

Ungewöhnliches Koordinationsverhalten von P_n -Ligandkomplexen gegenüber Tl^{+} **

Stefan Welsch, Laurence J. Gregoriades, Marek Sierka, Manfred Zabel, Alexander V. Virovets und Manfred Scheer*

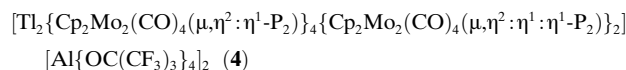
Während gegenwärtige Konzepte der supramolekularen Chemie fast ausschließlich stickstoff-, sauerstoff- und/oder schwefelhaltige organische Linker nutzen, um unterschiedliche Metallzentren miteinander zu verknüpfen,^[1] konnten wir zeigen, dass metallorganische P_n -Ligandkomplexe ausgezeichnete Bausteine für supramolekulare Aggregate sind. Beispielsweise entstehen aus Kupfer(I)-Halogeniden und den P_n -Ligandkomplexen $[Cp^xFe(\eta^5-P_5)]$ ($Cp^x = Cp^* (C_5(CH_3)_5; \mathbf{1a})$,^[2a] $Cp^{Et} (C_5(CH_3)_4C_2H_5; \mathbf{1b})$ ^[2b] oder $[(CpM(CO)_2)_2(\mu, \eta^2-P_2)]$ ($Cp = C_5H_5$; $M = Cr$ ^[3a] ($\mathbf{2a}$), Mo ^[3b] ($\mathbf{2b}$)) sowohl neutrale eindimensionale (1D)^[4] oder zweidimensionale (2D) Polymere^[5] als auch sphärische Fulleren-artige Nanokäfige.^[6] Dagegen werden dimere und polymere ionogene Verbindungen erhalten, wenn Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-Salze von schwach koordinierenden Anionen (weakly coordinating anions, WCAs) verwendet werden. So berichteten wir über polykationische Ketten mit Ag^+ -Ionen,^[7] als Produkte der Reaktion von $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ ^[8] mit $\mathbf{1a}$ sowie über eine Reihe dikationischer Komplexe von $\mathbf{2b}$.^[4a,9] Die Verwendung des WCAs $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ führt zu Produkten, die selbst in schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan gut löslich sind, sodass ihre Oligomerisierungsgleichgewichte umfassend charakterisiert werden können.

Die meisten Koordinationsverbindungen von Hauptgruppenmetallen mit Arenliganden wurden in den vergangenen zwanzig Jahren entdeckt.^[10,11] Der erste Bericht über einen strukturell charakterisierten Thallium(I)-Arenkomplex durch Schmidbaur et al. stammt aus dem Jahr 1985.^[12] In der

Zwischenzeit kamen nur wenige weitere Beispiele hinzu,^[13] und erst kürzlich beschrieben Bochmann et al. Thallium(I)-Arenkomplexe, in denen keine Bindungen zwischen der $[Tl(aren)_n]^+$ -Einheit und dem verwendeten WCA ($[H_2N\{B(C_6F_5)_3\}_2]^-$) vorliegen.^[11] Der Ausschluss der Wechselwirkung zum Gegenion eröffnet den Weg zu Untersuchungen des Koordinationsverhaltens des freien Tl^+ -Ions. Weiterhin gelang ihnen die Synthese von Verbindungen, in denen ein oder zwei Ferrocenmoleküle an ein Tl^+ -Ion koordinieren. Diese Komplexe zeigen jedoch ausgeprägte Kontakte zwischen dem Thalliumion und dem WCA oder den Lösungsmittelmolekülen.^[11]

Wir berichten nunmehr über die ersten Koordinationsverbindungen eines Hauptgruppenmetalls mit metallorganischen P_n -Ligandkomplexen. Die synthetisierten Thalliumkomplexe zeigen eine beispiellose Koordinationsform der P_n -Ligandkomplexe und dynamisches Verhalten in Lösung wie im Festkörper.

Die Umsetzung von $Tl[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ ($\mathbf{3}$)^[14] mit $[(CpMo(CO)_2)_2(\mu, \eta^2-P_2)]$ ($\mathbf{2b}$) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur führt zu der dimeren Verbindung $\mathbf{4}$, die in CH_2Cl_2 , THF, Et_2O und Toluol löslich, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie *n*-Pentan jedoch unlöslich ist.



