UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

Reaktivitätsverhalten subvalenter Hauptgruppenmetallorganyle gegenüber Verbindungen der fünften Hauptgruppe: Neue Wege zur Darstellung von Dipnictenen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

Vorgelegt von:

M. Sc. Lars Tuscher

geboren am 23. August 1986 in Mülheim an der Ruhr

Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen

Essen 2018

Die durchgeführten Arbeiten der hier vorliegenden Dissertation fanden im Zeitraum zwischen Januar 2015 und Dezember 2017 im Fachbereich für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz an der Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, statt.

Tag der Disputation: 06. Juli 2018

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Stephan Schulz
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Georg Jansen

Prüfungsvorsitzende: Frau Prof. Dr. Karin Stachelscheid

Meiner Mutter gewidmet

„Science is like sex: sometimes something useful comes out,
but that is not the reason we are doing it "

- Richard Phillips Feynman -

Inhaltsübersicht

Inhaltsübersicht ..... **I**
Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole ..... **IV**
Abbildungsverzeichnis ..... **VI**
Tabellenverzeichnis ..... **XI**
1. Einleitung **12**
1. Introduction **13**
2. Theoretischer Teil **14**
2.1 Liganden zur Stabilisierung subvalenter Verbindungen 14
2.1.1 Der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand 14
2.1.2 Der β-Diketiminat-Ligand 16
2.2 Subvalente Verbindungen des Magnesiums 19
2.2.1 Darstellung subvalenter Magnesium(I)-Verbindungen 19
2.2.2 Bindungsverhältnisse in $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ 21
2.2.3 Reaktivität von $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ 22
2.3 Subvalente Verbindungen der dritten Hauptgruppe 26
2.3.1 Darstellung subvalenter Verbindungen der 3. Hauptgruppe 26
2.3.2 Bindungsverhältnisse von ddpAl und ddpGa 29
2.3.3 Reaktivität von ddpAl und ddpGa 30
2.4 Höhere E=E-Doppelbindungen der 5. Hauptgruppe 33
3. Ziel der Arbeit **36**
4. Durchführung und Diskussion **38**
4.1 Darstellung der subvalenten Reduktionsmittel 38
4.1.1 Einelektronenreduktionsmittel $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ 38
4.1.2 Zweielektronenreduktionsmittel ddpAl und ddpGa 39
4.2 Darstellung der Verbindungen der 5. Hauptgruppe 41
4.2.1 Antimonalkyle 41
4.2.2 Arsen- und Antimonamide 41
4.3 Reaktivitätsstudien von $[ddpMg]_2$ **1** und $[ttpMg]_2$ **2** 42
4.3.1 Reaktivität von $[ddpMg]_2$ **1** gegenüber Sb-Alkylen 42
4.3.1.1 Reaktion von $[ddpMg]_2$ **1** mit $SbMe_3$ **5** 42
4.3.1.2 Reaktion von $[ddpMg]_2$ **1** mit $SbEt_3$ **6** 46
4.3.1.3 Reaktion von $[ddpMg]_2$ **1** mit Sb^nBu_3 **7** und Sb^iBu_3 **8** 48
4.3.2 Reaktivität von $[ttpMg]_2$ **2** gegenüber Sb-Alkylen 50
4.3.2.1 Reaktion von $[ttpMg]_2$ **2** mit $SbMe_3$ **5** 50
4.3.2.2 Reaktion von $[ttpMg]_2$ **2** mit $SbEt_3$ **6** 54
4.3.3 Vergleich zwischen $[ddpMg]_2$ **1** und $[ttpMg]_2$ **2** 55

4.4 Reaktivitätsstudien von ddpAl **3** und ddpGa **4** ... 58
4.4.1 Reaktivität gegenüber Antimonverbindungen ... 58
4.4.1.1 Reaktivität gegenüber Antimontriamiden ... 58
4.4.1.2 Reaktivität gegenüber $SbCl_3$ ... 62
4.4.1.3 Thermische Stabilität und Reaktivität ... 64
4.4.1.4 Reaktivitätsvergleich ... 74
4.4.1.5 Vergleichende Strukturdiskussionen ... 78
4.4.1.6 Quantenchemische Studien ... 85
4.4.2 Reaktivität gegenüber Arsenverbindungen ... 88
4.4.2.1 Reaktivität gegenüber Arsenamiden ... 88
4.4.2.2 Reaktivität gegenüber $AsCl_3$ ... 96
4.4.2.3 Reaktivitätsvergleich ... 97
4.4.2.4 Vergleichende Strukturdiskussion ... 99
4.4.2.5 Quantenchemische Studien ... 103
4.4.3 Reaktivität gegenüber Phosphorverbindungen ... 105
4.4.3.1 Reaktivität gegenüber $P(NMe_2)_3$ ... 105
4.4.3.2 Reaktivität gegenüber PCl_3 und PBr_3 ... 105
4.4.3.4 Strukturdiskussion ... 112
5. Zusammenfassung und Ausblick ... 114
5. Summary and Outlook ... 119
6. Experimenteller Teil ... 122
6.1 Grundlegende Anmerkungen zu den Arbeitstechniken ... 122
6.2 Verwendete Chemikalien ... 123
6.3 Analytik ... 124
6.3.1 NMR-Spektroskopie ... 124
6.3.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ... 125
6.3.3 Infrarotspektroskopie ... 126
6.3.4 Schmelzpunktbestimmung ... 126
6.3.5 Elementaranalyse ... 126
6.3.6 Quantenchemische Rechnungen ... 127
6.4 Analytische Methoden ... 128
6.4.1 NMR-Spektroskopie ... 128
6.4.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ... 133
6.5 Synthesen ... 137
6.5.1 Synthese von $[ttpMg(\mu\text{-}Me)]_2$ **16** ... 137
6.5.2 Synthese von $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17** ... 138
6.5.3 Synthese von $[ddp(EtMeN)Ga]_2Sb_2$ **18** ... 140
6.5.4 Synthese von $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19** ... 142

6.5.5 Synthese von [ddp(Me$_2$N)Ga$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** 144
6.5.6 Synthese von [ddp(Cl)Ga$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21** 146
6.5.7 Synthese von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$As$_2$ **22** 148
6.5.8 Synthese von [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] **23** 150
6.5.9 Synthese von [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ **24** 152
6.5.10 Synthese von [ddp(Cl)Ga]$_2$As$_2$ **25** 154
6.5.11 Synthese von [ddp(Cl)Ga]$_2$PCl **26** 156
6.5.12 Synthese von [ddp(Br)Ga]$_2$PBr **27** 158
7. Literaturverzeichnis 160
8. Danksagung 171
9. Anhang 173
9.1 Verbindungsverzeichnis 173
9.2 Kristallographischer Anhang 174
9.2.1 Kristallstruktur von [ttpMg(μ-Me)]$_2$ **16** 174
9.2.2 Kristallstruktur von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17** 178
9.2.3 Kristallstruktur von [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18** 182
9.2.4 Kristallstruktur von [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** 186
9.2.5 Kristallstruktur von [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** 190
9.2.6 Kristallstruktur von [(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21** 194
9.2.7 Kristallstruktur von [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] **23** 197
9.2.8 Kristallstruktur von [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ **24** 201
9.2.9 Kristallstruktur von [ddp(Cl)Ga]$_2$As$_2$ **25** 207
9.2.10 Kristallstruktur von [ddp(Br)Ga]$_2$PBr **27** 211
9.3 Spektroskopischer Anhang 216
9.4 EDX-Analysen 237
9.5 Theoretische Rechnungen 239
9.6 Publikationsliste 248
9.7 Erklärung 249
9.8 Lebenslauf 250

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

°	Grad
Å	Angstrom = 10^{-10} m
Abb.	Abbildung
Äq.	Äquivalente
AIM	*atoms in molecules*
Ar	Aryl
Bbt	2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]-phenyl
Bbp	2,6-bis[bis(phenyl)methyl]-4-(methyl)phenyl
Bbp‘	2,6-bis[bis(phenyl)methyl]-4-(*iso*-propyl)phenyl
Bdp	2,6-bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)phenyl
Btp	2,4-bis(*tert*-butyl)-6-(CH_2NEt_2)phenyl
cm^{-1}	reziproke Zentimeter
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
Dab	[(2,6-$^{i}Pr_2$-C_6H_3)NCH]$_2$
ddp	2-(2,6-diisopropylphenylamino)-4-(2,6-diisopropylphenylimino)-2-penten
DFT	Dichtefunktional-Theorie
Dipp	2,6-Di-*iso*-propylphenyl
dmap	4-Dimethylaminopyridin
E	Element, Energie
EA	Elementaranalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Et	Ethyl
et al.	und weitere
Fa.	Firma
Fc*	2,5-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)ferrocenyl
IR	Infrarot
g	Gramm
h	Stunde
HOMO	*highest occupied molecular orbital*
Hz	Hertz
^{i}Bu	*iso*-Butyl
^{i}Pr	*iso*-Propyl
J	Kopplungskonstante
kcal	Kilokalorien
λ	Wellenlänge
LUMO	*lowest unoccupied molecuar orbital*
µL	Mikroliter

M	Metall
m	multiplett, meter
Me	Methyl
Mes	Mesityl
mL	Milliliter
mg	Milligramm
MO	Molekülorbital
mol	Mol
mmol	Millimol
mbar	millibar
Me	Methyl
η	Haptizität
MHz	Megahertz
NHC	*N*-Heterocyclisches Carben
^{n}Bu	*n*-Butyl
NBO	*natural bond orbital*
NMR	*Nuclear Magnetic Resonance*
ppm	parts per million
Priso	[(DippN)$_2$CN^{i}Pr$_2$]
q	Quartett
R, R^{I}	organischer Rest
s	Singulett, siehe
sept	Septett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
Tab.	Tabelle
Tbt	2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl
Tf	SO_2CF_3
Trip	2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl
^{t}Bu	*tert*-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetraethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
ttp	2-(2,4,6-trimethylphenylamino)-4-(2,4,6-trimethylphenyllimino)-2-penten
X	Halogen

