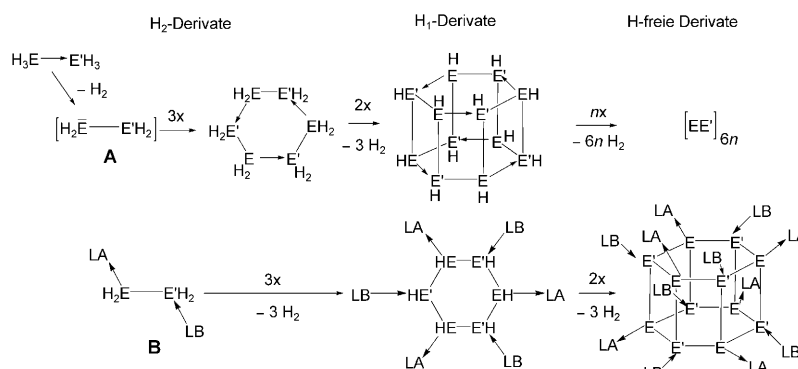


Kontrollierte Oligomerisierung von Lewis-Säure/Base-stabilisierten Phosphanylalanen**

Michael Bodensteiner, Ulf Vogel, Alexey Y. Timoshkin und Manfred Scheer*

Professor Michael Veith zum 65. Geburtstag gewidmet

Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppen spielen eine wichtige Rolle in der Herstellung halbleitender Materialien und Schichten^[1] sowie einzigartiger anorganischer Polymere.^[2] N/B-Systeme rückten unlängst als potenzielle Wasserstoffspeichermaterialien in den Mittelpunkt des Interesses.^[3] Die bekannten P/B-Verbindungen^[4,5] wurden dagegen lange Zeit nicht für solche Zwecke in Betracht gezogen, bis Stephan et al. die erste reversible metallfreie Wasserstoffaktivierung in solchen Systemen entdeckten.^[6] Weiterhin wurde experimentell^[7] und in theoretischen Studien^[8] gefunden, dass frustrierte Lewis-Säure/Base-Paare von Phosphanen (PR₃) und Boranen (BR'₃) für eine konzertierte H₂-Aktivierung unter milden Bedingungen verwendet werden können. Welche Rolle können hierbei die Stammverbindungen spielen? Ammoniak-Boran, H₃N → BH₃, ist ein luft- und wasserstabile Addukt, das wegen seines hohen Wasserstoffgehalts ein interessantes Material für die Wasserstoffspeicherung ist.^[9] Demgegenüber ist die Stammverbindung des schwereren Homologenpaares H₃P → BH₃ auch bei tiefen Temperaturen sehr labil und dissoziiert.^[10] Dennoch beschrieben Denis et al. die durch B(C₆F₅)₃ katalysierte Dehydrokondensation beider Komponenten – H₃P und BH₃ – bei hohen Temperaturen (90 °C), die zu einem Polymer der wahrscheinlichen Zusammensetzung [H₂P-BH₂]_n führt.^[11] Es ist zweifelhaft, ob ein monomeres Phosphinoboran ein Intermediat einer solchen Reaktion ist (Schema 1). Andererseits existiert auch über Matrixisolationstechniken kein definierter Zugang zu Verbindungen der allgemeinen Formel H₂E-E'H₂ (**A**).^[12]



Schema 1. Vergleich der H₂-Eliminierungsprozesse durch eine Trimerisierung ausgehend von ungeschützten (bisher nicht existierenden) bzw. von Lewis-Säure/Base-stabilisierten 13/15-Verbindungen. E = P, As; E' = B, Al, Ga; LA = Lewis-Säure, LB = Lewis-Base.

