

Elektronendichteverteilung in einem Metallaphosphan**

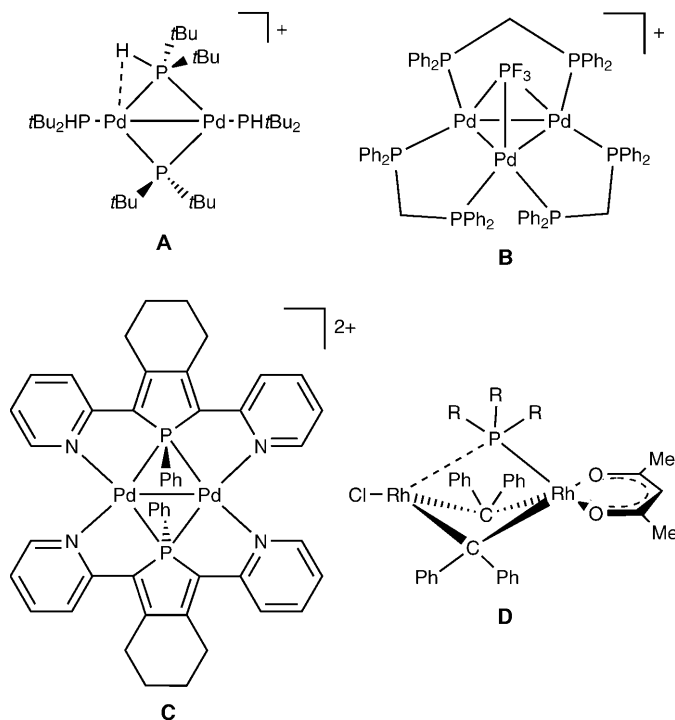
Julian Henn, Kathrin Meindl, Andreas Oechsner, Gerald Schwab, Tibor Koritsanszky und Dietmar Stalke*

Professor S. S. Krishnamurthy zum 70. Geburtstag gewidmet

Tertiäre Phosphane sind eindeutig die wichtigsten Donorliganden bei den katalytisch aktiven d-Block-Organometallverbindungen.^[1] Die meisten der verwendeten PR_3 -Phosphane können sogar in Verbindungen mit mehreren Metallatomen als terminale Zwei-Elektronen-Donoren zu einem einzelnen Metallatom betrachtet werden. Die μ -Verbrückung, der häufigste Koordinationstyp^[2] für R_2P^- -Phosphanide, wurde dagegen erst kürzlich für Phosphane gefunden.^[3] Die ursprünglich isolierten Vier-Elektronen-Donorkomplexe enthalten ein Phosphoratom, das eine Pd-Pd-Bindung verbrückt, und übertragen zusätzliche Ladung an ein Metallatom entweder über eine P-H-^[4] (**A** in Schema 1) oder eine P-C-Bindung (**B** in Schema 1).^[5] Ähnlich zum wohlbekannten μ_3 -verbrückenden Zwei-Elektronen-Donor CO ist das tertiäre Phosphan PF_3 symmetrisch über einem Pd-Dreieck angeordnet^[6] (**B** in Schema 1). Zwei Phosphol-Liganden verbrücken eine Pd-Pd-Bindung in einem dikationischen Komplex ähnlich zu **C** in Schema 1.^[7] PMe_3 wurde ursprünglich als asymmetrische Brücke (**D** in Schema 1) in einem zweikernigen Rhodium-Komplex gefunden.^[8]

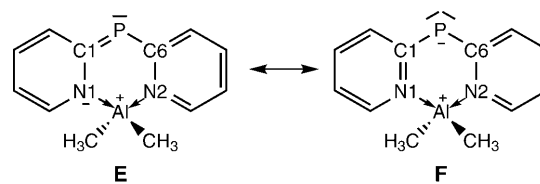
Hier präsentieren wir die experimentelle und theoretische Elektronendichte von $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Py})_2\text{P}]$ (**1**; Py = 2-pyridyl) und die Struktur des μ -verbrückenden HPPy_2 -Phosphans, das an zwei freie Pentacarbonylwolfram-Einheiten in dem zweikernigen Komplex $[\{(\text{OC})_5\text{W}\}_2\text{PPy}_2(\text{H})]$ (**2**) koordiniert ist. Die Ergebnisse beweisen, dass sowohl Py_2P^- als auch HPPy_2 sich wie Vier-Elektronen-Donoren verhalten.