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Molekülorbitale des π-Systems des Cp-Anions. 14
Abb. 2: Bindungsmöglichkeiten von E an Cp*. 15
Abb. 3: Struktur eines *β*-Diketiminat-Anions. 16
Abb. 4: *β*-Diketimin ddpH und deprotoniertes *β*-Diketiminat. 17
Abb. 5: Molekülorbitalschema für *β*-Diketiminat $C_3H_5N_2$. 18
Abb. 6: Mögliche Bindungsmodifikationen von *β*-Diketiminaten. 19
Abb. 7: Darstellung von $[ddpMg]_2$. 20
Abb. 8: Darstellung von $[ttpMg]_2$. 20
Abb. 9: Kristallstruktur von $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$. 21
Abb. 10: Reaktion von $[ddpMg]_2$ mit Cyclohexylcarbodiimid CyNCNCy. 22
Abb. 11: Reaktion von $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ mit 1-Adamantylazid Ad-N_3. 23
Abb. 12: Reaktion von $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ mit ^{t}BuNCO. 23
Abb. 13: Reaktion von $[ttpMg]_2$ mit Anthracen $C_{14}H_{10}$. 24
Abb. 14: Reduktion von dreiwertigen Aluminium Amidinat- und Guanidinat- alanen $LAlH_2$. 25
Abb. 15: Darstellung eines platinkoordinierten Diborenkomplexes durch Reduktion mit $[ttpMg]_2$. 25
Abb. 16: Reduktion von Amidinat-tetrelchloriden mit $[ttpMg]_2$. 25
Abb. 17: Darstellung eines NHC-stabilisierten Digermens und Distannens durch Reduktion mit $[RMg]_2$ (R = ddp, ttp). 26
Abb. 18: Darstellung von Tetraorganoditrielen $[R_2M]_2$. 26
Abb. 19: Darstellung von AlCl und GaCl. 27
Abb. 20: Darstellung von $[Cp^*Al]_4$. 27
Abb. 21: Kristallstrukturen von $[Cp^*Al]_4$ und $[Cp^*Ga]_6$. 28
Abb. 22: Kristallstrukturen von ddpAl, ddpGa und ddpIn. 28
Abb. 23: MO-Schema von ddpAl und ddpGa. 29
Abb. 24: Reaktionen von ddpAl und ddpGa mit weißem Phosphor. 30
Abb. 25: Reaktion von ddpAl und ddpGa mit 2,6-$Trip_2$-C_6H_3-N_3. 30
Abb. 26: Reaktionen von ddpGa mit N_2O und S_8. 31
Abb. 27: Reaktion von ddpAl mit O_2 und S_8. 31
Abb. 28: Reaktion von ddpAl mit Acetylen C_2H_2. 31
Abb. 29: Reaktion von ddpGa mit GaX_3 (X = Cl, Me). 32
Abb. 30: Erstes Diphosphen und Diarsen nach *Yoshifuji*- und *Cowley et al*. 33

Abb. 31: Darstellung des ersten Distibens und Dibismutens von *Tokitoh et al.* 34
Abb. 32: Darstellung des magnesiumsubstituierten Polystibids. 36
Abb. 33: Bindungsinsertion in E_2Et_4. 36
Abb. 34: Bindungsinsertion in $BiEt_3$. 37
Abb. 35: Reaktion von ddpGa mit BiR_3 37
Abb. 36: Synthese von ddpH 38
Abb. 37: Synthese von ttpH 38
Abb. 38: Darstellung von $[ddpMg]_2$ **1** und $[ttpMg]_2$ **2**. 39
Abb. 39: Darstellung von $ddpAlMe_2$. 39
Abb. 40: Darstellung von $ddpAlI_2$ 39
Abb. 41: Darstellung von ddpAl **3**. 40
Abb. 42: Lithiierung von ddpH 40
Abb. 43: Darstellung von „GaI“. 40
Abb. 44: Darstellung von ddpGa **4**. 40
Abb. 45: Darstellung der Antimontrialkyle **5** - **8**. 41
Abb. 46: Darstellung der Antimontriamide **9** - **13**. 41
Abb. 47: Darstellung der Arsentriamide **14** und **15**. 41
Abb. 48: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **1** mit **5** in Toluol-d_8. 42
Abb. 49: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **1** mit **5** in verschiedenen molaren Verhältnissen. 43
Abb. 50: Reaktionsspektrum mit Produkten der Reaktion von **1** mit **5**. 44
Abb. 51: Möglicher Reaktionsverlauf zwischen **1** und **5**. 45
Abb. 52: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **1** mit **6** in Toluol-d_8. 46
Abb. 53: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **1** mit **6** in verschiedenen molaren Verhältnissen. 47
Abb. 54: Reaktionsspektrum mit Produkten der Reaktion von **1** mit **6**. 47
Abb. 55: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **1** mit **7** in Toluol-d_8. 49
Abb. 56: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **1** mit **8** in Toluol-d_8. 49
Abb. 57: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **2** mit **5** in Toluol-d_8. 51
Abb. 58: ^{1}H-NMR-Spektrum von **16** in THF-d_8. 52
Abb. 59: Molekülstruktur von $[ttpMg(\mu\text{-}Me)]_2$ **16** im Festkörper. 53
Abb. 60: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **2** mit **6** in Toluol-d_8. 55
Abb. 61: Vergleich der Reaktionsspektren von **1** mit **5** - **8**. 56
Abb. 62: Vergleich der Reaktionsspektren von **2** mit **5** - **6**. 56

Abb. 63: Reaktionsspektrum nach der Thermolyse von **1**. 57
Abb. 64: Reaktion von **4** mit **9** unter Bildung von **17**. 58
Abb. 65: Roter, kristalliner Feststoff von **17**. 59
Abb. 66: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktion von **4** mit **13** in Toluol-d_8. 59
Abb. 67: Reaktionsprodukte der Reaktion von **4** mit **13** unter einem Lichtmikroskop. 60
Abb. 68: ^{1}H-NMR-Spektrum von **18** in Toluol-d_8. 61
Abb. 69: Reaktion von **4** mit **13** unter Bildung von **18**. 62
Abb. 70: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktion von **4** mit $SbCl_3$ in Toluol-d_8. 63
Abb. 71: ^{1}H-NMR-Spektrum von **19** in Toluol-d_8. 63
Abb. 72: Reaktion von **4** mit $SbCl_3$ unter Bildung von **19**. 64
Abb. 73: ^{1}H-NMR-Spektrum der Thermolyse von **17** in Toluol-d_8. 65
Abb. 74: Thermolysespektrum von **17** im Vergleich mit Spektren von **4** und ddpGa$(NMe_2)_2$ in Toluol-d_8. 65
Abb. 75: Thermolyse von **17** zu **20**. 66
Abb. 76: ^{1}H-NMR-Spektrum von **20** in Toluol-d_8. 66
Abb. 77: Thermolysespektrum von **18** im Vergleich zum Reaktionspektrum von ddpGa **4** mit $Sb(NMeEt)_3$ **13** in Toluol-d_8. 67
Abb. 78: Thermolysespektrum von **19** im Vergleich mit Spektren von **4** und ddpGaCl_2 in Toluol-d_8. 68
Abb. 79: Thermolyse von **19** zu **21**. 69
Abb. 80: ^{1}H-NMR-Spektrum von **21** in Toluol-d_8. 69
Abb. 81: Reaktion von **19** mit $LiNMe_2$ in Toluol-d_8. 70
Abb. 82: Reaktion von **19** mit LiNMeEt in Toluol-d_8. 71
Abb. 83: Reaktion von **21** mit $LiNMe_2$ in Toluol-d_8. 72
Abb. 84: Reaktion von **17** mit $GaCl_3$ in Toluol-d_8. 72
Abb. 85: Reaktion von **20** mit $GaCl_3$ in Toluol-d_8. 73
Abb. 86: Reaktivitätsstudien von **17** bis **21** mit $LiNR_2$ und $GaCl_3$. 74
Abb. 87: Allgemeines Reaktionsschema für die Bildung der Distibene **17** – **19**. 74
Abb. 88: Möglicher Mechanismus für die Bildung der Distibene **17** – **19**. 76
Abb. 89: Molekülstruktur von $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17** im Festkörper. 78
Abb. 90: Molekülstruktur von $[ddp(EtMeN)Ga]_2Sb_2$ **18** im Festkörper. 78
Abb. 91: Molekülstruktur von $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19** im Festkörper. 79
Abb. 92: Molekülstruktur von $[(ddp(Me_2N)Ga)_2(\mu,\eta^{1:1}\text{-}Sb_4)]$ **20** im Festkörper. 80