Kürzlich gelang uns die Stabilisierung dieser Monomere durch Blockieren der Donor- und Akzeptorpositionen mit Lewis-Säuren (LA) und Lewis-Basen (LB). Über diesen Weg waren wir in der Lage, die ersten stabilisierten Stammverbindungen der Phosphanylalanen und -gallane^[13] sowie der entsprechenden Arsanyl- und Phosphanylborane zu synthetisieren.^[14,15] Während die letzteren Verbindungen des Typs **B** (Schema 1) keine Tendenz zur Eliminierung von H₂ zeigen, sind erstere extrem anfällig für H₂-Eliminierungen, wenn sie in polareren Lösungsmitteln als Kohlenwasserstoffen gelöst werden. Dabei bilden sich Gemische von Oligomeren und Polymeren. Generell weichen H₂-Eliminierungsprozesse von LA/LB-stabilisierten Pentetyltrielanen **B** stets von denen der ungeschützten (bisher nicht existierenden) Monomere **A** ab, wie in Schema 1 am Beispiel einer Trimerisierung illustriert ist. Bei den nicht stabilisierten Verbindungen **A** ist das Endprodukt wahrscheinlich die binäre 13/15-Phase, und nur die Verwendung organischer Substituenten an den Elementen der 15. sowie der 13. Gruppe kann diesen Prozess formal stoppen,^[16] wie es z. B. Driess und Mitarbeiter für CH₄-Eliminierungen ausgehend von (iPr₃Si)PH₂ und Me₃Al demonstrierten.^[17] Solche organisch substituierten Trimeren^[18] und Hexagone^[19] wurden auch durch andere als H₂-Eliminierungsrouten synthetisiert. Im Unterschied dazu wird infolge der blockierten Donor/Akzeptor-Funktionen die H₂-Eliminierung der LA/LB-stabilisierten Pentetyltrielane **B** (Schema 1) über die ausschließliche Bildung von σ-Bindungen^[20] und keine zusätzlichen Donor-Akzeptor-Bindungen^[21] verlaufen. Das durch diesen Trimerisierungsprozess entstehende *cyclo*-Trimer ergibt anschließend das hexagonale Prisma als völlig H-freies Endprodukt (Schema 1). Dieser

[*] M. Bodensteiner, Dr. U. Vogel, 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

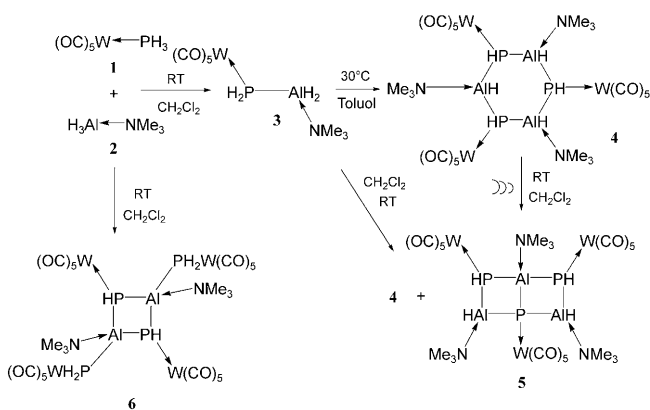
Dr. A. Y. Timoshkin
Department of Chemistry, St. Petersburg State University
University pr. 26, Old Peterhoff, 198504 Old Peterhoff
St. Petersburg (Russland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (vollständige synthetische und spektroskopische Details sowie die Details der DFT-Rechnungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901064> zu finden.

grundlegende Unterschied führt zur Herausforderung, die H_2 -Eliminierung in den LA/LB-stabilisierten Pentelytriälen **B** zu kontrollieren. Wir berichten nunmehr, wie durch die Feinabstimmung der Reaktionsparameter wie Temperatur, Lösungsmittel, Konzentration und möglicher Katalysatoren eine zielgerichtete Synthese neuer 13/15-Oligomere gefunden wurde. Somit wurden die ersten Oligomere erhalten, die keine zusätzliche Donor-Akzeptor-Bindung im Gerüst zeigen.

In unserer ursprünglichen Synthese von $[(CO)_5W]H_2PAIH_2 \cdot NMe_3$ (**3**)^[13] wurde *n*-Pentan als Lösungsmittel genutzt, um die Reaktion zwischen $[W(CO)_5PH_3]$ (**1**) und $H_3Al \cdot NMe_3$ (**2**) zu stoppen. Dabei wurde reines Produkt in Ausbeuten um ca. 45 % erhalten. Wir fanden nunmehr eine Synthese von **3** in hohen Ausbeuten (> 80 %), indem die Ausgangsstoffe in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur zusammengegeben wurden. Nachdem die einsetzende Gasentwicklung abgeschlossen ist, muss die Lösung rasch auf $-28^\circ C$ gekühlt werden, um das Produkt **3** vor einer nachfolgenden H_2 -Eliminierung zu schützen. Auflösen von **3** in Toluol und Rühren bei $30^\circ C$ für eine Stunde ergibt gelbe Kristalle des *cyclo*-Trimers **4** als einziges isolierbares Produkt. Die gleiche Verbindung wird gebildet, wenn **3** in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur gerührt wird (Schema 2). In diesem Lö-