Schon die erste Synthese von $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Py})_2\text{P}]$ (**1**), das ein ungewöhnliches zweiwertiges P^{III} -Atom und eine Me_2Al^+



Schema 1. Verschiedene Arten von μ -Koordinationsweisen bei Phosphanen.

Gruppe enthält,^[9] die an beide Stickstoffatome des Pyridylrings koordiniert ist, wirft die Frage auf, ob das Phosphoratom als Zwei- (**E** in Schema 2) oder als Vier-Elektronen-Donor (**F** in Schema 2) betrachtet werden sollte. Das Py_2P^- -Ion nimmt in vielen Metallkomplexen^[10] bereitwillig eine nicht-konjugierte Schmetterlingskonformation ein und ist nicht auf die planare Anordnung beschränkt wie das Py_2CH^- ^[11] oder das Py_2N^- -Ion.^[12] Bemerkenswerterweise ist das Phosphanid sogar nach zweifacher $\text{P}=\text{N}$ -Bindungsspaltung mit Organo-



Schema 2. Zwei Möglichkeiten zur Beschreibung der Bindungssituation in $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Py})_2\text{P}]$ (**1**).

[*] Dr. J. Henn, Dr. K. Meindl, Dr. G. Schwab, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-39-3459
E-Mail: dstalke@chemie.uni-goettingen.de

A. Oechsner
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Prof. Dr. T. Koritsanszky
Department of Chemistry, Middle Tennessee State University
B. O. Box 68, Murfreesboro, TN 37132 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1178 „Experimentelle Elektronendichte als Schlüssel zum Verständnis chemischer Wechselwirkungen“, von Chemetall (Frankfurt) und der Volkswagenstiftung unterstützt. Die Autoren danken Dr. D. Leusser und Dr. H. Ott für die Aufnahme der Beugungsdaten von **1**.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905470> zu finden.

metallverbindungen aus $\text{Py}_2\text{P}(\text{NHSiMe}_3)(\text{NSiMe}_3)$ zugänglich.^[13] Computergestützte Untersuchungen deuten auf eine Elektronenverarmung des Phosphoratoms in **1** hin, was es daher zu einer schlechten Lewis-Base gegenüber Organometalleinheiten macht.^[14] Das Py_2P^- -Ion enthält jedoch ein μ -verbrückendes Phosphoratom im komplexen Kation $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\{(\mu\text{-P})\text{Py}_2\}]^+$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) und ein σ - und π -donierendes P-Atom im dimeren $[(\text{pmdeta})\text{Cs}\{(\mu\text{-PyP})\text{Py}\}]_2$ ($\text{pmdeta} = \text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$), was andererseits auf Elektronendichteakkumulation am Phosphoratom hindeutet.^[15]

Um die Bindungssituation am Phosphoratom in $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Py})_2\text{P}]$ (**1**) aufzuklären, haben wir die Elektronendichteverteilung experimentell und theoretisch bestimmt.^[16] Die experimentelle Dichte basiert auf einer Multipolverfeinerung^[17] mit XD^[18] von hochaufgelösten $((\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 1.15 \text{ \AA}^{-1})$ Röntgendaten ($T = 100 \text{ K}$). Die theoretischen Daten wurden mit B3LYP/def2-TZVP mit Turbomole berechnet.^[19] Die Ergebnisse der topologischen Analyse^[20] sind in Tabelle 1 in Form der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ und des Laplace-Operators $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ nach Baders Quantentheorie von Atomen in Molekülen (QTAIM)^[21] gegeben.