Abb. 93: Molekülstruktur von [(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21** im Festkörper. 80
Abb. 94: ELF-Verteilung für **18** und **19**. 86
Abb. 95: ELF-Verteilung für **20** und **21**. 87
Abb. 96: Reaktion von **4** mit **14** in Mesitylen-d$_{12}$ und Vergleich mit ddpGa(NMe$_2$)$_2$. 89
Abb. 97: Reaktion von **4** mit **14** unter Bildung von **22**. 90
Abb. 98: Reaktion von **4** mit **15** in Toluol-d$_8$. 91
Abb. 99: ^{1}H-NMR-Spektrum von **23** in Toluol-d$_8$. 92
Abb. 100: Vergleich des Reaktionsspektrums zwischen **4** und **15** mit möglichen Eliminierungsprodukten. 93
Abb. 101: Bildung von **23**. 93
Abb. 102: Reaktion von **3** mit **14** in Toluol-d$_8$. 94
Abb. 103: ^{1}H-NMR-Spektrum von **24** in Toluol-d$_8$. 95
Abb. 104: Reaktion von **3** mit **14** unter Bildung von **24**. 95
Abb. 105: ^{1}H-NMR-Spektrum von **25** in Toluol-d$_8$. 96
Abb. 106: Reaktion von **4** mit AsCl$_3$ unter Bildung von **25**. 97
Abb. 107: Molekülstruktur von [ddp(Cl)Ga]As$_2$[Ga(NMe$_2$)ddp] **23** im Festkörper.. 99
Abb. 108: Molekülstruktur von [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ **24** im Festkörper. 99
Abb. 109: Molekülstruktur von [ddp(Cl)Ga]$_2$As$_2$ **25** im Festkörper. 100
Abb. 110: ELF-Verteilung für **23** und **24**. 104
Abb. 111: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktion von **4** mit PCl$_3$ in Toluol-d$_8$. 106
Abb. 112: ^{31}P-NMR-Spektren der Reaktion von **4** mit PCl$_3$ in Toluol-d$_8$. 107
Abb. 113: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktion von **4** mit PBr$_3$ in Toluol-d$_8$. 108
Abb. 114: ^{1}H-NMR-Spektrum von **27** in Toluol-d$_8$. 108
Abb. 115: ^{31}P-NMR-Spektrum von **27** in Toluol-d$_8$. 109
Abb. 116: Reaktion von **4** mit PX$_3$ unter Bildung von **26** und **27**. 109
Abb. 117: ^{1}H-NMR-Spektren der Thermolyse von **26**. 110
Abb. 118: ^{31}P-NMR-Spektren der Thermolyse von **26**. 111
Abb. 119: ^{31}P-Thermolysespektrums zwischen δ = –130 und –320 ppm. 111
Abb. 120: Molekülstruktur von [ddp(Br)Ga]$_2$PBr **27** im Festkörper. 112
Abb. 121: Festkörperstruktur von **16**.. 114
Abb. 122: Festkörperstrukturen von **19**, **25** und **27**. 115
Abb. 123: Festkörperstrukturen von **17** und **18**. 116
Abb. 124: Festkörperstrukturen von **24** und **23**. 117
Abb. 125: Festkörperstrukturen von **20** und **21**. 117

Abb. 126: Richtungsquantelung von *P* im Magnetfeld für *I* = 1/2 und 1. 129
Abb. 127: Darstellung der Aufspaltung der Kernmomente mit *I* = 1/2..... 130
Abb. 128: Energieniveaus für Kerne mit für *I* = 1/2 und 1..... 130
Abb. 129: Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers. 132
Abb. 130: Wellenlängen elektromagnetischer Strahlung 133
Abb. 131: Elementarzelle in einem Translationsgitter. 134
Abb. 132: Achsenabschnitte einer Netzebene mit den Miller'schen Indizes..... 135
Abb. 133: Beugung an einer Netzebenenschar und konstruktive Interferenz. 135

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Bindungswinkel von R-E=E-R. 35
Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für **16** und **I**. 54
Tab. 3: Mg-Bindungswinkel für **16** und **I**. 54
Tab. 4: ^{1}H-NMR-Verschiebungen für **17** – **21** in Toluol-d_8. 73
Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für **17**, **18** und **19**. 82
Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für **20** und **21**. 84
Tab. 7: ^{1}H-NMR-Verschiebungen für **23** – **25** in Toluol-d_8. 97
Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für **23**, **24** und **25**. 101
Tab. 9: Bindungslängen und -winkel der Dipnictene **17** – **19** und **23** – **25** 103
Tab. 10: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **27**. 113
Tab. 11: Verwendete Chemikalien. 123
Tab. 12: Nach Literaturvorschrift synthetisierte Verbindungen. 124

1. Einleitung

Die Borgruppe, auch als Trielgruppe bezeichnet, umfasst die Elemente Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium, wobei der metallische Charakter dieser Elemente von Bor in Richtung des Thalliums zunimmt. Sie kommen in einem natürlichen Massenverhältnis von 100 : 100000 : 160 : 1 : 5 vor.[1] Die Organometallchemie dieser Elemente wird vor allem von Verbindungen des Bors und Aluminiums geprägt, jedoch sind ebenfalls viele Organometallverbindungen des Galliums, Indiums und Thalliums bekannt.[2] Die Chemie der Triele wird von ihrer bevorzugten formalen Oxidationsstufe +III dominiert, während Thalliumverbindungen aufgrund des Effektes des inerten Elektronenpaares bevorzugt die Oxidationsstufe +I einnehmen.[1,2] In den letzten Jahrzehnten rückten vor allem die Synthese sowie Untersuchungen der Reaktivitätseigenschaften subvalenter Aluminium-, Gallium- und Indiumverbindungen in den Fokus der Grundlagenforschung der dritten Hauptgruppe.[2] Subvalente Verbindungen unterschreiten ihre formal bevorzugte Oxidationsstufe und bilden Metall-Metall-Bindungen aus. Sie zeichnen sich durch ein gesteigertes Reaktivitätspotential aus, weshalb Verbindungen solchen Typs sterisch anspruchsvolle Schutzgruppen bedürfen, um Disproportionierungen oder Oligomerisierungen zu verhindern.[2] In den Jahren 1988 und 1989 konnten *Uhl et al*. mit $R_2M\text{-}MR_2$ (M = Al,[3] Ga,[4] In;[5] R = $CH(SiMe_3)_3$) die ersten Vertreter zweiwertiger Verbindungen der dritten Hauptgruppe darstellen. Wenig später konnten *Schnöckel et al*. ausgehend von metastabilen, subvalenten Al(I)Cl-[6] und Ga(I)Cl-Lösungen[7] die ersten stabilen Organoaluminium- und Galliumverbindungen $[Cp^*Al]_4$[8] und $[Cp^*Ga]_6$[9] darstellen, in welchen Aluminium und Gallium in der formalen Oxidationsstufe +I vorliegen. Die Darstellung monomerer Aluminium(I)- und Gallium(I)-Verbindungen gelangen Anfang der 2000er Jahre *Roesky*-[10] und *Power et al*.[11] unter Zuhilfenahme sterisch anspruchsvoller *β*-Diketiminat-Liganden. Seither sind Studien über das Reaktivitätsverhalten solcher Verbindungen von großem Interesse und Bestandteil vieler Arbeitsgruppen in der präparativen metallorganischen Chemie.[12]

1. Introduction

The boron group includes the elements boron, aluminum, gallium, indium and thallium. The metallic character of these elements increases from boron toward thallium. They occur in a natural mass ratio of 100 : 100000 : 160 : 1 : 5.[1] The organometallic chemistry of these elements is dominated by compounds of boron and aluminum but many organometallic compounds of gallium, indium and thallium are also known.[2] Their chemistry is dominated by their formal oxidation state +III, but compounds of thallium are also stable in the oxidation state +I due to the effect of the inert electron pair.[1,2] In recent decades, research has mainly focused on investigations in synthesis and reactivity properties of low valent compounds including aluminum, gallium and indium.[2] Low valent compounds fall below their formally preferred oxidation state, thus they show an increased reactivity potential and must be protected against disproportionation or oligomerization by use of sterically demanding ligands.[2] In 1988 and 1989 *Uhl et al*. reported the syntheses of $R_2M\text{-}MR_2$ (M = Al,[3] Ga,[4] In;[5] R = $CH(SiMe_3)_3$), the first examples of divalent compounds based on elements of the third main group. A few years later, *Schnöckel et al*. synthesized $[Cp^*Al]_4$[8] and $[Cp^*Ga]_6$[9] by reactions of metastable Al(I)Cl[6] and Ga(I)Cl[7] solutions with LiCp* and $MgCp^*_2$. In these complexes, aluminium and gallium adopts the formal oxidation states +I. The first monomeric aluminum(I) and gallium(I) compounds were synthesized in the early 2000s by *Roesky*-[10] and *Power et al*.[11] They introduced sterically demanding *β*-diketiminate ligands as stabilizing ligands to this class of complexes. Since then, studies of the reactivity and reaction behaviour of such compounds became of great interest in many working groups. This is particularly seen by the number of many review articles in this field of chemistry.[12]

2. Theoretischer Teil

2.1 Liganden zur Stabilisierung subvalenter Verbindungen

2.1.1 Der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand

Für die kinetische Stabilisierung von Hauptgruppenelementen in formal subvalenten Oxidationsstufen bedarf es sterisch anspruchsvoller Ligandensysteme.[12e] Dazu zählt unter anderem auch das Pentamethylcyclopentadien (Cp*H), welches die pentamethylierte und somit sterisch anspruchsvollere Variante des klassischen Cyclopentadiens (Cp) darstellt. Die Darstellung von Cp*H wurde erstmals durch eine vierstufige Synthese ausgehend von *trans*-2-Methyl-2-butenal über 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon im Jahre 1960 von *deVries et al.*[13] beschrieben, weitere Darstellungswege eröffneten sich im Laufe der Zeit ausgehend von Hexamethyl-*Dewar*-Benzol,[14] Tiglinsäure[15] oder Diethylketon.[16] Von besonderem Interesse für die präparative Chemie ist hierbei das Pentamethylcyclopentadienyl-Anion Cp*. Das Cp*-Anion liegt planar vor, erfüllt die Hückel-Regel (2n + 4) und ist somit aromatischer Natur.[17]