Eine Röntgenstrukturanalyse von $\mathbf{4}$ ^[15] zeigt, dass die beiden Thalliumionen unsymmetrisch durch zwei Einheiten von $\mathbf{2b}$ verbrückt werden (Abbildung 1). Somit wird ein verzerrter sechsgliedriger $\{Tl_2P_4\}$ -Ring gebildet. Jedes Tl^+ -Ion trägt zusätzlich zwei terminal gebundene Einheiten von $\mathbf{2b}$, sodass eine stark verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie resultiert. Die Struktur von $\mathbf{4}$ unterscheidet sich von

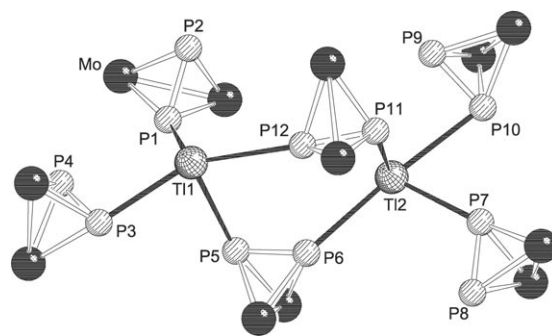


Abbildung 1. Struktur des Dikations von $\mathbf{4}$ (ohne Cp- und CO-Liganden).

[*] S. Welsch, Dr. M. Zabel, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg, 93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4439
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

Dr. L. J. Gregoriades, Dr. M. Sierka
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin, 10099 Berlin (Deutschland)
Dr. A. V. Virovets
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry
Siberian Division of RAS
Acad. Lavrentyev str. 3, 630090 Novosibirsk (Russland)

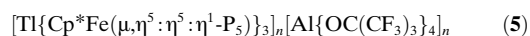
[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Autoren danken Prof. Dr. W. Kunz und Dr. R. Neueder für Hilfe bei den VPO-Messungen, Prof. Dr. E. Brunner und Dipl.-Phys. C. Gröger für die Festkörper-NMR-Messungen sowie Cand.-Chem. T. Rödl für technische Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

derjenigen des vor kurzem beschriebenen Ag^+ -Komplexes von **2b** mit dem gleichen WCA: Dort liegt ebenfalls ein sechsgliedriger $\{\text{Ag}_2\text{P}_4\}$ -Ring vor, doch die Koordinationssphäre jedes Ag^+ -Zentrums wird durch eine weitere Einheit von **2b** komplettiert, die side-on koordiniert.^[9] Die P-P-Bindungen innerhalb der P_5 -Ligandkomplexe von **4** (2.072(15)–2.104(11) Å) sind im Mittel etwas länger als in freiem **2** (2.079(2) Å).^[3] Die TI-P-Bindungslängen liegen zwischen 3.044(6) und 3.380(6) Å, und jedes Thalliumion verfügt über zwei kürzere und zwei längere Bindungen. Diese sind ziemlich lang verglichen mit den TI-P-Bindungen im Thallium(I)-Phosphan-Addukt $[\text{TI}(\text{PhB}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)]$ (2.878 Å, 2.953 Å, 2.932 Å).^[16] Der TI-TI-Abstand in **4** ist mit 5.870(1) Å zu groß für eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung. Zudem sind keine Wechselwirkungen zwischen den TI^+ -Ionen und den Fluoratomen der WCAs erkennbar.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** in CD_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur ein Singulett bei $\delta = -37.3$ ppm beobachtet, das im Vergleich mit freiem **2b** ($\delta = -43.2$ ppm) nach tiefem Feld verschoben ist. Auch bei 153 K in einem Gemisch aus CD_2Cl_2 und THF wird im ^{31}P -NMR-Spektrum keine Aufspaltung des Signals oder Kopplung mit den Thalliumkernen beobachtet (beide TI-Isotope sind NMR-aktiv mit $I = 1/2$, ^{203}TI mit einer natürlichen Häufigkeit von 29.5% und ^{205}TI mit 70.5%^[17]), sondern es tritt nur eine leichte Verbreiterung des Singuletts auf. Um das dynamische Verhalten des Systems in CH_2Cl_2 näher zu untersuchen, wurden Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) und dampfdruckosmetrische Messungen (VPO) durchgeführt, die das Vorliegen von $[\text{TI}(\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ anzeigen. In Anbetracht des Singuletts im ^{31}P -NMR-Spektrum von **4** und des Fehlens eines Signals für freies **2b** wird ein schneller Austauschprozess der Liganden **2b** an einer monokationischen TI^+ -Spezies vorgeschlagen, durch den auch bei tiefen Temperaturen alle Phosphorkerne auf der NMR-Zeitskala chemisch äquivalent werden.

