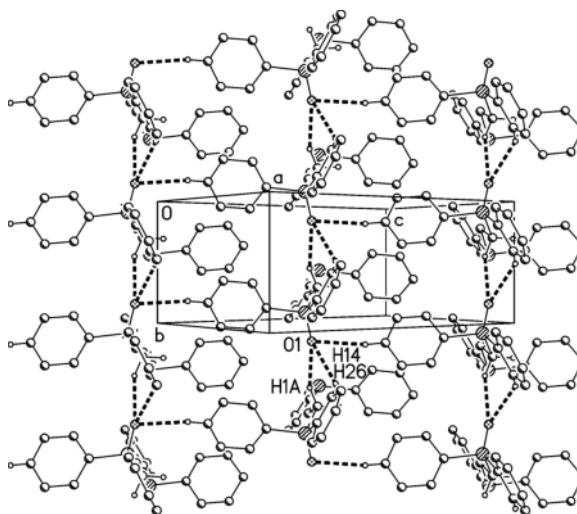


Abbildung 8. Schicht in **2** mit Blickrichtung auf (10 $\bar{1}$); Wasserstoffbrücken gestrichelt; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: H1A \cdots O1 2,33, C1 \cdots O1 3,245(2), C1–H1A \cdots O1 153,3; H14 \cdots O1 2,43, C14 \cdots O1 3,371(2), C14–H14 \cdots O1 169,6; H26 \cdots O1 2,50, C26 \cdots O1 3,321(2), C26–H26 \cdots O1 144,5.

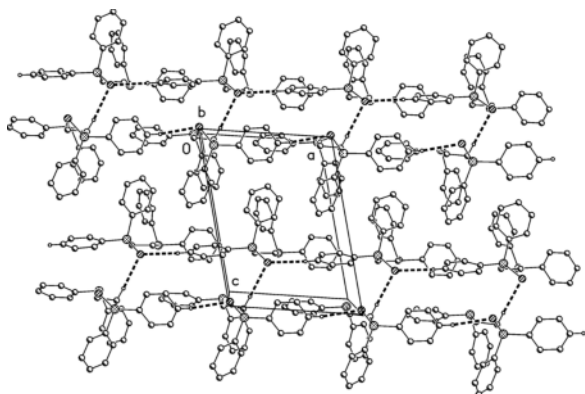


Abbildung 9. Schicht in **3** mit Blickrichtung senkrecht auf (010); Wasserstoffbrücken gestrichelt. Die waagerechten Molekülzeilen bestehen (von oben nach unten) aus Molekülen 2, 1, 2, 1. Daraus lassen sich folgende Wasserstoffbrücken erkennen (mit ausgewählten Abstände [Å] und Winkeln [°]): H14...S1 2,82, C14...S1 3,768(2), C14-H14...S1 173,1; H64...S2 2,75, C64...S2 3,638(2), C64-H64...S2 155,8; H1A...S2 2,84, C64...S2 3,795(2), C64-H64...S2 162,5.

H...S-Kontakte $< 3,2$ Å, keine H... π -Kontakte $< 3,0$ Å und nur einen π ... π -Kontakt $< 3,9$ Å, der aber wegen eines großen Offsets der Ringe als wenig bedeutsam einzustufen ist. Ähnliches gilt für die Packung von dppbzSe (**5**), wobei allerdings ein C-H... π -Kontakt beobachtet wird: C23-H23...Cent(C51-56) mit H...Cent 2,81 Å, Winkel 145° , Operator $x, 0,5 - y, -0,5 + z$. Bei **6a** gibt es zwei C-H... π -Kontakte: C13-H13...Cent(C1-4,4A,8A) mit H...Cent 2,74 Å, Winkel 145° , Operator $1 - x, -y, 1 - z$, sowie C35-H35...Cent(C21-26) mit H...Cent 2,82 Å, Winkel 144° , Operator $2 - x, 1 - y, 2 - z$, wobei über den zweiten Operator auch ein S...S-Kontakt von 3,63 Å gebildet wird. Bei **6b** gibt es ebenfalls zwei C-H... π -Kontakte: C13-H13...Cent(C1-4,4A,8A) mit H...Cent 2,67 Å, Winkel 148° , Operator $1 - x, 1 - y, 1 - z$, sowie C3-H3...Cent(C31-36) mit H...Cent 2,87 Å, Winkel 139° , Operator $x, 1,5 - y, 0,5 + z$. Auf detaillierte Packungsbilder wird wegen der Unübersichtlichkeit verzichtet.