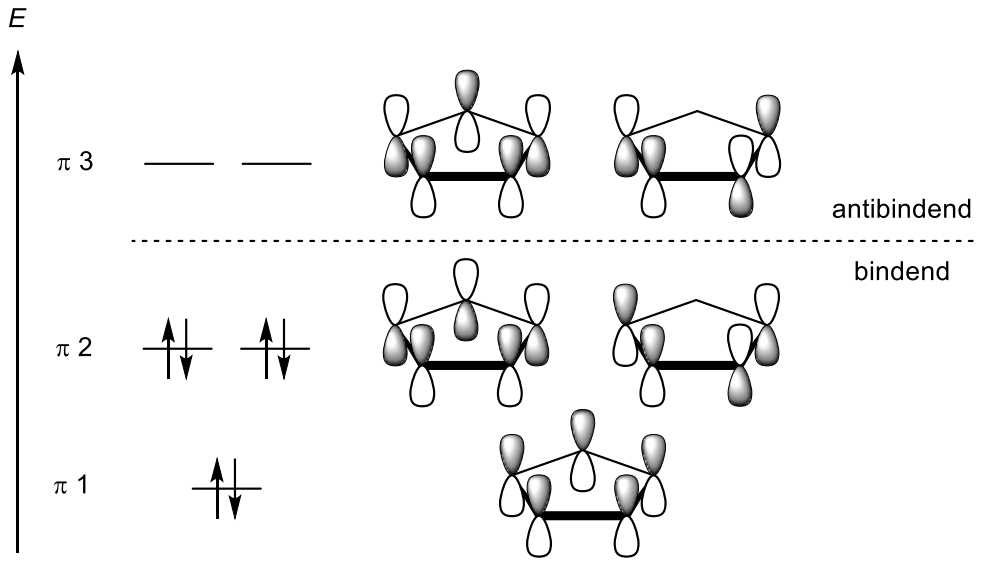


Abb. 1: Molekülorbitale des π-Systems des Cp-Anions.[17]

Abbildung 1 zeigt das MO-Schema des Cyclopentadienyl-Anions, welches analog auf das Pentamethylcyclopentadienyl-Anion übertragbar ist. Das Ringsystem (sp^2-hybridisiert) stellt fünf senkrechte *p*-Orbitale zur Verfügung, aus welchen fünf Molekülorbitale gebildet werden. Das energetisch tiefliegendste Molekülorbital besitzt keine Knotenebene, es folgen jeweils zwei entartete Molekülorbitale gleicher Energie mit

einer bzw. zwei Knotenebenen. Die drei tiefliegendsten, besetzten Molekülorbitale des Cp-Anions sind bindend, die höherliegenden unbesetzten Molekülorbitale hingegen antibindend.[17]

Der anionische Cp*-Ligand ist zugänglich durch die Deprotonierung von Cp*H. In der Regel werden in der präparativen Chemie die entsprechenden Alkalimetallsalze Cp*M, analog zu CpM (M = Na oder K), als wichtige Cp*-Transferreagenzen verwendet.[18] Hauptgruppenelemente können in vielfältiger Weise mit dem Cp*-Anion interagieren. Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen, welche typischerweise starke, kovalente η^5-Bindungen zu Cp und Cp*-Systemen ausbilden, können Hauptgruppenelemente über verschiedene Haptizitäten mit dem Cp*-Anion in Wechselwirkung treten.[12d,19] Liegt die Bindung senkrecht zu der Fläche des Cp-Rings, so treten π-Wechselwirkungen zwischen E und Cp/Cp* mit Haptizitäten von η^1 bis η^5 auf. Eine σ-Bindung hingegen steht nicht senkrecht zur Ringebene und resultiert aus der sp^3-Hybridisierung eines der Kohlenstoffatome des Rings und dem damit gleichzeitigen mit Verlust der Aromatizität des Rings.[12d]

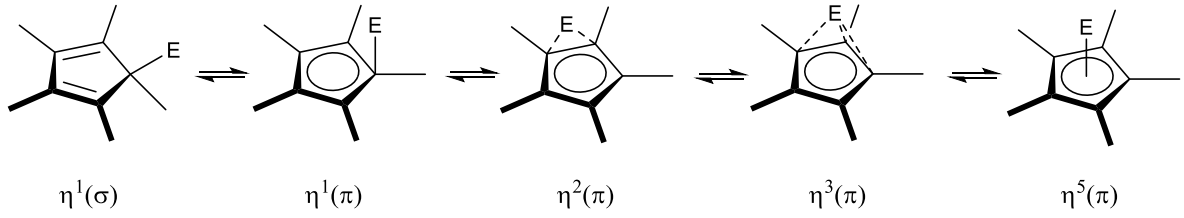


Abb. 2: Bindungsmöglichkeiten von E an Cp*.[12d]

Die Art der Bindung zwischen einem Hauptgruppenelement und dem Cp*-Liganden hängt von der Elektronegativität des Elements ab und kann vorwiegend ionisch oder kovalent sein. Elektropositive Elemente wie bspw. Alkalimetalle führen zu ionisch gebundenen Cp*-Komplexen, während elektronegativere Elemente eher kovalentere Bindungsverhältnisse bevorzugen.[12d] Die Bindungssituation zwischen Hauptgruppenelementen und Cp/Cp*-Liganden unterscheidet sich aufgrund der fehlenden π Akzeptorfähigkeit ebendieser wesentlich von Cp/Cp*-Übergangsmetallkomplexen. Durch das Fehlen von halbgefüllten oder leeren *d*-Orbitalen bei Hauptgruppenelementen kommt es nur in geringem Umfang zu Wechselwirkungen der π-Elektronendichte des Rings mit den *s*- oder *p*-Orbitalen des Hauptgruppenelements. Daher verbleiben in manchen Fällen π-Elektronen in nichtbindenden Orbitalen des

Liganden, sodass eine Bindung teilweise nur über elektrostatische Wechselwirkungen beschrieben werden kann.[19a]

Der Cp*-Ligand ist aufgrund seiner Substitution mit fünf Methylgruppen elektronenreicher als der Cp-Ligand, hieraus resultieren stärkere π-Donor und schwächere π-Akzeptoreigenschaften, welche unter anderen die thermische Komplexstabilität erhöhen.[20] Weiterhin steigt die kinetische Stabilisierung von Metallkomplexen durch eine erhöhte sterische Abschirmung des Zentralatoms. Als gute Abgangsgruppe für Substitutionsreaktionen finden Cp*-Liganden ebenfalls Verwendung.[12c]

2.1.2 Der β-Diketiminat-Ligand

Neben dem sterisch und elektronisch sehr flexiblen Cp*-Liganden spielen auch β-Diketiminat-Liganden als monoanionische, bidentate *N*,*N*'-Donorliganden neben Amidinaten, Guanidinaten, Aminotropniminaten und Bis-oxazolinaten eine zentrale Rolle in der Koordinationschemie und der Stabilisierung subvalenter Hauptgruppenelementverbindungen.[21] Liganden dieser Klasse werden auch als ‚*nacnac*' Liganden bezeichnet und bieten den großen Vorteil, dass die Reste R, R^I und R^{II} gezielt variiert werden können. Besonders wichtig ist dabei die Variation der an den Stickstoffatomen gebundenen Reste R, hierdurch lassen sich sowohl die elektronischen-, als auch die sterischen Eigenschaften dieser Liganden flexibel einstellen.[12f–h,22] Die folgende Abbildung zeigt das typische Grundgerüst des β-Diketiminat-Liganden.

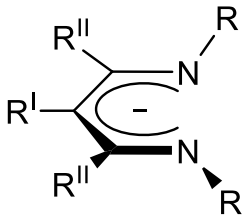


Abb. 3: Struktur eines β-Diketiminat-Anions.[12f]

Die Darstellung von β-Diketiminatkomplexen wurde erstmals in der Mitte der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts beschrieben.[12f,23] Eine erste Darstellung erfolgte ausgehend von dem β-Diacetal 1,1,3,3-Tetraethoxypropan durch Umsetzung mit zwei

Äquivalenten des Hydrochloridsalzes eines aromatischen, primären Amins.[23a] Eine weitere Darstellungsform beschreibt die Umsetzung eines 1,3-Diketons zu einem Ketoketal und dessen anschließenden Umsetzung mit einem primären aromatischen Amin.[23b] Weiterhin konnten *β*-Diketiminate ausgehend von Enaminoketonen durch Reaktion mit primären Aminen erhalten werden.[23c] Eine weitere Methode stellt die Insertion zweier Äquivalente eines aromatischen Nitrils in eine Metall-Kohlenstoffbindung dar.[24]

Eine der wichtigsten *β*-Diketiminat-Verbindungen resultiert aus der deprotonierten Form des *β*-Diketimins [{N(C_6H_3*i*Pr_2-2,6)C(Me)}$_2$CH]H. Das entsprechende *β*-Diketimin und seine deprotonierte Form sind in der folgenden Abbildung dargestellt.[25]

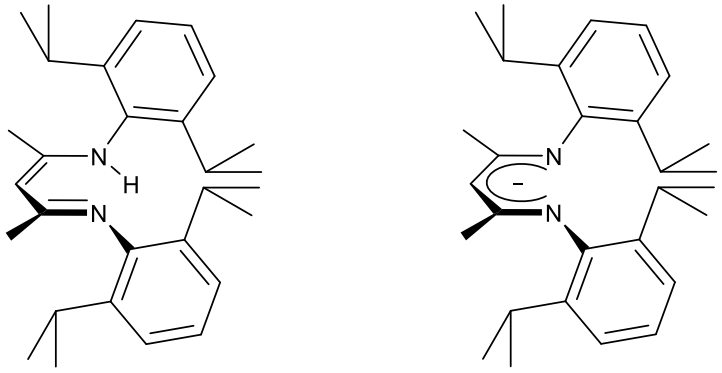


Abb. 4: *β*-Diketimin ddpH und deprotoniertes *β*-Diketiminat.[25]

Dieser Ligand wurde erstmals 1997 durch eine einfache, säurekatalysierte Kondensationsreaktion zwischen Acetylaceton und zwei Äquivalenten des primären Amins 2,6-Di-*iso*-propylanilin dargestellt.[26] Sein chemischer Name lautet 2-{(2,6-**d**i-*iso*-propylphenyl)amino}-4-{(2,6-**d**i-*iso*-propylphenyl)-imino}-2-**p**enten, und wird im Laufe dieser Arbeit weiterhin mit ddpH abgekürzt.[27] Ein weiterer gebräuchlicher *β*-Diketiminat-Ligand kann über eine analoge Kondensationsreaktion zwischen Acetylaceton und zwei Äq. 2,4,6-Trimethylanilin dargestellt werden.[28] Hierbei handelt es sich um die mesitylsubstituierte Variante des ddp-Liganden 2-(2,4,6-**t**rimethylphenylamino)-4-(2,4,6-**t**rimethylphenyllimino)-2-**p**enten, welcher im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Abkürzung ttpH erhält.