Die langsame Diffusion einer Toluollösung von **1a** in eine Lösung von **3** in CH_2Cl_2 führt zur Bildung brauner stabförmiger Kristalle von **5**, die unter einer Argonatmosphäre bei Raumtemperatur stabil sind. **5** ist mäßig löslich in CH_2Cl_2 und unlöslich in Alkanen; Donorlösungsmittel wie THF lösen **5** unter kompletter Dissoziation in die Ausgangsverbindungen.



Eine Röntgenstrukturanalyse von **5**^[15] zeigt ein TI^+ -Ion, das von drei π -koordinierten Einheiten von **1a** umgeben ist (Abbildung 2). Diese η^5 -Koordination eines Pentaphosphorferrocens an ein Hauptgruppenmetall ist ohne Beispiel. Eine η^5 -Koordination von **1a** war bisher nur für Tripeldecker-Sandwichkomplexe von Übergangsmetallen bekannt, in denen die *cyclo*- P_5 -Einheit als Mitteldeck fungierte.^[18] Der Abstand zwischen den Zentren der π -koordinierten *cyclo*- P_5 -Einheiten (Ctr) und dem Thalliumion in **5** ist mit 3.249(1) Å um 0.3 Å größer als in $[\text{TI}_2(\text{FeCp}_2)_3]^{2+}$ (**6**), in dem lediglich ein bzw. zwei Ferrocenkomplexe an das TI^+ -Ion koordinieren (2.9309 Å und 2.923 Å).^[11a] Die mittlere P-P-Bindungslänge innerhalb der koordinierenden Einheiten von **1a** liegt mit

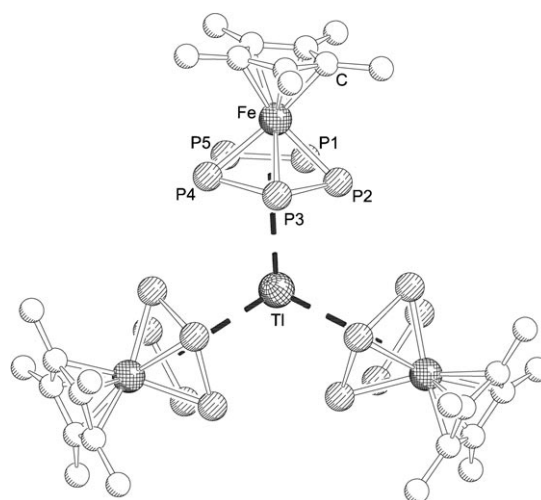


Abbildung 2. Blick auf die Wiederholeinheit des Polykations von **5** entlang der kristallographischen *c*-Achse (ohne Wasserstoffatome).

2.124(2) Å im Bereich des freien Komplexes (2.116(2)–2.127(2) Å).^[7]

Überraschenderweise sind die TI^+ -Ionen nicht trigonalplanar koordiniert, sondern es tritt eine Abwinkelung auf infolge einer zusätzlichen σ -Bindung eines der Phosphoratome jedes P_5 -Rings zum benachbarten TI^+ -Ion. Somit wird ein 1D-Koordinationspolymer gebildet, das die *cyclo*- P_5 -Einheiten von **1a** in einer bisher unbekannten verbrückenden $\eta^5: \eta^1$ -Koordinationsform enthält (Abbildung 3). Die TI-P- σ -Bin-