Anhang: Strukturen der Verbindungen $dppmX_2$ ($X = S, Se$)

Die Cambridge Datenbank [15] enthält zwei veröffentlichte Strukturen $dppmS_2$; die erste [16, Refcode ZUHKAO] in Raumgruppe $P2_1/n$ mit ungefähren

Gitterkonstanten $a = 9,53, b = 10,73, c = 22,53$ Å, $\beta = 99,6^\circ, Z = 4$, und die zweite [17, ZUHKAO02] in Raumgruppe $C2/c$ mit ungefähren Gitterkonstanten $a = 21,87, b = 10,23, c = 10,08$ Å, $\beta = 107,2^\circ, Z = 4$. Diese zwei Strukturtypen sind auch stellvertretend für die vier veröffentlichten Strukturen $dppmSe_2$. DPPSEM10 [19] kristallisiert in Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a \approx 9,67, b \approx 10,88, c \approx 23,07$ Å, $\beta \approx 105,1^\circ, Z = 4$; durch die Matrix $(1\ 0\ 0 / 0\ 0\ \bar{1} / \bar{1}\ 0\ \bar{1})$ bekommt man die alternative Orientierung in $P2_1/n$ mit $a \approx 9,67, b \approx 10,88, c \approx 22,56$ Å, $\beta \approx 99,3^\circ$. Ein neuer Strukturbericht [21, DPPSEM11] in $P2_1/n$ mit $a \approx 9,51, b \approx 10,79, c \approx 22,63$ Å, $\beta \approx 100,3^\circ$, zu dem wir leider keinen direkten Zugang haben, ist höchstwahrscheinlich die gleiche Struktur; wenn man von DPPSEM11 die Strukturfaktoren berechnet, die Zelle auf $P2_1/c$ transformiert und die Atomkoordinaten von DPPSEM10 verfeinert, so liegt der simulierte R -Wert unter 1%. DPPSEM01 [20] kristallisiert in Raumgruppe $C2/c$ mit $a \approx 21,90, b \approx 10,45, c \approx 10,12$ Å, $\beta \approx 107,3^\circ, Z = 4$. DPPSEM12 [17] soll ein neues Polymorph darstellen; es kristallisiert in $I2/a$, einer alternativen Aufstellung von $C2/c$, mit $a \approx 10,13, b \approx 10,46, c \approx 21,22$ Å, $\beta \approx 99,7^\circ, Z = 4$. Durch die Matrix $(\bar{1}\ 0\ \bar{1} / 0\ 1\ 0 / 1\ 0\ 0)$ bekommt man die alternative Orientierung in $C2/c$ mit $a \approx 21,92, b \approx 10,46, c \approx 10,13$ Å, $\beta \approx 107,4^\circ$. Auch hier ist das vermeintlich neue Polymorph wahrscheinlich kein neues; die gleiche Vorgehensweise wie oben liefert einen simulierten R -Wert $< 1\%$. Der primitive Strukturtyp hat konsistent niedrigere P-C-P-Winkel als der zentrierte (etwa 118 gegenüber etwa 120°); seine E-P...P-E-Torsionswinkel sind etwa 95° , während der zentrierte Typ etwa 149° hat. Die einzige Ausnahme ist der Se-P...P-Se-Torsionswinkel von DPPSEM11, der mit 99° etwas zu hoch ausfällt. Ohne Zugang zu den ursprünglichen Daten kann nicht entschieden werden, ob dieser Wert auf einem Fehler beruht, oder ob die zwei Strukturen doch signifikant unterschiedlich sind.

Experimenteller Teil

Die Sulfide und Selenide wurden durch Umsetzung des jeweiligen Diphosphans mit elementarem Schwefel bzw. Selen in Toluol erhalten. Die im Fall von Schwefel erhaltenen Produktgemische aus Mono- und Disulfiden wurden säulenchromatographisch getrennt. Die Monooxide wurden selektiv nach Grushin [7] mit Natronlauge und katalytischen Mengen Palladiumacetat erhalten.

Tabelle 5. Kristallstrukturdaten für 1–6.