Schema 2. Lösungsmittelabhängige Reaktionsverläufe der H_2 -Eliminierung (RT $\approx 22^\circ C$).

sungsmittel werden außerdem dunkelgelbe Kristalle der Leiterverbindung **5** als Nebenprodukt isoliert. Um nachzuprüfen, ob das *cyclo*-Trimer **4** als mögliche Quelle für die Bildung von **5** durch formale intramolekulare H_2 -Eliminierung fungiert, wurde **4** mit Ultraschall in CH_2Cl_2 behandelt. Hierbei wurde eine beträchtliche Umwandlung des *cyclo*-Trimers in **5** gefunden (Schema 2).

Die metallkatalysierte Dehydrokupplung ist eine generelle Methode, um z. B. Oligophosphanylborane $[HRP-BH_2]_n$ ($n=3, 4$; $R=Ph$) zu erhalten, wie von Manners et al. demonstriert wurde.^[22] Aktive Rh^I -Katalysatoren für solche P/B-Systeme arbeiten üblicherweise bei höheren Temperaturen. Unsere ursprünglichen Versuche, Rh^I -Katalysatoren wie z. B. $[(cod)Rh(\mu-Cl)]_2$ (cod = Cyclooctadien) einzusetzen, um die Monomere **B** der LA/LB-stabilisierten Phos-

phanylalane zu oligomerisieren, verliefen nicht erfolgreich. Für diese Klasse von Verbindungen läuft die H_2 -Eliminierung bereits bei tiefen Temperaturen ab (bis Raumtemperatur), bei denen die Katalysatoren immer noch inaktiv sind. Verwendet man hingegen $[(cod)Rh(\mu-Cl)]_2$ als Katalysator bei $30^\circ C$ in CH_2Cl_2 , ergibt die Reaktion der Ausgangsstoffe **1** und **2** die Verbindungen **4** und **5**. Neben diesen Produkten wird in geringen Ausbeuten eine dritte Komponente isoliert, die als **6** identifiziert werden konnte. Eine direkte Synthese dieser Verbindung in moderaten Ausbeuten gelingt, wenn eine 2:1-Stöchiometrie von **1** und **2** in CH_2Cl_2 verwendet wird (Schema 2).

Die Produkte wurden durch Massenspektrometrie sowie durch IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Ungeachtet der geringen Löslichkeit war es außerdem möglich, die 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren aufzunehmen, in denen alle Signale infolge der Kopplung mit dem ^{27}Al -Kern als sehr breit gefunden wurden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **4** zeigt drei Dubletts, von denen sich zwei bei $\delta = -328.5$ ($^1J(P,H) = 242$ Hz) und -328.2 ppm ($^1J(P,H) = 238$ Hz) gegenseitig überlappen. Das dritte Signal tritt bei $\delta = -317.4$ ppm ($^1J(P,H) = 223$ Hz) auf. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **5** zeigt zwei Dubletts für die Phosphoratome bei $\delta = -289.4$ ($^1J(P,H) = 227$ Hz) und -267.6 ppm ($^1J(P,H) = 234$ Hz), die Wasserstoffs substituenten tragen, und ein Singulett bei $\delta = -312.3$ ppm für das Phosphoratom, das an allen drei Aluminiumatomen bindet. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** wird ein Triplett bei $\delta = -234.6$ ppm ($^1J(P,H) = 287$ Hz) für die exozyklischen Phosphoratome beobachtet, zudem ein Dublett bei $\delta = -287.6$ ppm ($^1J(P,H) = 229$ Hz) für die Phosphoratome innerhalb der Ringe. Die ^{31}P -NMR-Signale sind im Vergleich zu den koordinativ gebundenen Verbindungen wie $Me_3Al-P(H)(SiMe_3)_2$ ($\delta = -201.8$ ppm) nach hohem Feld verschoben, und die P-H-Kopplungskonstanten in **4**, **5** und **6** sind kleiner als die für diese Verbindung berichtete (263 Hz).^[23] Des Weiteren zeigen die P-H-funktionalisierten Käfige der Phosphanylalane, die eine Mischung aus Donor-Akzeptor- und σ -Bindungen beinhalten, ein gleiches Verhalten mit Werten, die dazwischen liegen. So wurde z. B. für $[(R_2Al)_8(R'(H)P)_8]$ eine chemische Verschiebung von $\delta = -242$ ppm und eine P-H-Kopplungskonstante von 256 Hz gefunden.^[24]