Tabelle 1: Topologie ausgewählter Bindungen in $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Py})_2\text{P}]$ (**1**).^[a]

A–B	$d(\text{A–B})$ [Å]	$d(\text{A–BCP})$ [Å]	$d(\text{BCP–B})$ [Å]	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [e Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [e Å ⁻⁵]
P–C1	1.793	0.823	0.970	1.13(1)	–4.83(3)
	1.795	0.690	1.105	1.07	1.30
P–C6	1.787	0.831	0.957	1.25(1)	–6.25(3)
	1.795	0.690	1.105	1.07	1.28
N1–C1	1.363	0.827	0.537	2.27(1)	–24.32(5)
	1.370	0.852	0.511	2.17	–24.26
Al–N1	1.930	0.830	1.100	0.54(1)	5.96(2)
	1.955	0.798	1.157	0.45	7.96
Al–N2	1.926	0.829	1.097	0.49(1)	6.60(2)
	1.955	0.798	1.157	0.45	7.96

[a] $d(\text{A–B})$: Abstand zwischen Atomen A und B entlang des Bindungspfad; $d(\text{A–BCP})$, $d(\text{BCP–B})$: Abstände zwischen dem BCP und den Atomen A bzw. B; $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$: Elektronendichte am BCP; $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$: Laplace-Operator am BCP. Alle theoretischen Werte (kursiv) stammen aus B3LYP/def2-TZVP-Rechnungen.

Alle bindungskritischen Punkte (bond critical points, BCPs) sind in Richtung der elektropositiveren Atome verschoben. Die theoretischen BCP-Verschiebungen sind ausgeprägter als die experimentellen (z. B. $d(\text{P–BCP})$: exp. 0.823/0.831 Å; theo. 0.690/0.690 Å). Folglich unterscheiden sich die Werte der Elektronendichte an den BCPs für die theoretischen und experimentellen Untersuchungen leicht. Dieser Effekt ist wohl bekannt für kombinierte experimentelle und theoretische Untersuchungen.^[22] Der Laplace-Operator am BCP der P–C-Bindung ist nach der Berechnung leicht positiv ($\nabla^2\rho = +1.30/+1.28 \text{ e \AA}^{-5}$) und nach dem Experiment negativ ($\nabla^2\rho = -4.83/-6.25 \text{ e \AA}^{-5}$). Die Konturliniendarstellungen dagegen ähneln einander und sind auch den zwei P–Ph-Einfachbindungen in $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Li}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CHPy})(\text{NSiMe}_3)\}]$ ähnlich. Sie deuten daher nicht auf eine ausgeprägte Doppelbindung hin (Abbildung 1).^[23] Dies ist der erste Hinweis gegen eine Konjugation und daher gegen einen ausgeprägten