	1	2	3	4	5	6 × 1,5CH ₂ Cl ₂ (6a)	6 × CH ₂ Cl ₂ (6b)
Summenformel	C ₂₅ H ₂₂ P ₂ S	C ₂₆ H ₂₄ OP ₂	C ₂₆ H ₂₄ P ₂ S	C ₃₀ H ₂₄ P ₂ S	C ₃₀ H ₂₄ P ₂ Se	C _{35,5} H ₂₉ Cl ₃ P ₂ S	C ₃₅ H ₂₈ Cl ₂ P ₂ S
<i>M_r</i>	416,43	414,39	430,45	478,49	525,39	655,94	613,47
Kristallgröße [mm ³]	0,2 × 0,15 × 0,15	0,4 × 0,2 × 0,1	0,7 × 0,3 × 0,1	0,3 × 0,25 × 0,2	0,23 × 0,15 × 0,1	0,13 × 0,07 × 0,04	0,35 × 0,20 × 0,15
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	1,54184	0,71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	orthorhombisch	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>Pn</i>	<i>P1</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P1</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	6,4774(4)	12,7358(4)	9,2085(3)	9,4993(2)	16,8636(4)	10,8912(3)	13,9340(7)
<i>b</i> [Å]	15,0462(11)	5,66167(14)	10,0684(3)	14,5483(3)	7,0194(2)	12,1345(3)	12,2775(5)
<i>c</i> [Å]	21,709(4)	16,1185(6)	12,4166(4)	17,7168(3)	21,0485(4)	13,4323(4)	18,8171(9)
α [°]	90	90	88,153(4)	90	90	103,679(2)	90
β [°]	92,011(8)	110,808(4)	76,343(4)	90	94,349(2)	110,271(3)	111,593(6)
γ [°]	90	90	86,496(4)	90	90	99,426(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	2114,5(5)	1086,43(6)	1116,37(6)	2448,44(8)	2484,39(10)	1558,12(8)	2993,2(2)
<i>Z</i>	4	2	2	4	4	2	4
<i>D</i> _{ber} [g cm ⁻³]	1,31	1,27	1,28	1,30	1,41	1,40	1,36
μ (MoK _α) [mm ⁻¹]	0,3	0,2	0,3	0,3	1,7	4,5	0,4
Durchlässigkeiten	1,0–0,99	1,0–0,99	1,0–0,82	1,0–0,98	1,0–0,89	1,0–0,68	1,0–0,98
<i>F</i> (000) [e]	872	436	452	1000	1072	678	1272
2θ _{max} [°]	52,7	61	55,7	58,3	55,8	148	58,3
Gemessene Reflexe	47358	46834	53144	85707	80856	31917	75524
Unabh. Reflexe	4311	6370	10675	6567	5902	6166	8049
<i>R</i> _{int}	0,056	0,030	0,025	0,056	0,054	0,041	0,055
Verfeinerte Parameter / Restraints	253 / 0	262 / 2	537 / 0	298 / 0	292 / 0	383 / 7	384 / 25
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>F</i> > 4 σ(<i>F</i>)] ^a	0,031	0,033	0,025	0,030	0,024	0,032	0,039
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^b (alle Reflexe)	0,069	0,087	0,067	0,074	0,051	0,081	0,095
χ(Flack)	–	0,06(6)	0,00(3)	0,00(5)	–	–	–
GoF (<i>F</i> ²) ^c	0,91	1,03	1,06	1,02	0,88	1,03	1,03
Δρ _{hm} (max / min) [e Å ⁻³]	0,43 / –0,23	0,55 / –0,19	0,27 / –0,37	0,38 / –0,35	0,41 / –0,36	0,47 / –0,43	0,63 / –0,44

^a*R*(*F*) = Σ||*F*_o| – |*F*_c||/Σ|*F*_o|; ^b *wR*(*F*²) = [Σ*w*(*F*_o² – *F*_c²)/Σ*w*(*F*_o²)^{1/2}]^{1/2}, *w* = [σ²(*F*_o²) + (*aP*)² + (*bP*)²]⁻¹ mit *P* = (Max(*F*_o², 0) + 2*F*_c²)/3, *a* und *b* sind vom Programm gewählte Konstanten; ^c GoF = *S* = [Σ*w*(*F*_o² – *F*_c²)²/(*n* – *p*)]^{1/2}, mit *n* Daten und *p* Parametern.

1,2-Bis(diphenylphosphano)methanmonosulfid (1) [25, 26]

Einkristalle von **1** wurden in Form von farblosen Quadern durch Diffusion von Pentan in eine Acetonlösung erhalten. – C₂₅H₂₂P₂S (416,43): ber. C 72,10, H 5,32, S 7,70; gef. C 71,19, H 5,24, S 7,33. – ³¹P-NMR: δ = 40,8 (d, P^V), –27,3 (d, P^{III}), J = 76 Hz.