Die Röntgenstrukturanalyse von **4** ergibt einen verzerrten sechsgliedrigen Al_3P_3 -Ring in einer Bootkonformation (Abbildung 1).^[25] P1 und P2 koordinieren an $W(CO)_5$ -Einheiten in einer äquatorialen und P3 in einer axialen Position. Die Aminbasen an Al1 und Al2 nehmen äquatoriale Positionen und die am Al3 eine axiale Position ein. Interessanterweise wird für die Stammverbindung, $Al_3P_3H_6$, eine C_{3v} -symmetrische Sesselkonformation vorausgesagt, die um 16 kJ mol $^{-1}$ stabiler ist als das C_s -symmetrische Bootkonformer.^[26] Im Unterschied dazu differieren die berechneten Energien für die Isomere von **4** um weniger als 7 kJ mol $^{-1}$, wobei diejenige Struktur, die dem experimentell beobachteten Konformer entspricht, die stabilste ist.^[27] Der Einfluss der Sterik der LA und LB bestimmt die Bildung des Konformers von **4**. Alle Bindungswinkel innerhalb des Rings von **4** sind fast identisch ($110.60(6)$ – $112.63(6)^\circ$) mit Ausnahme des Al1-P2-Al2-Winkels, der auf $103.88(6)^\circ$ verkleinert ist. Dies ist eine Konse-

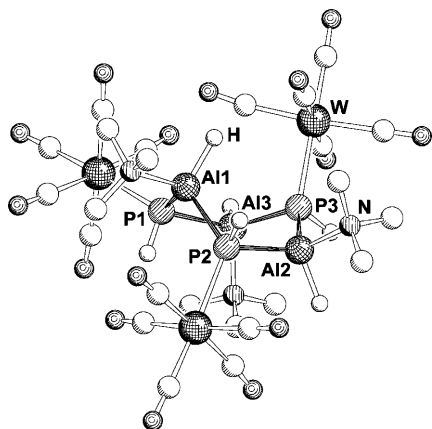


Abbildung 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall (ohne Methylwasserstoffatome).^[27]

quenz der Anordnung der großen $W(CO)_5$ -Einheiten und führt zur Verzerrung des Rings.

Verbindung **4** ist das erste Beispiel eines LA/LB-stabilisierten Phosphanylalan-Oligomers, das ausschließlich σ -Bindungen^[20,21] zwischen den Elementen der 15. und 13. Gruppe aufweist. Dies geht eindeutig aus den Al-P-Bindungslängen (2.362(2)–2.383(2) Å) hervor, die kürzer sind als z.B. im vergleichbaren H-enthaltenden Trimer $[(Me_2AlP(H)SiPr_3)_3]$ (2.453(2) Å),^[17] in dem zusätzlich Donor-Akzeptor-Bindungen vorhanden sind. Folglich befinden sich die Al-P-Bindungen in **4** in guter Übereinstimmung mit einer σ -Bindung wie sie im vergleichbaren Monomer $[(Me_3Si)_2PAlMe_2 \cdot dmap]$ (2.379(1) Å) existiert.^[28] Sie sind jedoch länger als solche in $[(Mes^*AlPPh)_3]$ (2.323(3)–2.336(3) Å), in dem zusätzlich zur σ -Bindung eine schwache π -Wechselwirkung zu erwarten ist.^[29]

Die Röntgenstrukturanalyse von **5** ergibt ein verzerrtes Al_3P_3 -Leitergerüst (Abbildung 2).^[25] Im Vergleich zum *cyclo*-Trimer **4** existiert infolge der H_2 -Eliminierung eine Bindung zwischen den zentralen Atomen Al3 und P2. Unter zehn betrachteten Isomeren von **5** ist die experimentell gefundene Struktur die stabilste; der maximale Energieunterschied zwischen den Isomeren beträgt 29 kJ mol⁻¹.^[27] Für die Stammverbindung (LA/LB-frei) der $Al_3P_3H_4$ -Leiter beträgt