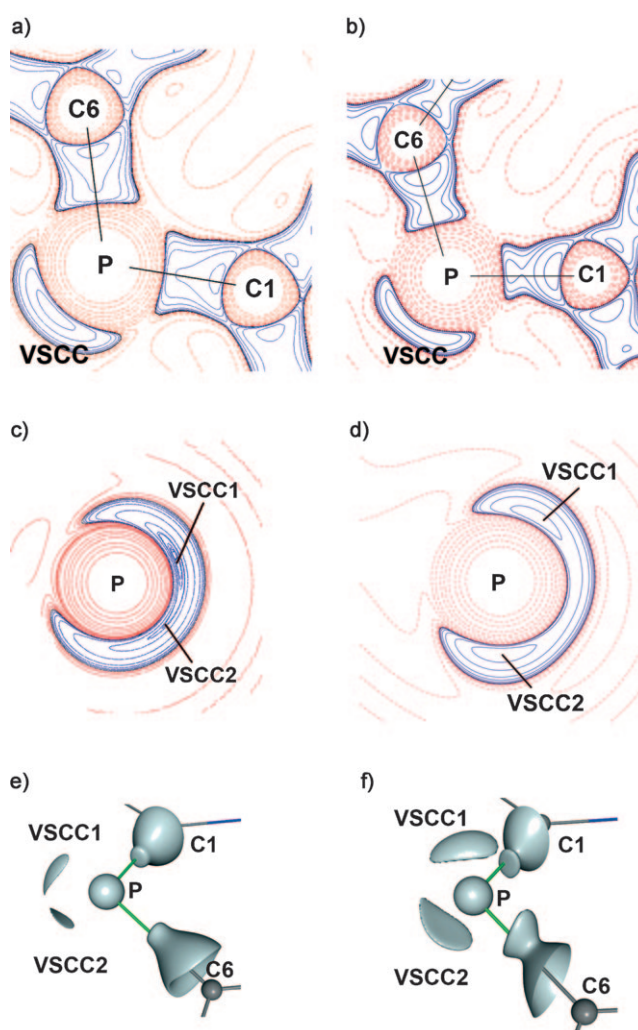


Abbildung 1. Theoretisch (links) und experimentell (rechts) bestimmte Verteilungen von $\nabla^2\rho$: a,b) in der C1–P–C6-Ebene und c,d) in der Ebene, die durch P und die beiden nicht-bindenden VSCCs in $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Py})_2\text{P}]$ (**1**) aufgespannt wird. Ladungskonzentrationen (blaue Linien) zeigen negative Werte von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, Ladungsverarmungen (rote Linien) zeigen positive Werte. e,f) Isoflächendarstellung von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ um P1 auf dem -4.9 e \AA^{-5} (e) und -4.0 e \AA^{-5} -Niveau (f), die die beiden freien Elektronenpaare in der nicht-bindenden Region anzeigen.

Beitrag der Grenzform **E** in Schema 2. Trotz des kurzen Bindungspfad von 1.79 Å deutet nichts auf einen P=C-Doppelbindungscharakter hin (P–C in Phosphabenzol^[24] ca. 1.74 Å und ca. 1.79 Å in Phospholiden^[25]).

Die Al–N-Bindungen sind wegen des positiven Laplace-Operators am BCP von ca. 6 e \AA^{-5} und der QTAIM-Ladungstrennung ausgeprägt ionisch (exp./theo.:^[26] $-1.21/-1.11$ und $-1.15/-1.09 \text{ e}$ für die beiden Stickstoffatome und $+2.04/+2.30 \text{ e}$ für Al). Die Ladung von $+0.56 \text{ e}$ am Phosphoratom deutet auf eine Elektronenverarmung hin. In der nichtbindenden Region nahe des Phosphoratoms wurde eine VSCC (Valenzschalenladungskonzentration, valence shell charge concentration) oberhalb und eine unterhalb der molekularen Ebene gefunden (exp.: $-5.58/-5.06 \text{ e \AA}^{-5}$; theo.: $-4.74/-5.32 \text{ e \AA}^{-5}$, siehe Abbildung 1). Gram-Charlier-Parameter für anharmonische Schwingung dritter und vierter Ordnung

für das Phosphoratom und dritter Ordnung für das Aluminiumatom in **1** sind mit verfeinert worden.^[27] Nur mit diesem Verfahren wird die Restelektronendichte in der ganzen Elementarzelle flach und gleichmäßig (was durch die parabolische Form der schwarzen Punkte in Abbildung 2 gezeigt

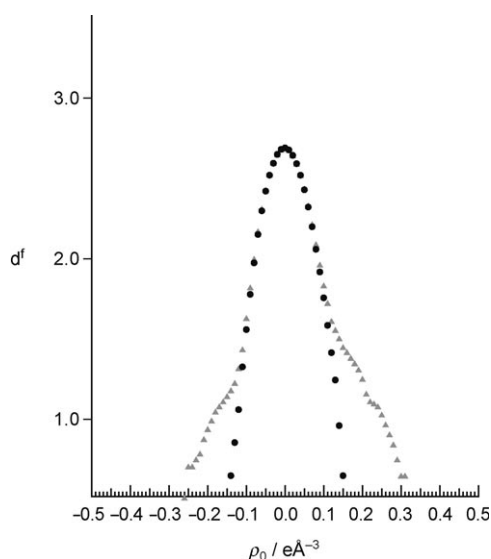


Abbildung 2. Restelektronendichteverteilung ρ_0 in der ganzen Elementarzelle von **1** vor (graue Dreiecke) und nach (schwarze Punkte) Berücksichtigung anharmonischer Schwingung. d^f = fraktale Dimension.

wird).^[28] Die Restelektronendichte wurde auf einem $106 \times 86 \times 141$ -Gitter berechnet.