1,2-Bis(diphenylphosphano)ethanmonoxid (2) [7]

Einkristalle von **2** wurden in Form von farblosen Plättchen durch Diffusion von Pentan in eine Dichlormethanolösung erhalten. – C₂₆H₂₄OP₂ (414,39): ber. C 72,35, H 5,84; gef. C 75,19, H 5,90. – ³¹P-NMR: δ = 33,2 (d, P^V), –11,3 (d, P^{III}), J = 49 Hz.

1,2-Bis(diphenylphosphano)ethanmonosulfid (3) [26]

Einkristalle von **3** wurden in Form von farblosen Plättchen durch Diffusion von Pentan in eine Dichlormethanolösung erhalten. – C₂₆H₂₄P₂S (430,45): ber. C 72,54, H 5,62, S 7,45; gef. C 71,98, H 5,54, S 7,06. – ³¹P-NMR: δ = 44,9 (d, P^V), –12,1 (d, P^{III}), J = 50 Hz.

1,2-Bis(diphenylphosphano)benzolmonosulfid (4) [27]

Einkristalle von **4** wurden in Form von farblosen Quadern durch Diffusion von Pentan in eine Dichlormethanolösung erhalten. – C₃₀H₂₄P₂S (478,49): ber. C 75,30, H 5,06, S 6,70; gef. C 75,00, H 5,02, S 6,45. – ³¹P-NMR: δ = 44,4 (d, P^V), –17,1 (d, P^{III}), J = 31 Hz.

1,2-Bis(diphenylphosphano)benzolmonoselenid (5) [28]

Einkristalle von **5** wurden in Form von farblosen Plättchen durch Diffusion von Pentan in eine Dichlormethanolösung erhalten. – C₃₀H₂₄P₂Se (525,39): ber. C 68,58, H 4,60; gef. C 68,50, H 4,70. – ³¹P-NMR: δ = 35,1 (d, P^V), –17,8 (d, P^{III}), J = 36 Hz.

1,8-Bis(diphenylphosphano)naphthalenmonosulfid (6) [1]

Einkristalle von **6** wurden in Form von gelben Tafeln und Prismen durch Diffusion von Pentan in eine Dichlormethanolösung erhalten. Da lösungsmittelfreie Strukturen zu besseren Vergleichen führen, haben wir versucht, verschiedene Kristallisationsbedingungen

zu verwenden, bekamen aber als Einkristalle nur zwei Dichlormethansolvate, das Dichlormethansesquisolvat (**6a**) und das Dichlormethanmonosolvat (**6b**). – C₃₄H₂₉P₂S (528,60): ber. C 77,26, H 4,96, S 6,07; gef. C 75,13, H 5,02, S 6,24. – ³¹P-NMR: δ = 52,5 (P^V), –10,7 (P^{III}).

Röntgenstrukturanalysen

Die Kristalle wurden aus der Mutterlauge entnommen, in Inertöl präpariert und darin auf Glasfäden montiert. Die Beugungsdaten von **1**, **2**, **3**, **4**, **5** und **6b** wurden mit monochromatisierter MoK_α-Strahlung auf einem Oxford Diffraction Xcalibur E Diffraktometer bei 100 K aufgenommen. Für **6a** wurde ein Nova A Diffraktometer mit spiefelfokussierter CuK_α-Strahlung verwendet. Die Strukturmodelle wurden anisotrop gegen F² mit dem Programm SHELXL-97 [29] verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf geometrisch idealisierte Lagen gesetzt und per Reitermodell verfeinert. *Ausnahmen und Sonderfälle:* Bei **3** ist die Nebenkomponekte des ungeordneten Moleküls trotz der Anwendung idealer Ringgeometrie und vieler Restraints etwas verzerrt, und ihre Geometrie sollte nicht überinterpretiert werden. Bei **4** ist das Ellipsoid des Schwefelatoms etwas groß ($U_{eq}(S1) = 0.0303(1)$, $U_{eq}(P1) = 0.0159(1) \text{ \AA}^2$). Die Verbindung wurde daraufhin neu synthetisiert und umkristallisiert, wobei auf strikten Luftausschluss geachtet wurde; eine neue Strukturbestimmung war aber fast identisch zur ursprünglichen. Bei **6a** ist eines der Dichlormethanmoleküle über einem Inversionszentrum ungeordnet und bei **6b** ist das einzige Dichlormethanmolekül ungeordnet; in beiden Fällen wurden passende Restraints verwendet, um die Verfeinerungsstabilität zu gewährleisten. Daten zu den Strukturbestimmungen sind in den Tabellen 1 und 5 zu finden, Ellipsoidbilder der asymmetrischen Einheiten in Abb. 1, 2, 3, 4, 5a, 6a, 6b.