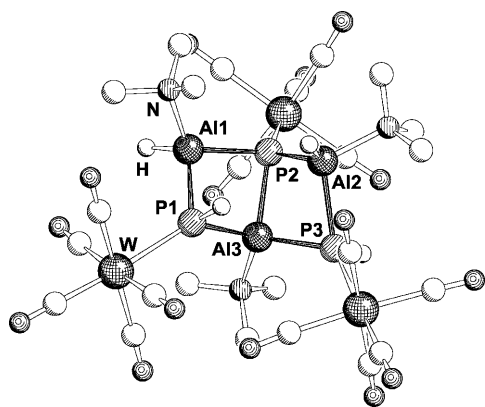


Abbildung 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall (ohne Methylwasserstoffatome).^[27]

der maximale Unterschied zwischen den Konformeren 25 kJ mol⁻¹, wobei die C_s -symmetrische Struktur mit *cis*-Anordnung der freien Elektronenpaare der P-Atome die stabilste ist. Die Strukturen sowohl der stabilsten Stammverbindung (LA/LB-frei) als auch der LA/LB-stabilisierten Leiter **5** stimmen nicht überein. Somit bestimmt der Einfluss der Sterik der LA und der LB die Stabilität des gebildeten Leiterkonformers.

Die P-Al-Bindungslängen in **5** (2.332(3)–2.394(3) Å) entsprechen Einfachbindungen und befinden sich in guter Übereinstimmung mit denen in **4**. Im Unterschied zur sechsgliedrigen Ringstruktur in **4** sind die meisten Winkel stärker abgewinkelt hin zu Werten unter 100° (97.67(9)–76.83(8)°). Dies ist eine Folge der beiden viergliedrigen Ringe als Unterstruktureinheiten (Al1-P1-Al3-P2 und Al2-P2-Al3-P3). Andere viergliedrige Al_2P_2 -Ringe wie $(Ph_2PAl^iBu_2)_2$ ^[30] zeigen ebenfalls kleine Winkel (Al-P-Al 93.8(1) und P-Al-P 86.2(1)°). Die Unterschiede innerhalb des entsprechenden Ringsystems sind jedoch geringer infolge der längeren Al-P-Bindungen (2.475(1) Å), die durch eine Mischung aus Donor-Akzeptor- und σ -Bindungswechselwirkungen hervorgerufen werden. Die Bindungslängen und -winkel sind in guter Übereinstimmung mit denen, die für eine achtegliedrige Leiterverbindung $(ClAlPR)_4 \cdot 2Et_2O$ ($R = SiPr_3$ und $SiMe_2Pr_2$) (2.280(1)–2.427(1) Å bzw. 78.51(5)–121.76°) beschrieben wurden. In letzteren Verbindungen sind jedoch sowohl Anteile von Donor-Akzeptor-Bindungen als auch der Einfluss elektronenziehender Chloridsubstituenten enthalten.^[31]

Die Röntgenstrukturanalyse von **6** ergibt einen planaren viergliedrigen Al_2P_2 -Ring mit zwei zusätzlichen exocyclischen $\{(CO)_5W\}PH_2$ -Fragmenten an beiden Aluminiumatomen (Abbildung 3).^[25] Die Substituenten am Ring zeigen eine all-*trans*-Anordnung.

Die endo- und exocyclischen Al-P-Bindungen (2.368(6) und 2.375(5) Å) entsprechen denen in **4** und **5**. Die Winkel innerhalb des Rings (P-Al-P 98.86(17)°, Al-P-Al 81.14(17)°) sind vergleichbar mit den viergliedrigen Unterstrukturen der Ringe in **5**. Andere Al_2P_2 -Ringe wie $[(Me_3Si)_2PAlMe_2]_2$ zeigen Winkel nahe bei 90° (P-Al-P 89.4(3) und Al-P-Al 90.60(5)°) infolge längerer Al-P-Bindungen (2.460 Å) als Ergebnis von Donor-Akzeptor-Bindungsanteilen.^[32]