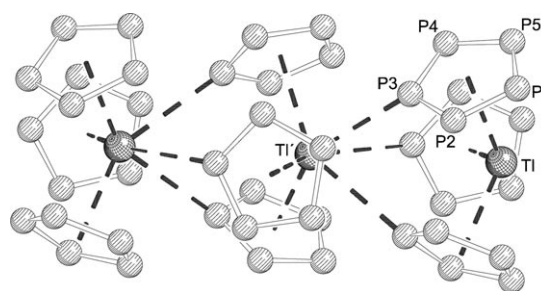


Abbildung 3. Ausschnitt aus der polykationischen Kette von **5** (ohne $\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}$ -Fragmente).

dung (3.8487(13) Å) ist etwas länger als der gemittelte Abstand zwischen den Phosphoratomen und dem π -koordinierten Thalliumion (3.715 Å), aber kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.9 Å), sodass die Thalliumionen als verzerrt oktaedrisch koordiniert betrachtet werden können. Im Unterschied zum Silberpolymer $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu, \eta^5: \eta^5: \eta^1\text{-P}_5)\}_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$,^[7] in dem die Ag^+ -Ionen durch zwei Einheiten von **1a** verbrückt werden, sind die TI^+ -Ionen im Polymer **5** infolge des größeren Ionenradius von TI^+ (1.64 Å gegenüber 1.29 Å für Ag^+) durch drei Einheiten von **1a** verbrückt. Der Metall-Metall-Abstand von 5.683(1) Å ist zu groß für eine direkte $\text{TI} \cdots \text{TI}$ -Wechselwirkung.

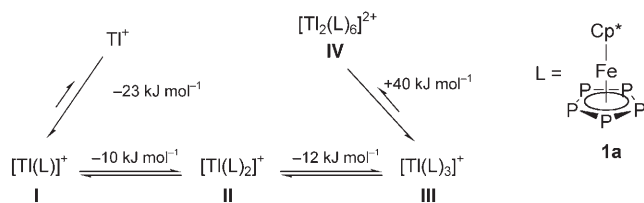
Während der Thallium-Ferrocen-Komplex **6**^[11a] bindende Wechselwirkungen zwischen den Thalliumionen und den

Fluoratomen der WCAs zeigt, werden keinerlei solche Kontakte in **5** gefunden ($d(\text{Ti-F}) > 7 \text{ \AA}$). Im trigonalen Kristallsystem von **5** bilden die Thalliumionen Ketten entlang der kristallographischen c -Achse, die durch koordinierende Einheiten von **1a** umgeben sind. Diese polykationischen Säulen (Durchmesser ca. 1.5 nm) sind durch die Gegenionen voneinander getrennt (siehe die Hintergrundinformationen).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur wird lediglich ein Singulett bei $\delta = 165.1 \text{ ppm}$ beobachtet, das gegenüber dem Signal für freies **1a** ($\delta = 152.2 \text{ ppm}$ in CD_2Cl_2 bei 300 K) nach tieferem Feld verschoben ist. Dieses Signal zeigt keinerlei Kopplung zu den NMR-aktiven Thalliumkernen. Sogar bei 193 K, der tiefstmöglichen Temperatur, ohne dass der Komplex auskristallisiert, ist das Signal nur etwas verbreitert.

Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von **5** im Festkörper wurden ebenfalls aufgenommen. Bei Raumtemperatur zeigt das Spektrum ein Triplett bei $\delta = 161.3 \text{ ppm}$ mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:1 ($\omega_{1/2} \approx 124 \text{ Hz}$). Dieses Signal kann nur mit einer Kopplung der chemisch äquivalenten Phosphoratome schnell rotierender *cyclo*- P_5 -Einheiten mit zwei benachbarten Thalliumkernen erklärt werden. Die Kopplungskonstanten für σ - und π -koordinierte Ti^+ -Ionen sind dabei fast gleich, sodass ein Pseudotriplett mit $^1J_{\text{TiP}} = 305 \text{ Hz}$ resultiert. Verglichen mit den Ti-P -Kopplungskonstanten für Phosphanaddukte von Thallium(I), z. B. 5214 Hz für $[\text{Ti}\{\text{PhB}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}]$,^[16] ist dieser Wert sehr gering, was auf einen geringen s -Charakter der schwach bindenden Wechselwirkung zu den Thalliumkernen schließen lässt. Eine ähnliche kleine Kopplungskonstante $^1J_{\text{TiP}} = 500 \text{ Hz}$ wurde für $[\text{Ti}_2\{(\mu, \eta^4: \eta^4\text{-P}_4(\text{C}_6\text{H}_3\text{dipp}_2)_2\}]$ (dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) gefunden, in dem ein Tetraphosphabutadien-Gerüst durch zwei Thalliumionen überdacht wird.^[19] Bei 190 K ist das Triplett von **5** nur wenig verbreitert, was anzeigt, dass sogar bei dieser Temperatur eine schnelle Rotation der P_5 -Ringe erfolgt.