CCDC 936176 (**1**), 936177 (**2**), 936178 (**3**), 936179 (**4**), 936180 (**5**), 936181 (**6a**), 944399 (**6b**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Wir danken Prof. T. Chivers für freundliche Diskussionen über die Strukturen, die im Anhang verglichen werden.

- [1] A. Karaçar, M. Freytag, H. Thönnessen, J. Ome-lanczuk, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2361–2372.
 [2] C. Taouss, P. G. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 11687–11689.
 [3] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2658–2666.

- [4] J. J. Schneider, *Nachr. Chem.* **2000**, 48, 614–620.
 [5] F. A. Devillanova, *Handbook of chalcogen chemistry. New perspectives in sulfur, selenium and tellurium*, RSC Publ., Cambridge, **2007**.
 [6] V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5831–5832.

- [7] V. V. Grushin, *Organometallics* **2001**, *20*, 3950–3961.
- [8] V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629–1662.
- [9] D. H. Brown, R. J. Cross, R. Keat, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 708–709.
- [10] D. H. Brown, R. J. Cross, R. Keat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 871–874.
- [11] S. W. Carr, R. Colton, *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 35–44.
- [12] R. Colton, B. F. Hoskins, P. Panagiotidou, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 1909–1912.
- [13] T. Niksch, H. Görls, M. Friedrich, R. Oilunkaniemi, R. Laitinen, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 74–94.
- [14] D. Upmann, P. G. Jones, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7526–7528.
- [15] F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380–388.
- [16] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, A. Decken, Y. G. Lawson, N. C. Norman, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 931–933.
- [17] R. Thirumoorathi, T. Chivers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3061–3069.
- [18] H. Schmidbaur, G. Reber, A. Schier, F. E. Wagner, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *147*, 143–150.
- [19] P. J. Carroll, D. D. Titus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 824–829.
- [20] B. Ahrens, P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 1852–1854.
- [21] M. I. Hyder, S. Kabir, M. A. Miah, S. Pervin, K. M. A. Malik, *J. Bangladesh Chem. Soc.* **2004**, *28*, 1–9.
- [22] P. Calcagno, B. M. Kariuki, S. J. Kitchin, J. M. A. Robinson, D. Philp, K. D. M. Harris, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2338–2349.
- [23] A. Karaçar, M. Freytag, H. Thönnessen, J. Ome-lanczuk, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Heteroat. Chem.* **2001**, *12*, 102–113.
- [24] P. G. Jones, B. Ahrens, *Chem. Commun.* **1998**, 2307–2308.
- [25] S. O. Grim, J. D. Mitchell, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1974**, *4*, 221–230.
- [26] J. W. Faller, P. P. Fontaione, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 976–982.
- [27] J. W. Faller, J. C. Wilt, *Organometallics* **2005**, *24*, 5076–5083.
- [28] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2117–2127.
- [29] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [30] Die Verbindung existiert als zwei Polymorphe, beide mit kristallographischer Inversionssymmetrie: C. Pelizzi, G. Pelizzi, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1785–1790. Eine Struktur wurde bei –100 °C neu bestimmt: E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* **2001**, *216*, 69–70.
- [31] A. Shaver, B. El Mouatassim, A.-M. Lebuis, Private Communication to the Cambridge Structural Database **2001**. Zwei weitere Bestimmungen der gleichen Struktur sind in der Datenbank zu finden (Refcode-Familie NADXIZ).
- [32] Triklines Polymorph mit Inversionssymmetrie: M. Risto, E. M. Jahr, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, o4169.
- [33] Monoklines Polymorph mit zweizähliger Symmetrie: A. Nemati Kharat, M. Ahmadian, G. Bakhoda, A. Abbasi, *Acta Crystallogr.* **2008**, *E64*, o2246.
- [34] W. Levason, G. Reid, M. Webster, *Acta Crystallogr.* **2006**, *C62*, o438–o440.
- [35] M. F. Davis, W. Levason, G. Reid, M. Webster, *Polyhedron* **2006**, *25*, 930–936.
- [36] R. D. Jackson, S. James, A. Orpen, P. G. Pringle, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, C3–C4.
- [37] A. L. Spek, R. den Besten, L. Brandsma, Private Communication to the Cambridge Structural Database **2000**.