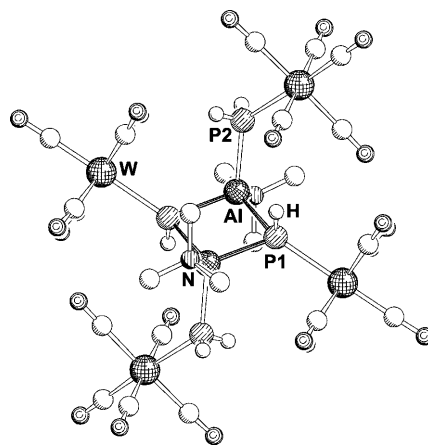
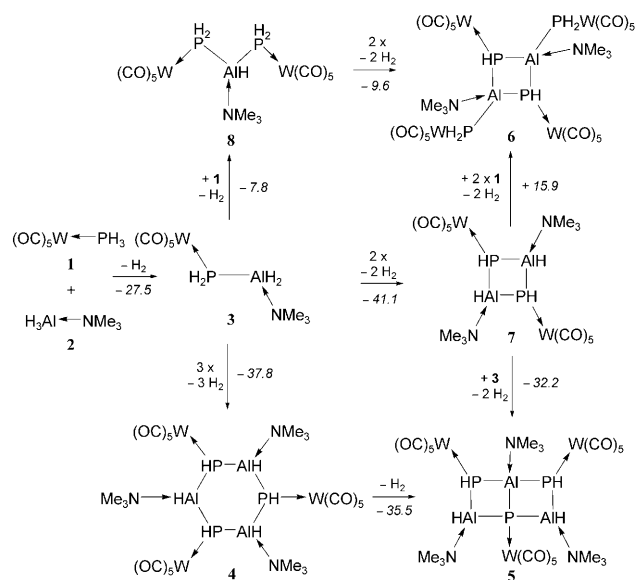


Abbildung 3. Molekülstruktur von **6** im Kristall (ohne Methylwasserstoffatome).^[27]

Wie bereits erwähnt, wird die Leiterrückbindung **5** zusammen mit dem *cyclo*-Trimer **4** aus dem Monomer **3** in CH_2Cl_2 gebildet. Experimente belegen, dass die direkte H_2 -Eliminierung von **4** Verbindung **5** ergibt. DFT-Studien^[33] für entsprechende Gasphasenreaktionen untermauern diesen Reaktionsweg mit Gibbs-Energien von $\Delta G_{298}^\circ = -35.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Schema 3). Ein zweiter Reaktionsweg für die



Schema 3. Reaktionsverläufe und berechnete Gibbs-Energien (kJ mol^{-1}) der H_2 -Eliminierung auf dem B3LYP/6-31G*(ECP an W)-Niveau.^[33]

Bildung von **5** kann vorgeschlagen werden, bei dem zwei Einheiten von **3** eine viergliedrige Ringverbindung $[\{(\text{CO})_5\text{W}\}\text{HPAlH}\cdot\text{NMe}_3]_2$ (**7**) bilden, die ein drittes Molekül von **3** addiert, um die Leiterrückbindung **5** zu ergeben. Die Berechnungen zeigen, dass die Bildung des Dimers **7** ($\Delta G_{298}^\circ = -41.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) thermodynamisch in Konkurrenz mit der Erzeugung des Trimerisationsprodukts **4** steht ($\Delta G_{298}^\circ = -37.8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die intramolekulare H_2 -Eliminierung von **4** unter Bildung von **5** ist etwas mehr exergonisch ($-35.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) als die Addition des Monomers **3** an das Dimer **7** ($\Delta G_{298}^\circ = -32.2 \text{ kJ mol}^{-1}$). In der Tat führt der Abbruch der Reaktion nach einer kurzen Reaktionszeit zu ^{31}P -NMR-Hinweisen auf ein mögliches Intermediat **7**.^[27] Allerdings misslingen bisher Versuche zur Isolierung von **7**. Eine andere Frage betrifft den Bildungsmechanismus des viergliedrigen Ringprodukts **6**. Zwei Reaktionswege sind hier denkbar (Schema 3). Zwei Äquivalente des PH_3 -Komplexes **1** könnten an **7** addieren, um **6** zu ergeben. Alternativ könnte ein anderes Molekül von **1** an das Monomer **3** addieren, und das somit gebildete $[\{(\text{CO})_5\text{W}\}\text{PH}_2]_2\text{AlH}\cdot\text{NMe}_3$ (**8**) ergäbe **6** über eine nachfolgende H_2 -Eliminierung. Wie die Rechnungen zeigen, enthält der erste Weg (**3**→**7**→**6**) den thermodynamisch ungünstigen Schritt **7**→**6** ($\Delta G_{298}^\circ = +15.9 \text{ kJ mol}^{-1}$), während der zweite Weg (**3**→**8**→**6**) nur thermodynamisch begünstigte Schritte enthält, und zwar die Bildung des Intermediats **8** aus **3** ($\Delta G_{298}^\circ = -7.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) mit der anschließenden Dimerisierung von **8** unter H_2 -Eliminierung zu **6** ($\Delta G_{298}^\circ = -9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). In Übereinstimmung mit diesen Annahmen

zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung die Existenz einer möglichen Verbindung **8** an.^[27] Die Zersetzung von **3** unter Bildung von festem Al und **6** ist jedoch ebenfalls ein thermodynamisch erlaubter Prozess und führt auch zur Bildung von **6**.^[27]