ESI-MS- und VPO-Messungen an **5** in CH_2Cl_2 weisen auf das Vorhandensein von $[\text{Ti}\{\text{Cp}^*\text{FeP}_5\}][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in der Lösung hin. Um mehr Einblick in die Dynamik von **5** zu erhalten, wurden die Freien Gibbs-Energien für die in Schema 1



Schema 1. Berechnete Freie Reaktionsenergien der Thalliumverbindungen mit unterschiedlich vielen Einheiten von **1a** in CH_2Cl_2 bei 300 K.

gezeigten Reaktionen in CH_2Cl_2 -Lösung mithilfe von Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden berechnet. Die erste Solvathülle aus drei Molekülen CH_2Cl_2 wurde explizit in die Rechnungen einbezogen, während das „conductor-like screening model“ (COSMO)^[23] zur Beschreibung des verbleibenden Lösungsmittels genutzt wurde. Die Spezies mit der geringsten Energie war dabei das Monomer **III** mit tri-

gonal-planarer Koordination der drei Einheiten von **1a** (siehe Schema 1 und die Hintergrundinformationen). Diese Spezies ist in Lösung günstiger als ein Thalliumion, das durch eine oder zwei Einheiten von **1a** koordiniert wird (**I** bzw. **II**). Die Dimerisierung von **III** zu **IV** wäre mit $+40 \text{ kJ mol}^{-1}$ endergonisch. In CH_2Cl_2 -Lösung sind die Unterschiede der Freien Energien von **III** und **II** bzw. **III** und **I** relativ gering (12 bzw. 22 kJ mol^{-1}). Unsere Rechnungen unterstreichen die Bedeutung von Lösungsmittelleffekten für die Dynamik von **5** in Lösung. Rechnungen in der Gasphase zeigen eine viel größere Wechselwirkungsenergie zwischen Ti^+ und **1a**. Für **I** wurde eine Wechselwirkungsenergie von 172 kJ mol^{-1} gefunden (26 kJ mol^{-1} in CH_2Cl_2), die größer ist als für die entsprechenden Ti^+ -Komplexe mit Ferrocen und C_6Me_6 .^[11] In ähnlicher Weise sind die Energieunterschiede zwischen **III** und **II** bzw. **III** und **I** in Abwesenheit von Lösungseffekten (35 bzw. 100 kJ mol^{-1}) höher, und die Dimerisierung von **III** zu **IV** ist mit 126 kJ mol^{-1} endergonisch. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse schlagen wir ein schnelles Gleichgewicht zwischen den Spezies **I**, **II** und **III** in CH_2Cl_2 -Lösungen von **5** vor, das alle Phosphoratome chemisch äquivalent auf der NMR-Zeitskala macht und zu einer mittleren chemischen Verschiebung in den ^{31}P -NMR-Spektren führt.