Um die Bindungsverhältnisse des monoanionischen ddp$^-$–Liganden in einem Metallkomplex ausreichend beschreiben zu können, kann ein MO-Schema zu Hilfe gezogen werden, welches von *Tolman und Solomon et al.*[29] über DFT-Rechnungen für das zentrale, nur Wasserstoffsubstituierte $C_3N_2^-$-Grundgerüst bestimmt wurde.

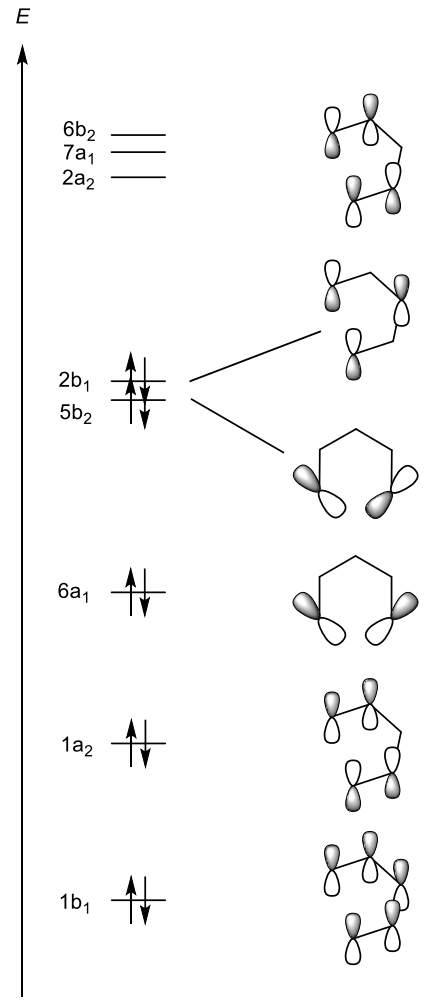


Abb. 5: Molekülorbitalschema für β-Diketiminat $C_3H_5N_2$.[29]

Die beiden HOMOs ($2b_1$ und $5b_2$) besitzen nur eine sehr kleine Energiedifferenz ($\Delta E < 0.2$ eV) und sind dementsprechend fast entartet. Diese spielen für eine Bindung zu einem Metallatom die zentrale Rolle. Die *p*-Orbitale des HOMO ($2b_1$) stehen senkrecht zur Ringebene und liegen an den beiden Stickstoffatomen sowie an dem mittleren Kohlenstoffatom der zentralen Ringeinheit. Das etwas tieferliegenden *p* Orbitale des HOMO−1 ($5b_2$) liegen innerhalb der Ringebene und sind an den beiden Stickstoffatomen zentriert. Die Orbitallappen dieser beiden *p*-Orbitale zeigen auf das zu komplexierende Metallatom. Das tieferliegende, phasengleiche $6a_1$ Molekülorbital kann aufgrund seiner energetisch günstigeren Lage nur bedingt zur Bindungsbildung beitragen, würde eine entsprechende Bindung jedoch abschwächen. Die tiefliegenden Molekülorbitale ($1a_2$ und $1b_1$) tragen kaum mehr zur Bindungsbildung bei. Das LUMO ($2a_2$) ist das π-antibindende Analogon von $1a_2$, die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO beträgt 2.3 eV.

Die Literatur kennt mehrere mögliche Bindungsmodi für *β*-Diketiminat-Metallkomplexe. Einige Beispiele sollen durch die folgende Abbildung veranschaulicht werden.[12f]

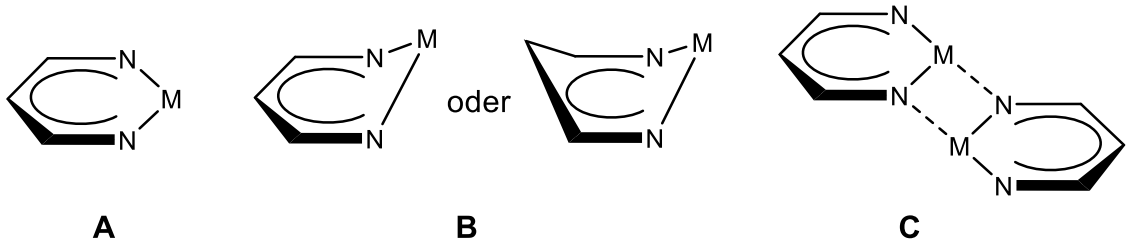


Abb. 6: Mögliche Bindungsmodifikationen von *β*-Diketiminaten.[12f]

Zur besseren Übersicht wird auf die Abbildung der möglichen Reste R an den Stickstoffatomen sowie an den Kohlenstoffatomen verzichtet. Bindungsart **A** zeigt ein in der Ringebene liegendes *N*,*N*'-chelatisiertes Metallatom M. In Konformation **B** ragt das Metallatom aus der Ringebene heraus, was in einer Boot-Konformation des gesamten Ringsystems resultiert. Ist der Abstand des Metallatoms nah genug zu dem Rückgratkohlenstoffatom der zentralen C_3N_2M-Ringeinheit, führt dies zu einem η^5-π-gebundenen Metallatom, besonders wenn das Metall über leere *d*-Orbitale geeigneter Symmetrie verfügt.[12f] **C** zeigt einen binuklearen Komplex, in welchem die Stickstoffatome sowohl chelatisierend als auch verbrückend an zwei Metallatome binden. Dabei ist dann ein Stickstoffatom dreifach, das andere hingegen vierfach koordiniert.[12f]

2.2 Subvalente Verbindungen des Magnesiums

2.2.1 Darstellung subvalenter Magnesium(I)-Verbindungen

Magnesium(I)-Verbindungen sind schon seit längerer Zeit bekannt. Beispielsweise konnte ein Magnesiumhydrid des Typs HMg-MgH durch Beschuss von elementaren Magnesium mit gepulsten Laserstrahlen und anschließender Reaktion mit Wasserstoff erzeugt werden.[30] Weiterhin konnten die Mg-Radikalspezies Mg(CN) und Mg(NC) sowohl über Mikrowellenspektroskopie als auch radioastronomisch in den Spektrallinien des Kohlenstoffsterns IRC+10216 (CW Leonis) im Sternbild Löwe

nachgewiesen werden.[31] Die ersten stabilen Mg(I)-Verbindungen mit direkten Mg-Mg-Bindungen konnten jedoch im Jahre 2007 von *Jones et al.*[32] dargestellt werden. Hierfür wurde ddpMgI·OEt_2 mit einem Überschuss an Kalium zu der dimeren Verbindung $[ddpMg]_2$ reduziert, welches über eine stabile Mg-Mg-Bindung verfügt.

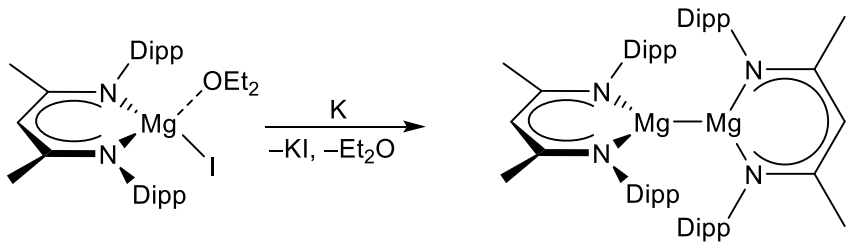


Abb. 7: Darstellung von $[ddpMg]_2$ nach *Jones et al.*[32]

Neben $[ddpMg]_2$ konnte gleichzeitig über eine analoge Reaktion mit $[PrisoMg]_2$ die erste subvalente Mg(I)-Guanidinatverbindung dargestellt werden.[32] Beide Mg(I)-verbindungen werden durch sterisch anspruchsvolle *N*,*N*'-chelatisierende Liganden kinetisch stabilisiert, was eine Disproportionierung in Mg^{II} und Mg^0 verhindert.[33] Weiterhin zeigen beide Verbindungen eine hohe thermische Stabilität von 170 °C ($[PrisoMg]_2$) bzw. 300 °C ($[ddpMg]_2$). $[ddpMg]_2$ kann sogar bei 230 °C und 10^{-6} mm Hg sublimiert werden, wohingegen sich $[PrisoMg]_2$ zersetzt.[34] Seit der ersten Darstellung *β*-Diketiminat-stabilisierter Mg(I)-Verbindungen konnten weitere Verbindungen dieses Typs durch Reduktion von *β*-Diketiminat-stabilisierten Mg(II)-Precursoren mit Alkalimetallen synthetisiert werden.[35] So wurde $[ttpMg]_2$, welches im Gegensatz zu $[ddpMg]_2$ mit Mesitylresten anstatt mit Di-*iso*-Propylphenylresten an den Stickstoffatomen des zentralen C_3N_2-Grundgerüstes des *β*-Diketiminat-liganden substituiert ist, durch Reduktion von ttpMgI·OEt_2 mit Natrium synthetisiert.[35]