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Lewis-Säure/Base-stabilisierten Stammverbindungen der Phosphanylalane in hohen Ausbeuten synthetisiert werden können. Im Vergleich zu instabilisierten 13/15-Verbindungen gehen sie als neue Klasse von 13/15-Verbindungen einen neuen und fundamental andersartigen H_2 -Eliminierungsprozess ein. Zum ersten Mal wurde eine kontrollierte H_2 -Eliminierung durch Feinabstimmung der Temperatur- und Lösungsmittelbedingungen ermöglicht, um das *cyclo*-Trimer **4** zu erhalten, an dem eine nachfolgende H_2 -Eliminierung induziert wird, um die Leiterrückbindung **5** zu erzeugen. Somit wurden die ersten Verbindungen synthetisiert, die keine Donor-Akzeptor-Bindungen innerhalb des Käfigs aufweisen. Umfangreiche DFT-Rechnungen an unterschiedlichen Reaktionsverläufen belegen die Konkurrenz der Dimerisierungs- und Trimerisierungsreaktionen sowie die Rolle der Stöchiometrie der Ausgangsstoffe für die Bildung der erwarteten Produkte.

Eingegangen am 24. Februar 2009

Online veröffentlicht am 15. Mai 2009

Stichwörter: Aluminium · H_2 -Eliminierungen · Lewis-Basen · Lewis-Säuren · Phosphor

- [1] a) R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850; b) R. L. Wells, W. L. Gladfelter, *J. Cluster Sci.* **1997**, *8*, 217–238; c) J. D. Masuda, A. J. Hoshkin, T. W. Graham, C. Beddic, M. C. Fermin, N. Etkin, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8696–8707.
- [2] a) A. Y. Timoshkin, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2094–2131; b) B. Neumüller, E. Iravani, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 817–834; c) T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8634–8648; d) A. Staubitz, A. P. Soto, I. Manners, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6308–6311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212–6215.
- [3] a) R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844–1845; b) F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 760–763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 746–749; c) T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8262–8264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118; V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090–6092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001–6003.
- [4] a) R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 343–379; b) H. Nöth, S. Staude, M. Thomann, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 611–618; c) T. Chen, J. Jackson, S. A. Jasper, E. N. Duesler, H. Nöth, R. T. Paine, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 25–31; d) K. Knabel, T. M. Klapötke, H. Nöth, R. T. Paine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1099–1108; e) K. Knabel, H. Nöth, R. T. Paine, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 265–274.
- [5] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504; b) D. C. Pestana, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8426–8437.
- [6] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [7] a) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881; b) A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38–42; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38–41.