Die leichte Verminderung des R -Werts von 1,64 % auf 1,55 % ist im Einklang mit einer ebenfalls kleinen Verringerung der Anzahl der Bruttoelektronen e_{gross} sowie mit einer geringen Zunahme von $d^f(0)$ von 2,6710 auf 2,6730. Die graphische Darstellung der Restelektronendichteverteilung in Abbildung 2 zeigt eine Abnahme der deutlich sichtbaren Schultern, wenn anharmonische Schwingungen mit verfeinert werden. Die Restelektronendichteverteilung wird also flacher ($\Delta\rho_0 = 0,57 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ sinkt auf $\Delta\rho_0 = 0,30 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). Außerdem ist die finale Restelektronendichte Gauß-verteilt und enthält daher keine strukturellen Informationen mehr.

In QTAIM werden die VSCCs als freie Elektronenpaare in verzerrt tetraedrisch angeordneten sp^3 -Orbitalen am Phosphoratom interpretiert, obwohl der VSCC1-P-VSCC2-Winkel mit $152,08^\circ$ beträchtlich größer als der Tetraederwinkel ist. Diese Orientierung der VSCCs kann wegen der symmetrisch-verbrückenden Position des Py_2P^- -Phosphanids zu zwei Eisenatomen in $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})\text{Py}_2]^+$ ($\text{Fe1-P-Fe2 } 120,49(7)^\circ$) oberhalb und unterhalb der Ebene des Anions angenommen werden,^[15] aber im Fall des Metallaphosphans $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Py})_2\text{P}]$ (**1**) ist diese Beobachtung bemerkenswert. Der kleine VSCC1-P-VSCC2-Winkel von etwa 70° in der Theorie wird auch für verschiedene Basissätze und Funktionale gefunden (siehe Hintergrundinformationen).

Aufgrund einfacher Elektronegativitätsüberlegungen könnte man vermuten, dass der Austausch der Phenylgrup-

pen in Ph_2P^- gegen Pyridylgruppen, die bessere π -Akzeptoren sind, zu einer Verschiebung negativer Ladung vom Phosphoratom auf die Ringstickstoffatome und damit zu ausgeprägtem P-C_{ipso}-Doppelbindungscharakter führen würde (**E** in Schema 2). Die Metallkoordination am Ringstickstoffatom würde diesen Effekt sogar noch unterstützen. Entgegen diesen Überlegungen deuten die experimentellen nicht-bindenden VSCCs am Phosphoratom in Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen auf die Gegenwart von zwei freien Elektronenpaaren wie in Struktur **F** (Schema 2) hin.

Die Orientierung der freien Elektronenpaare des P-Atoms scheint geeignet, um zwei Lewis-saure Organometallreste $\{(\text{L}_n)\text{M}\}$ zu koordinieren. Wenn die Dichte im Py_2P^- -Phosphanid geeignet ist, die μ -verbrückende Koordinationsweise^[14] in $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-P})\text{Py}_2]^+$ zu ermöglichen, könnte **1** ebenso als μ -verbrückendes Phosphan in einem zweikernigen Komplex dienen. Um diese Hypothese und die Lewis-Basizität von **1** experimentell zu überprüfen, synthetisierten wir einen zweikernigen metallorganischen Metallaphosphankomplex. Wir wählten $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ als geeignetes Startmaterial, weil das THF-Molekül leicht durch andere Lewis-Basen ersetzt werden kann und das zurückbleibende $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ weich genug für das ebenfalls weiche Metallaphosphan sein sollte.^[29] Phosphanide, die zwei Wolframatom verbrücken, sind aus anionischen Komplexen wie $[\{(\text{CO})_5\text{W}\}_2(\mu\text{-P})\text{H}_2]^-$ ^[30] und $[\{(\text{CO})_5\text{W}\}_2(\mu\text{-P})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ bekannt.^[31]

Daher wurde **1** mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ umgesetzt. Aus dem Reaktionsansatz wuchsen bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Wochen hellgelbe Kristalle. Überraschenderweise ergab die Röntgenstrukturanalyse eine Zusammensetzung der Bruttoformel $[\{(\text{OC})_5\text{W}\}_2(\mu\text{-P})\text{Py}_2(\text{H})]$ (**2**) (Abbildung 3).