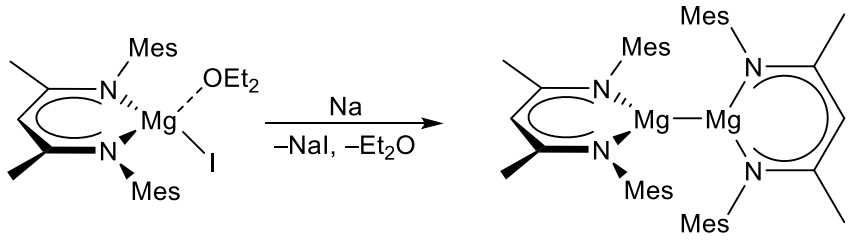


Abb. 8: Darstellung von $[ttpMg]_2$.[35]

Durch weitere Variation der Substituenten an den Stickstoffatomen mit bspw. 2,6-Diethylphenylresten,[36] 2,6-Dimethylphenylresten[36] oder einfachen *tert*-Butyl-resten[35] konnten weitere *β*-Diketiminat-stabilisierte Mg(I)-Verbindungen dargestellt werden.

2.2.2 Bindungsverhältnisse in $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$

$[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ liegen jeweils in binuklearer Form mit einer zentralen $[Mg_2]^{2+}$-Einheit vor, in welchen die beiden β-Diketiminatringe aufgrund ihres sterischen Anspruches gegeneinander verdreht sind. Die nachstehende Abbildung zeigt die Kristallstrukturen beider Verbindungen.

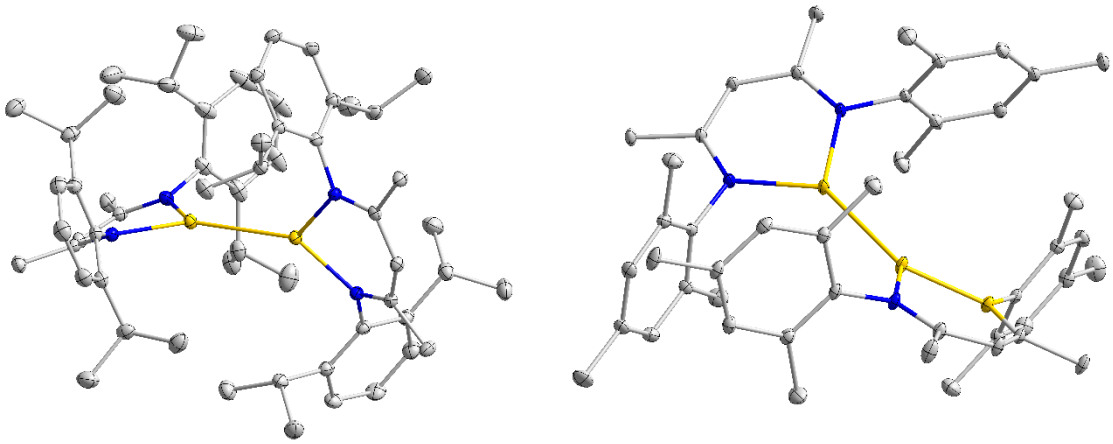


Abb. 9: Kristallstruktur von $[ddpMg]_2$ (links) und $[ttpMg]_2$ (rechts).[32,35]

Die Magnesiumatome sind verzerrt trigonal-planar koordiniert, die Mg-Mg-Bindungslängen sind mit 2.8457(8) Å für $[ddpMg]_2$[32] und 2.808(1) Å für $[ttpMg]_2$[35] etwas länger als die Summe ihrer Kovalenzradien (2.78 Å).[37] NBO-Analysen (B3LYP) eines RMg-MgR Modellkomplexes mit R = $[(C_6H_3Me_2\text{-}2,6)N_2C(NMe_2)]$ zeigten eine σ-Bindung zwischen den beiden Magnesiumatomen mit hohem *s*-Charakter (93.2 %) welche das HOMO dieser Verbindung darstellt. Die beiden LUMO´s sind nahezu entartet (ΔE = 0.11 eV) und besitzen die Form von π-artig bindenden Orbitalen zwischen den beiden Magnesiumatomen.[32] Die berechnete Bindungsdissoziationsenergie für die Mg-Mg-Bindung beträgt ~ 45 kcal/mol[38] und liegt damit in guter Übereinstimmung mit der berechneten Bindungsdissoziationsenergie von ~ 47.1 kcal/mol für Mg_2Cl_2.[39] Weitere Rechnungen an $[ddpMg]_2$ zeigten Ladungen von +1.18 und +1.12 für die beiden Magnesiumatome, sowie Ladungen von −1.20 für die Stickstoffatome in $[ddpMg]_2$.[38] Diese hohe Bindungspolarität der $Mg^{\delta+}$-$N^{\delta-}$-Bindung führt zu der Modellvorstellung eines zentralen, zweifach positiv geladenen $[Mg_2]^{2+}$-Dikations, welches durch Wechselwirkungen mit zwei monoanionischen β-Diketiminatliganden kinetisch stabilisiert wird.[36]

2.2.3 Reaktivität von [ddpMg]$_2$ und [ttpMg]$_2$

Subvalente Magnesium(I)-Verbindungen wie [ddpMg]$_2$ und [ttpMg]$_2$ wirken als Zweizentren-Zweielektronen Reduktionsmittel. Reaktionen solcher Verbindungen sind gekennzeichnet durch Mg-Mg-Bindungsbruch infolge der Oxidation der beiden Magnesiumatome in die bevorzugte, formale Oxidationssufe +II, während der entsprechende Reaktionspartner zweifach reduziert wird.[33] Dabei steigt die Reaktivität solcher Verbindungen mit abnehmenden sterischen Anspruch der an den Stickstoffatomen der β-Diketiminatliganden gebundenen organischen Reste.[40] Die niederkoordinierte, elektrophile Natur der Magnesiumzentren ist essentiell für die Reduktionsfähigkeit solcher Verbindungen. Reaktionspartner binden in einem ersten Schritt an die Magnesiumzentren, bevor ein Elektronentransfer stattfinden kann.[40] Dies zeigt sich bspw. in der Reaktion von [ddpMg]$_2$ mit dem Dicyclohexylcarbodiimid CyNCNCy.[32]

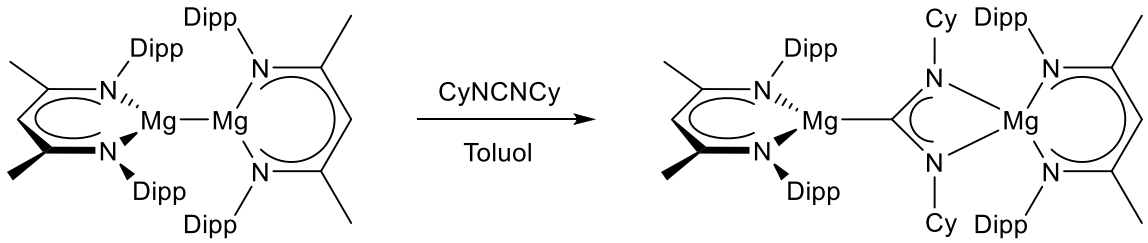


Abb. 10: Reaktion von [ddpMg]$_2$ mit Cyclohexylcarbodiimid CyNCNCy.[32]

Die Reaktion von [ddpMg]$_2$ mit CyNCNCy in Toluol führt zur Bildung eines Amidinatkomplexes in welchem das Kohlenstoffatom doppelt reduziert wird. Die Reaktion verläuft im ersten Schritt unter Koordination des Carbodiimids an das Lewis-saure Magnesiumzentrum unter Bildung eines {[ddpMg]$_2$(η^1-*N*-CyNCNCy)}-Komplexes. Dies legt eine vergleichende Studie der analogen Reaktion in THF nahe, in der CyNCNCy nicht von [ddpMg]$_2$ reduziert wird. Die Koordination des Carbodiimids an die reaktive Mg-Mg-Einheit wird von dem im Überschuss vorhandenen THF verhindert, welches ebenfalls an die Magnesiumatome koordiniert. Somit ist ein Elektronentransfer zwischen dem Imidkohlenstoffatom und den Magnesiumatomen nicht möglich.[41]

Reaktionen von $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ mit 1-Adamantylazid führen zu einer reduktiven N-N-Kupplung, bei welchen zweifach magnesiumkoordinierte Hexazen-Komplexe gebildet werden.