- [8] a) Y. Guo, S. Li, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6212–6219; b) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469–2472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435–2438.
- [9] a) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626; b) W. J. Shaw, J. C. Linehan, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrandt, C. Yonker, D. M. Camaioni, R. T. Baker, T. Autrey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7603–7606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7493–7496.
- [10] H. Schmidbaur, T. Wimmer, J. Lachmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 275–278.
- [11] J.-M. Denis, H. Forintos, H. Szelke, L. Toupet, T.-N. Pham, P.-J. Madec, A.-C. Gaumonz, *Chem. Commun.* **2003**, 54–55.
- [12] Nur theoretische Studien geben Einblick in die Bindungssituation solcher Monomere; vgl.: a) T. L. Allen, W. H. Fink, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1703–1705; b) T. L. Allen, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1930–1936; c) M. B. Coolidge, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1704–1706; d) H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2003**, 3639–3649; e) H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2153–2163.
- [13] U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4541–4544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4409–4412.
- [14] U. Vogel, P. Hoemensch, K.-C. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 515–519.
- [15] K.-C. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4900–4908.
- [16] Übersichten: a) S. Schulz, *Adv. Organomet. Chem.* **2003**, *49*, 225–317; b) B. Neumüller, E. Iravani, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 817–834.
- [17] M. Driess, S. Kuntz, C. Monsé, K. Merz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4343–4347.
- [18] a) J. F. Janik, E. N. Duesler, W. F. McNamara, M. Westerhausen, R. T. Paine, *Organometallics* **1989**, *8*, 506–514; b) K. Knabel, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, M. Schmidt-Amelungen, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1095–1114; c) J. F. Janik, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3561–3566.
- [19] C. von Hänisch, F. Weigend, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 389–393.
- [20] In Bezug auf Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen bei dem ein Elektron von jedem Bindungspartner kommt.
- [21] Formal können σ -Bindungen auch gebildet werden, indem zwei Elektronen von einem freien Elektronenpaar in ein freies Orbital im Falle einer Donor-Akzeptor-Bindung gelangen. Jedoch wird hierbei eine größere Vielfalt und Komplexität der aggregierten 13/15-Verbindungen gefunden.
- [22] a) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3540–3543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3321–3323; b) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669–6678.
- [23] L. K. Krannich, C. L. Watkins, S. J. Schauer, C. H. Lake, *Organometallics* **1996**, *15*, 3980–3984.
- [24] C. von Hänisch, S. Stahl, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2360–2363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2302–2305.
- [25] Die Strukturanalysen der Einkristalle von **6** wurden an einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und die für **4** und **5** an einem OXFORD Gemini R Ultra CCD-Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit den Programmen SIR-97^[34] (**4**, **5**) und SHELXS-97^[35a] (**6**) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97^[35b] verfeinert, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome an den Nicht-Kohlenstoffatomen in **4** und **5** wurden als Restelektronendichte gefunden und isotrop verfeinert. Alle anderen wurden an idealisierten Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. **4**: $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{Al}_3\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_3\text{W}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 1413.83$, Kristallabmessungen: $0.12 \times 0.10 \times 0.07 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 10.1237(1)$, $b = 22.2498(2)$, $c = 20.3792(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.524(1)^\circ$, $V = 4588.80(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 123.0(1) \text{ K}$, $2\theta_{\text{max}} = 133.32^\circ$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.046 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 16.739 \text{ mm}^{-1}$, 18307 gemessene Reflexe, 7767 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0251$), 514 Parameter, $R_1 = 0.0256$, $wR_2 = 0.0592$, Restelektronendichte $-0.877/1.018$. **5**: $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{Al}_3\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_3\text{W}_3$, $M_r = 1326.89$, Kristallabmessungen: $0.15 \times 0.10 \times 0.08 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 20.2444(3)$, $b = 9.7129(1)$, $c = 21.6887(3) \text{ \AA}$, $\beta = 98.811(1)^\circ$, $V = 4214.36(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 123(1) \text{ K}$, $2\theta_{\text{max}} = 132.82^\circ$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.091 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 17.033 \text{ mm}^{-1}$, 17243 gemessene Reflexe, 7105 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0342$), 481 Parameter, $R_1 = 0.0396$, $wR_2 = 0.0982$, Restelektronendichte $-2.805/3.700$. **6**: $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_{20}\text{P}_4\text{W}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 1682.60$, Kristallabmessungen: $0.30 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (No. 2), $a = 11.177(2)$, $b = 11.881(2)$, $c = 12.418(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 62.87(3)^\circ$, $\beta = 66.86(3)^\circ$, $\gamma = 87.02(3)^\circ$, $V = 1333.1(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $T = 200(1) \text{ K}$, $2\theta_{\text{max}} = 51.92^\circ$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.096 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 8.917 \text{ mm}^{-1}$, 9380 gemessene Reflexe, 4841 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0355$), 283 Parameter, $R_1 = 0.0397$, $wR_2 = 0.1062$, Restelektronendichte $-1.606/1.930$. CCDC 720618 (**4**), 720619 (**5**) und 720620 (**6**) 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.
- [26] A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 60–69.
- [27] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [28] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 161–166.
- [29] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791–797.
- [30] S. A. Sangokoya, W. T. Pennington, G. H. Robinson, D. C. Hrnrcir, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 23–31.
- [31] C. von Hänisch, F. Weigend, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 389–393.
- [32] E. Hey-Hawkins, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 939–948.
- [33] DFT-Rechnungen wurden mit Gaussian 03 durchgeführt (M. J. Frisch et al., Gaussian 03 (Revision D.01), Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**). Das B3LYP-Funktional (A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–793) wurde gemeinsam mit dem 6-31G*-Basissatz verwendet. Der Pseudopotential-Basissatz von Hay und Wadt (P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310) wurde für die W-Atome verwendet. Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und entsprechen den Minima auf der Potentialfläche.
- [34] 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.
- [35] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.