Wir konnten zeigen, dass auch Hauptgruppenmetalle Koordinationsverbindungen mit P_n -Ligandkomplexe bilden. Mit dem Thallium(I)-Salz des WCAs $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ wurden ein Dimer und ein 1D-Koordinationspolymer erhalten. In den Produkten koordinieren π - und σ -gebundene P_n -Ligandkomplexe verbrückt an die Thalliumzentren. Besonders die beispiellose $\eta^5: \eta^1$ -Koordinationsform der Penta-phosphaferrocene in **5** unterstreicht das große Potenzial dieses supramolekularen Konzeptes. ESI-MS- und VPO-Untersuchungen sowie DFT-Rechnungen sprechen für eine dynamische Bewegung um das Ti^+ -Ion mit Gleichgewichten zwischen bestimmten monomeren Einheiten in CH_2Cl_2 -Lösung. Durch den schnellen Austausch der P_n -Ligandkomplexe werden die Phosphorkerne aller Spezies auf der NMR-Zeitskala chemisch äquivalent. Zudem werden in den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von **5** Kopplungen zu den benachbarten Thalliumkernen über eine σ - und π -Koordinationsdetektiert, ebenso wie eine schnelle Rotation der P_5 -Ringe auch bei tiefen Temperaturen. Die Ergebnisse demonstrieren, dass P_n -Ligandkomplexe hervorragend geeignet sind, Hauptgruppenmetallkationen zu supramolekularen Aggregaten zu verknüpfen.

Experimentelles

Alle Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Programmpaket ausgeführt.^[24] Das BP86-Austauschkorrelationsfunktional^[25] wurde zusammen mit dem TZVP-Basisatz für alle Atome verwendet.^[26] Um die Rechenzeit zu verkürzen, wurde der Coulomb-Anteil mit der MARI-J-Methode^[27] zusammen mit dem TZVP-Hilfsbasisatz für alle Atome berechnet.^[28] Quasirelativistische Pseudopotentiale wurden für Ti verwendet.^[29] Die Freien Gibbs-Energien bei 27°C wurden in einer harmonischer Näherung aus den durch DFT berechneten Frequenzen bestimmt.

4: Eine Mischung aus **2b** (99 mg, 0.20 mmol) und **3** (117 mg, 0.10 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung wurde anschließend über Kieselgur filtriert,

das mit CH_2Cl_2 ($3 \times 2 \text{ mL}$) nachgewaschen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf ein Volumen von ca. 8 mL eingengt und mit 8 mL *n*-Pentan überschichtet. Bei -2°C kristallisierten innerhalb von 4 Wochen orangefarbene Nadeln von **4** aus, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt, mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (116 mg). Nach Einengen der Mutterlösung auf ca. 3 mL und Zugabe von *n*-Pentan (10 mL) wurde weiteres Produkt isoliert (50 mg). Ausbeute: 166 mg (92%); Smp. 171°C (Zers.); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K, H_3PO_4 85%): $\delta = -37.3 \text{ ppm}$ (s). Weitere Details einschließlich eines ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums von **4** sind als Hintergrundinformationen erhältlich.

5: Eine Lösung von **1a** (156 mg, 0.45 mmol) in Toluol (10 mL) wurde mithilfe einer Teflonkapillare über eine Lösung aus **3** (176 mg, 0.15 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) geschichtet. Innerhalb von drei Tagen schieden sich braune Kristalle von **5** ab. Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt, mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (42 mg). Weiteres Produkt (164 mg) konnte durch Zugabe von *n*-Pentan (10 mL) zur Mutterlösung und 1 h Rühren erhalten werden. Ausbeute: 206 mg (62%); Smp. $> 200^\circ\text{C}$; ^{31}P -MAS-NMR (121.49 MHz, 300 K, NaH_2PO_4): $\delta = 161.3 \text{ ppm}$ (t, $^1J_{\text{TP}} = 305 \text{ Hz}$). Weitere Details zu **5** sind als Hintergrundinformationen hinterlegt.

Eingegangen am 31. August 2007

Online veröffentlicht am 30. Oktober 2007

Stichwörter: π -Wechselwirkungen · Koordinationspolymere · Phosphor · Schwach koordinierende Anionen · Thallium