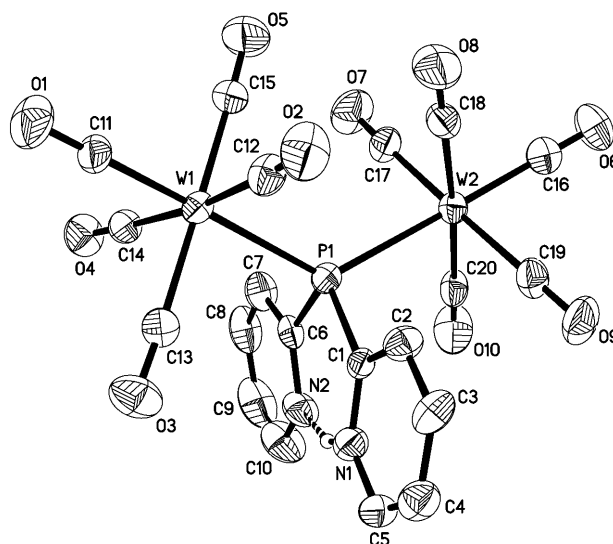


Abbildung 3. Die Struktur von $[\{(\text{OC})_5\text{W}\}_2(\mu\text{-P})\text{Py}_2(\text{H})]$ (**2**) im Festkörper; Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur das frei verfeinerte NH...N-Wasserstoffatom ist dargestellt, alle anderen Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: P1–C1 1,843(5), P1–C6 1,843(5), P1–W1 2,583(1), P1–W2 2,588(1), N1–H1 0,88(6), N2...H1 1,73(6); C1–P1–C6 $103,1(2)^\circ$, W1–P1–W2 $126,9(1)^\circ$.

Im Laufe der Reaktion wurde offensichtlich die Me_2Al^+ -Einheit abgespalten und durch ein Proton ersetzt. Das μ -verbrückende Phosphan $\text{PPy}_2(\text{H})$ verhält sich wie ein N-protoniertes Phosphanid. Nebenreaktionen mit Luft und Wasser können ausgeschlossen werden, weil die Reaktion mehrere Male unter strengen Inertgasbedingungen wiederholt wurde. Wir vermuten, dass aus Etherspaltungsreaktionen über C-H-Aktivierung von THF durch das Me_2Al^+ -Ion Protonen, unlösliche Aluminiumalkoxide und Enolate entstehen, die aus der Lösung ausfallen. Weitere Untersuchungen zur Identifizierung der Nebenprodukte sind in der Bearbeitung.

In $[(\text{OC})_5\text{W}]_2(\mu\text{-P})\text{Py}_2(\text{H})$ (**2**) ist das Wasserstoffatom des sekundären Phosphans an ein Ringstickstoffatom gebunden. Die Position des $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffatoms wurde durch Differenzfourieranalyse bestimmt und frei verfeinert. H1 ist zweifellos an N1 gebunden. Dies ist überraschend, da in der Ausgangsverbindung Dipyridylphosphan (HPPy_2) das Wasserstoffatom an das Phosphoratom gebunden ist (^{31}P -NMR: $^1J_{\text{P-H}} = 225 \text{ Hz}$; IR: $\nu_{\text{S(P-H)}} = 2312 \text{ cm}^{-1}$),^[32] und bisher zeigen nur Diacylphosphane Keto-Enol-Tautomerie in Lösung.^[33] Die symmetrische Koordination der zwei Wolframatom an das zentrale Phosphoratom geschieht an der Position der beiden freien Elektronenpaare gemäß Form **E** in Schema 2. Die P-W-Abstände stimmen fast mit denen in $[(\text{CO})_5\text{W}]_2[(\mu\text{-P})\text{H}_2]^-$ überein.^[24] Die zusätzliche negative Ladung der H_2P^- -Brücke im Vergleich zum neutralen $\text{PPy}_2(\text{H})$ in **2** sorgt offenbar nicht für kleinere Abstände zu den Lewis-sauren Wolframatom. Nur die zwei elektronenziehenden F_5C_6 -Gruppen im verbrückenden $(\text{F}_5\text{C}_6)_2\text{P}^-$ bedingen eine Verlängerung der P-W-Bindung um etwa 4 pm und einen kleineren W-P-W-Winkel von 118° gegenüber 127° in den beiden ersten Beispielen.