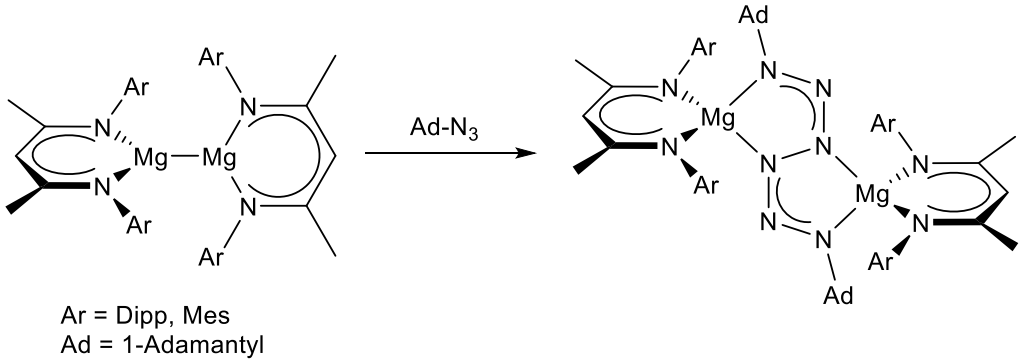


Abb. 11: Reaktion von $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ mit 1-Adamantylazid Ad-N_3.[33,35]

Die Darstellung einer analogen Hexazen-Einheit gelang *Schulz et al.*[42] durch Reaktion der subvalenten Zinkverbindung $[ttpZn]_2$ mit Phenylazid.

Dagegen zeigt sich bei reduktiven C-C-Kupplungsreaktionen von $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ mit *tert*-Butylisocyanat ^{t}BuNCO ein unterschiedliches Reaktivitätsverhalten beider Mg(I)-Verbindungen.[33,35]

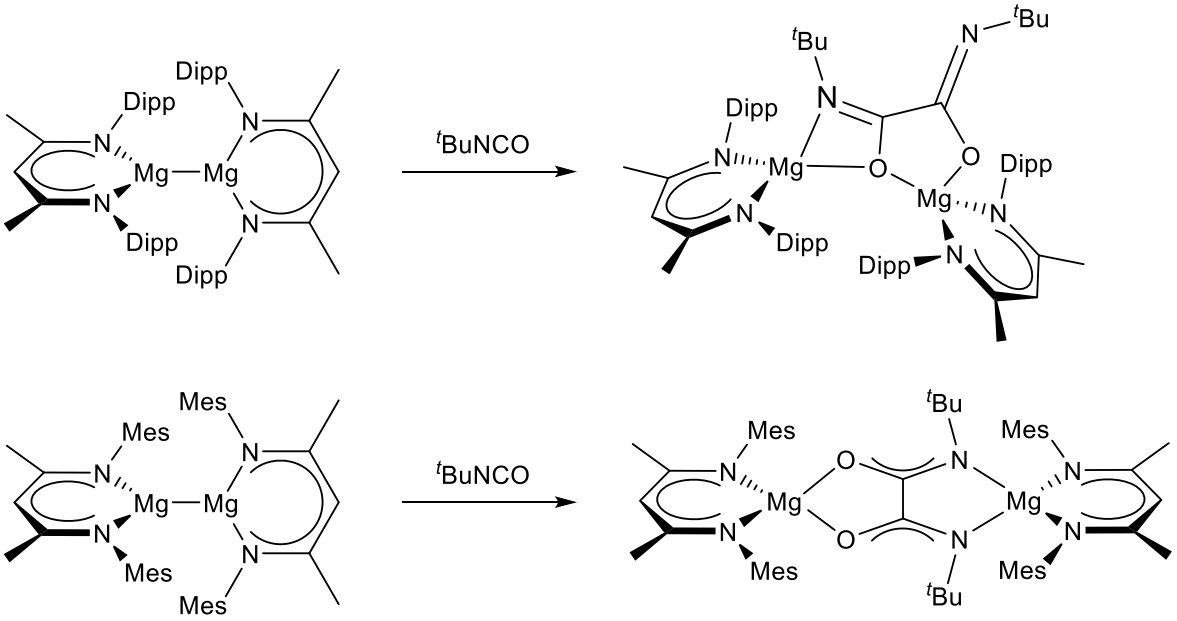


Abb. 12: Reaktion von $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ mit *tert*-Butyl-*iso*-cyanat ^{t}BuNCO.[33,35]

Beide Mg(I)-Verbindungen kuppeln ^{t}BuNCO zu einem Oxamid. Während es bedingt durch den sterischen Anspruch der Dipp-Reste in $[ddpMg]_2$ zu einer N,O- und O,O-Koordination der beiden Magnesiumatome kommt, koordinieren die beiden

Magnesiumatome des $[ttpMg]_2$ jeweils an N,N und O,O. Dies ist die Folge des geringeren sterischen Anspruchs der Mes-Substituenten, welche im Gegensatz zu den beiden anspruchsvolleren Dipp-Resten genügend Platz in unmittelbarer Umgebung der ^{t}Bu-Reste des gebildeten Oxamids finden.[35] Hier zeigt sich der Einfluss des sterischen Anspruchs besonders eindrucksvoll. Bereits subtile Änderungen können zu deutlich unterschiedlichen Reaktionsprodukten führen.

Weitere vergleichbare Reaktivitätsstudien erfolgten mit Anthracen. Während für eine Lösung von $[ddpMg]_2$ mit Anthracen selbst bei hohen Reaktionstemperaturen von 100 °C keine Reaktion beobachtet wurde, führte eine analoge Reaktion von $[ttpMg]_2$ mit Anthracen bereits bei Raumtemperatur zu einem stabilen Dimagnesium-Anthracenkomplex.[43]

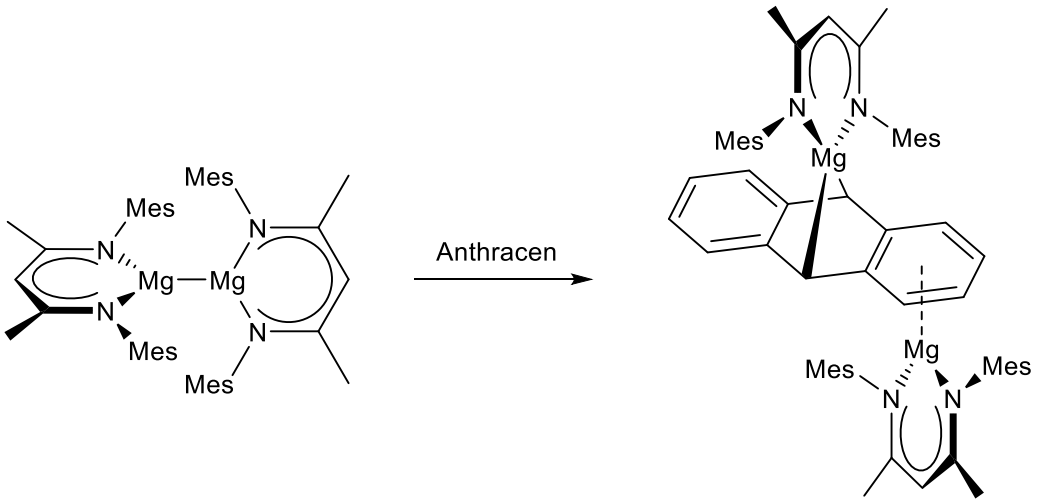


Abb. 13: Reaktion von $[ttpMg]_2$ mit Anthracen $C_{14}H_{10}$.[43]

Das hohe Reduktionspotential von $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ zeigt sich ebenfalls in Reaktionen mit verschiedenen Amidinat- und Guanidinat-Aluminium(III)-hydrid-komplexen. Unter Bildung der entsprechenden Magnesium(II)-hydridkomplexe wurden subvalente Amidinat- und Guanidinat-Aluminium(II)hydride erhalten. $[ddpMg(\mu\text{-}H)]_2$ ist durch erneute Reduktion mit Kalium unter Eliminierung von Kaliumhydrid regenerierbar.[44]

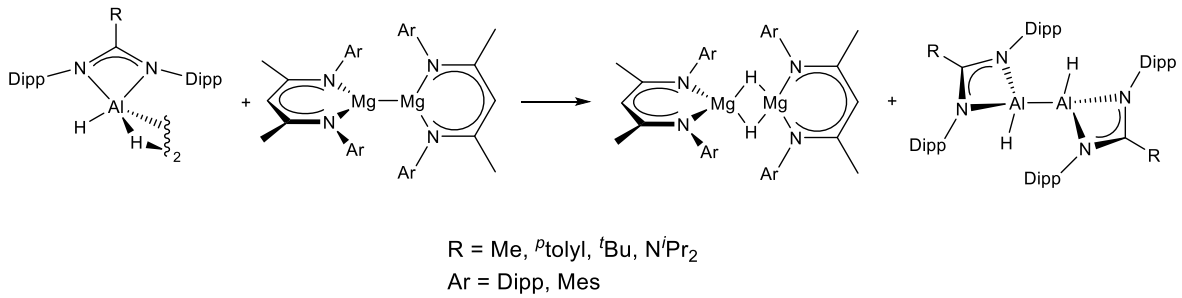


Abb. 14: Reduktion von dreiwertigen Aluminium Amidinat- und Guanidinat-alanen $LAlH_2$.[44]

Weiterhin konnten subvalente Bor[45]-, Silicium[46]-, Germanium[46,47]- und Zinn[46,48]-Komplexe via Reduktionsreduktionen von $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ erhalten werden, was an dieser Stelle noch einmal nachdrücklich das hohe synthetische Potential subvalenter Mg(I)-Verbindungen vor Augen führt.