- [1] Neuere Übersichten: a) W. Huang, H.-B. Zhu, S.-H. Gou, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 414–423; b) N. C. Gianneschi, M. S. Masar III, C. A. Mirkin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 825–837; c) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3728–3747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3644–3662; d) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 247–289; e) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 225, 91–121.
- [2] a) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 59; b) O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 935–938.
- [3] a) L. Y. Goh, C. K. Chu, R. C. S. Wong, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1951–1956; b) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, C9–C12.
- [4] a) J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 820–823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 783–786; b) M. Scheer, L. Gregoriades, J. Bai, M. Sierka, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2163–2169; c) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, M. Sierka, L. Zhang, H. Eckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2775–2782.
- [5] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1737–1740.
- [6] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, 300, 781–783; b) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026.
- [7] M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5818–5822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5689–5693.
- [8] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490–502.
- [9] M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, J. Bai, I. Krossing, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2007**, DOI: 10.1002/chem.200700715.
- [10] Eine frühe Übersicht: H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 893–904.
- [11] a) Y. Sarazin, D. L. Hughes, N. Kaltsoyannis, J. A. Wright, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 881–894; b) Y. Sarazin, N. Kaltsoyannis, J. A. Wright, M. Bochmann, *Organometallics* **2007**, 26, 1811–1815.
- [12] H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 402–403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 414–415.
- [13] a) S. H. Strauss, M. D. Noiro, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3850–3851; b) M. D. Noiro, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2216–2223; c) A. M. Bandman, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2399–2400; d) H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 265–270; e) W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 765–770; f) W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiß, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 293–300; g) R. S. Mathur, T. Drovetskaya, C. A. Reed, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, 53, 881–883.
- [14] M. Gonsior, I. Krossing, N. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1821–1830.
- [15] Die Kristallstrukturanalysen wurden an einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit den Programmen SIR-97^[20] (**4**) sowie SHELXS-97^[21a] (**5**) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97^[21b] verfeinert, wobei die Schweratome in **4** und alle Nichtwasserstoffatome in **5** anisotrop verfeinert wurden. Da die beiden Gegenionen von **4** fehlgeordnet waren, wurden zahlreiche „restraints“ (SADI) verwendet, um die Atome in die entsprechenden Positionen zu bringen,^[22] was letztlich zu etwas höheren wR_2 -Werten führte. Für **5** wurde eine Verfeinerung unter Verwendung des meroedrischen Zwillingsgesetzes (0 –1 0; –1 0 0; 0 0 –1) durchgeführt. Die relative Gewichtung beider Komponenten betrug 42.1(1) und 57.9(1)%. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und mithilfe eines Reitermodells isotrop verfeinert. **4:** $\text{C}_{12}\text{H}_{72}\text{Al}_2\text{F}_{72}\text{Mo}_{12}\text{O}_{32}\text{P}_{12}\text{Ti}_2$, $M_r = 5391.41$, Kristallabmessungen $0.40 \times 0.24 \times 0.20 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), $a = 35.998(2)$, $b = 20.9594(11)$, $c = 43.1881(19) \text{ \AA}$, $V = 32585(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $T = 123(1) \text{ K}$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.169 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.135 \text{ mm}^{-1}$, 66420 gemessene Reflexe, 15153 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1488$), 1120 Parameter, $R_1 = 0.0732$, $wR_2 = 0.1504$. **5:** $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{AlF}_{36}\text{Fe}_3\text{O}_4\text{P}_{15}\text{Ti}$, $M_r = 2209.27$, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$, trigonal, Raumgruppe *P31c* (Nr. 159), $a = 19.401(3)$, $b = 19.401(3)$, $c = 11.367(2) \text{ \AA}$, $V = 3705.3(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $T = 100(1) \text{ K}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.980 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.211 \text{ mm}^{-1}$, 26508 gemessene Reflexe, 5181 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0304$), 325 Parameter, $R_1 = 0.0284$, $wR_2 = 0.0761$. CCDC-658370 (**4**) und -658371 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [16] I. R. Shapiro, D. M. Jenkins, J. C. Thomas, M. W. Day, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2001**, 2152–2153.
- [17] J. F. Hinton, *Magn. Reson. Chem.* **1987**, 25, 659–669.
- [18] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2049–2054.
- [19] A. R. Fox, R. J. Wright, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7907–7911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7729–7733.
- [20] 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, 115–119.
- [21] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [22] I. Krossing, A. Reisinger, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2721–2744.
- [23] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.

- [24] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354.
- [25] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824; Erratum: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [26] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [27] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652; b) M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9136–9148.
- [28] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.
- [29] B. Metz, M. Schweizer, H. Stoll, M. Dolg, W. Liu, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, 104, 22–28.