Trotz des hohen π -Akzeptorvermögens der Pyridylringe ist das protonierte Phosphanid $\text{PPy}_2(\text{H})$ in **2** fähig, zwei freie Organometalleinheiten zu verbrücken. Die Elektronendichte in den beiden freien Elektronenpaaren ist in der Lage, zwei freie $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Reste zu koordinieren. Jedoch bleibt die Frage offen, in welchem Ausmaß die Dichte dieser Elektronenpaare als vollwertiger Vier-Elektronen-Donor gezählt werden kann. Weitere Arbeiten zur Klärung dieser Frage sind im Gange.

Experimentelles

Röntgenstrukturuntersuchungen an **1** und **2**: Die Datensätze wurden an ölbeschichteten, schockgekühlten Kristallen auf einem BRUKER-SMART-APEX-Diffraktometer mit D8-Goniometer aufgenommen (Graphit-monochromatisierte MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; ausgestattet mit einer Tieftemperaturkühlung; ω -Scan-Modus bei $100(2) \text{ K}$ (**1**) und $173(2) \text{ K}$ (**2**)).^[34] Die Daten wurden mit SAINT^[35] integriert, und eine empirische Absorptionskorrektur mit SADABS^[36] wurde angewendet. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[37] und mit Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methoden gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97).^[37] Kristalldaten für **1**: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{AlN}_2\text{P}$, $M = 244.20 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.5952(7)$, $b = 8.6205(6)$, $c = 14.1052(9) \text{ \AA}$, $\beta = 104.8630(10)^\circ$, $V = 1245.21(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.303 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.265 \text{ mm}^{-1}$, 122823 gemessene Reflexe, 15640 unabhängige, $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.0285$, $wR2(I > 2\sigma(I)) = 0.0996$. Multipolverfeinerung von **1**: $R(F^2) = 0.0155$, $R_w(F^2) = 0.0258$, $\text{GoF} = 2.3508$. In der Verfeinerung erhalten die Methylgruppen die gleichen Multipolparameter.

Atomare Dichten für P, N, C1/C6 und C11/C12 werden bis zu Hexadecapolen beschrieben, für alle anderen Kohlenstoffatome bis zu den Octapolen. Für die H-Atome wurde ein bindungsgerichteter Dipol verwendet. Kristalldaten für **2**: $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PW}_2$, $M = 835.96 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.3660(14)$, $b = 10.7247(16)$, $c = 13.2079(20) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.317(3)$, $\beta = 87.413(3)$, $\gamma = 67.030(3)^\circ$, $V = 1199.8(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.314 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 9.703 \text{ mm}^{-1}$, 20962 gemessene Reflexe, 4768 unabhängige, $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.0280$, $wR2(I > 2\sigma(I)) = 0.0619$. CCDC 611063 (**1**) und 611064 (**2**) 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.

Eingegangen am 29. September 2009,
veränderte Fassung am 11. November 2009
Online veröffentlicht am 4. März 2010

Stichwörter: Aluminium · Computerchemie · Donor-Akzeptor-Systeme · Elektronendichte · Phosphan

- [1] B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt, *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [2] Die aktuellste CSD-Version 5.30 des Cambridge Crystallographic Data Centre vom November 2008 liefert 2381 Einträge von verbrückenden R_2P^- -Diorganophosphaniden in einer mindestens zweikernigen Metallverbindung, von denen 2217 Übergangsmetallkomplexe sind.
- [3] a) H. Werner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 956–972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 938–954.
- [4] a) A. Albinati, F. Lianza, M. Pasquali, M. Sommovigo, P. Leoni, P. S. Pregosin, H. Rüegger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4690–4692; b) P. Leoni, M. Pasquali, M. Sommovigo, F. Laschi, P. Zanello, A. Albinati, F. Lianza, P. S. Pregosin, H. Rüegger, *Organometallics* **1993**, *12*, 1702–1713.
- [5] a) P. H. M. Budzelaar, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, A. G. Orpen, *Organometallics* **1992**, *11*, 23–25; b) T. Murahashi, T. Otani, T. Okuno, H. Kurosawa, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 547–550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 537–540.
- [6] a) A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8592–8593; b) A. L. Balch, B. J. Davis, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3937–3942.
- [7] a) M. Sauthier, B. Le Guennic, V. Deborde, L. Toupet, J.-F. Halet, R. Réau, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 234–237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 228–231; b) F. Leca, M. Sauthier, V. Deborde, L. Toupet, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3785–3795.
- [8] a) T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4069–4072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3909–3911; b) T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 728–736.
- [9] A. Steiner, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 444–446.
- [10] F. Baier, Z. Fei, H. Gornitzka, A. Murso, S. Neufeld, M. Pfeiffer, I. Rüdenauer, A. Steiner, T. Stey, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 111–127.
- [11] a) H. Gornitzka, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 695–698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 693–695; b) H. Gornitzka, D. Stalke, *Organometallics* **1994**, *13*, 4398–4405.
- [12] H. Gornitzka, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 311–317.
- [13] S. Wingerter, M. Pfeiffer, A. Murso, C. Lustig, T. Stey, V. Chandrasekhar, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1381–1388.
- [14] a) M. Pfeiffer, F. Baier, T. Stey, D. Leusser, D. Stalke, B. Engels, D. Moigno, W. Kiefer, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 299–311; b) M.

- Pfeiffer, A. Murso, L. Mahalakshmi, D. Moigno, W. Kiefer, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3222–3234.
- [15] M. Pfeiffer, T. Stey, H. Jehle, B. Klüpfel, W. Malisch, V. Chandrasekhar, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2001**, 337–338.
- [16] Gasphasenrechnungen. Alle Frequenzen sind positiv. Topologische Analysen wurden mit AIM2000 durchgeführt und die Integration der atomaren Bassins mit DGRID-4.2 und BASIN-4.2.
- [17] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, 34, 909–921.
- [18] A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. R. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, XD2006—A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors, **2006**.
- [19] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372–1377; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; c) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305; d) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169; e) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 104–111; f) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354; g) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124; h) M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9183–9190.
- [20] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 545–559.
- [21] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [22] J. Henn, D. Ilge, D. Leusser, D. Stalke, B. Engels, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9442–9452.
- [23] N. Kocher, D. Leusser, A. Murso, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3622–3631.
- [24] A. J. Ashe III, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 105, 125–155.
- [25] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327–1362.
- [26] M. Kohout, DGrid/Basin, v 4.2, Radebeul, **2007**.
- [27] a) P. R. Mallinson, T. Koritsanszky, E. Elkaim, N. Li, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1988**, 44, 336–342; b) J. Schefer, D. Schwarzenbach, P. Fischer, T. Koetzle, F. K. Larsen, S. Haussühl, M. Rüdinger, G. McIntyre, H. Birkedal, H.-B. Bürgi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, 54, 121–128; c) E. A. Zhurova, Y. Ivanov, V. Zavodnik, V. Tsirelson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, 56, 594–600; d) F. Haarmann, H. Jacobs, M. Reehuis, A. Loose, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, 56, 988–992.
- [28] a) K. Meindl, J. Henn, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 404–418; b) K. Meindl, J. Henn, N. Kocher, D. Leusser, K. A. Zachariasse, G. M. Sheldrick, T. Koritsanszky, D. Stalke, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 9684–9691.
- [29] a) T. Stey, J. Henn, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2007**, 413–415; b) T. Stey, M. Pfeiffer, J. Henn, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3636–3642.
- [30] U. Vogel, K.-C. Schwan, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2062–2065.
- [31] B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann, I. Pantenburg, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3633–3641.
- [32] A. Steiner, D. Stalke, *Organometallics* **1995**, 14, 2422–2429.
- [33] a) G. Becker, H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 77–90; b) G. Becker, W. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 7–23; c) G. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 33–42.
- [34] a) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171–178; b) T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 465–468; c) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615–619.
- [35] Bruker AXS Inc., SAINT, v 7.23A, Madison (WI), USA, **2006**.
- [36] G. M. Sheldrick, SADABS, v 2006/2, Göttingen, **2006**.
- [37] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122.