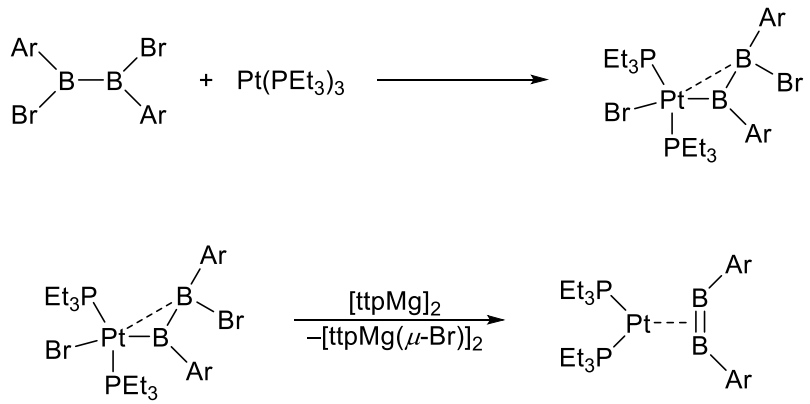


Abb. 15: Darstellung eines platinkoordinierten Diborenkomplexes durch Reduktion mit $[ttpMg]_2$.[45]

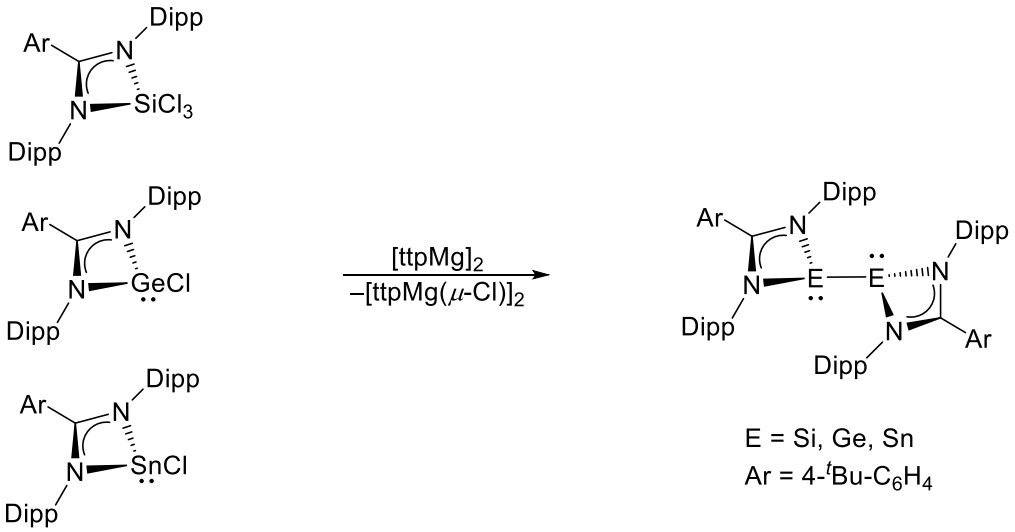


Abb. 16: Reduktion von Amidinat-tetrelchloriden mit $[ttpMg]_2$.[46]

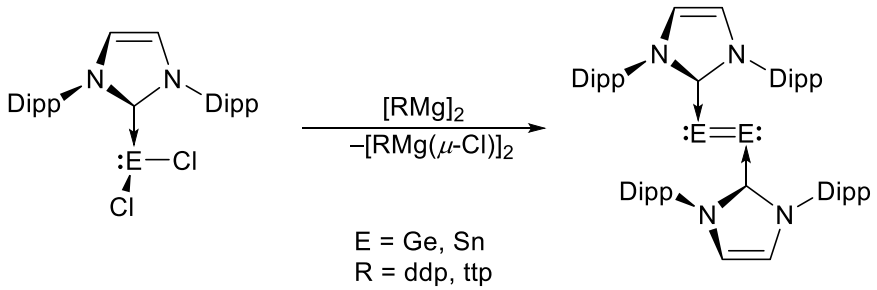


Abb. 17: Darstellung eines NHC-stabilisierten Digermens und Distannens durch Reduktion mit $[RMg]_2$ (R = ddp, ttp).[47,48]

2.3 Subvalente Verbindungen der dritten Hauptgruppe

2.3.1 Darstellung subvalenter Verbindungen der 3. Hauptgruppe

Subvalente Verbindungen der dritten Hauptgruppe des Typs $R_2M\text{-}MR_2$ (M = Al, Ga, In) mit M in der formalen Oxidationsstufe +II sind seit dem Ende der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts bekannt.[2] *Uhl et al.* konnten das erste Dialan[3] über eine *Wurtz*-analoge Kupplungsreaktion zwischen zwei Äq. $[(Me_3Si)_2HC]AlCl$ mit Kalium darstellen. Die Darstellung des analogen Digallans[4] und Diindans[5] gelang über Salzeliminierungsreaktionen der subvalenten, basenstabilisierten Salze M_2Br_4·Base (M = Ga, In) mit vier Äq. $LiCH(SiMe_3)_2$.

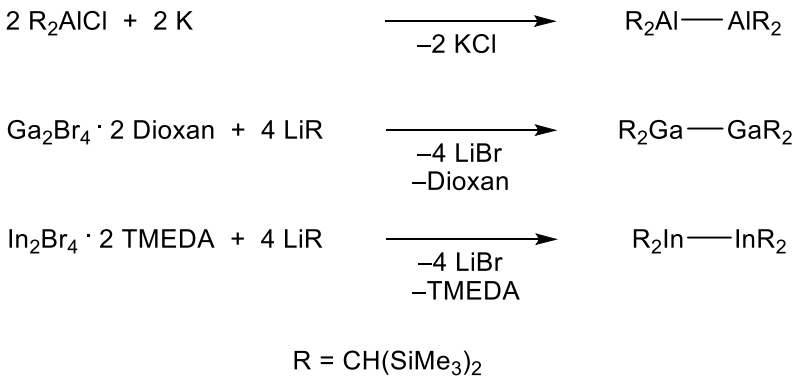


Abb. 18: Darstellung von Tetraorganoditrielen $[R_2M]_2$.[3–5,49]

Alle Ditriele in Abbildung 15 besitzen mit $R = CH(SiMe_3)_2$ sterisch anspruchsvolle Reste, welche die M-M-Bindungen kinetisch stabilisieren und eine Disproportionierung in M und MR_3 verhindern.

Subvalente M(I)-Verbindungen (M = Al, Ga) konnten ausgehend von den Monohalogeniden AlCl[6] und GaCl[7] von *Schnöckel et al.* dargestellt werden. Die gasförmigen Monohalogenide AlCl und GaCl sind präparativ durch Hochtemperatur-reaktionen von flüssigem Aluminium oder Gallium mit Chlorwasserstoff im Vakuum darstellbar.[12j]

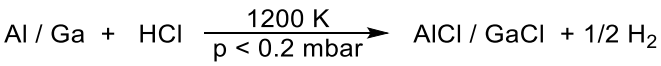


Abb. 19: Darstellung von AlCl und GaCl nach *Schnöckel et al.*[6,7]

Die gasförmigen AlCl- und GaCl-Spezies werden im Anschluss mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Toluol und Diethylether bei Temperaturen von 77 K an einer gekühlten Edelstahlglocke als metastabile AlCl- und GaCl-Lösungen auskondensiert und sind bei Temperaturen von −50 °C mehrere Wochen lang lagerungsfähig.[12j]

Durch Umsetzung von AlCl mit $MgCp^*_2$ konnten *Schnöckel et al.*[8] im Jahre 1991 mit $[Cp^*Al]_4$ die erste, bei Raumtemperatur stabile, Al(I)-Verbindung darstellen. Analoge Reaktionen zwischen einer metastabilen GaCl-Lösung und $MgCp_2$ bzw. LiCp* führten zur Darstellung von GaCp[50] bzw. GaCp*,[9] in denen die Galliumatome die formale Oxidationsstufe +I einnehmen. Diese Art der Synthese ist jedoch kompliziert und setzt einen hohen technischen Aufwand zur Erzeugung der entsprechenden metastabilen Monohalogenidlösungen voraus. Dagegen etablierten *Roesky et al.*[51] im Jahre 1993 eine einfachere Darstellungsmethode für $[Cp^*Al]_4$, in der zunächst unter Dehalosilylierung Cp^*SiMe_3 mit $AlCl_3$ zu Cp^*AlCl_2 umgesetzt[52] und im Anschluss $[Cp^*Al]_4$ durch Reduktion mittels erhalten wird.

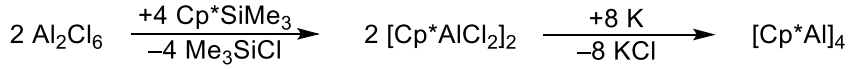


Abb. 20: Darstellung von $[Cp^*Al]_4$ nach *Roesky et al.*[51,52]

Im Jahr 1998 berichteten *Jutzi et al.*[53] ebenfalls über eine einfachere Darstellungsmethode für Cp*Ga. Hierbei wird GaI_3 mit Cp^*SiMe_3 analog zu der von *Roesky et al.* beschriebenen Synthese unter Dehalosilylierung zu Cp^*GaI_2 umgesetzt, welches im Anschluss sonochemisch mit einem geringen Kaliumüberschuss zu Cp*Ga reduziert wird. 2002 publizierten *Jutzi et al.*[54] eine weitere vereinfachte Synthese von Cp*Ga in der das Cp*-Transferreagenz Cp*K mit „GaI“ unter Eliminierung von

Kaliumiodid umgesetzt wird. „GaI“ ist aus einer Ultraschallreaktion zwischen elementarem Gallium und Iod in Benzol darstellbar, und daher präparativ wesentlich einfacher erhältlich als die von *Schnöckel et al*. beschriebene GaCl-Lösung.[7,55] Es sollte an dieser Stelle angemerkt werden, dass „GaI“ in Form einer Mischung von Galliumsubiodiden, dominiert von $[Ga]_2[Ga_2I_6]$ vorliegt, jedoch als hervorragende Gallium(I)-Quelle in der präparativen Synthesechemie dient.[55] $[Cp^*Al]_4$ und $[Cp^*Ga]_6$ bilden im festen Zustand oligomere Einheiten aus, welche in der folgenden Abbildung dargestellt sind.[8,56]

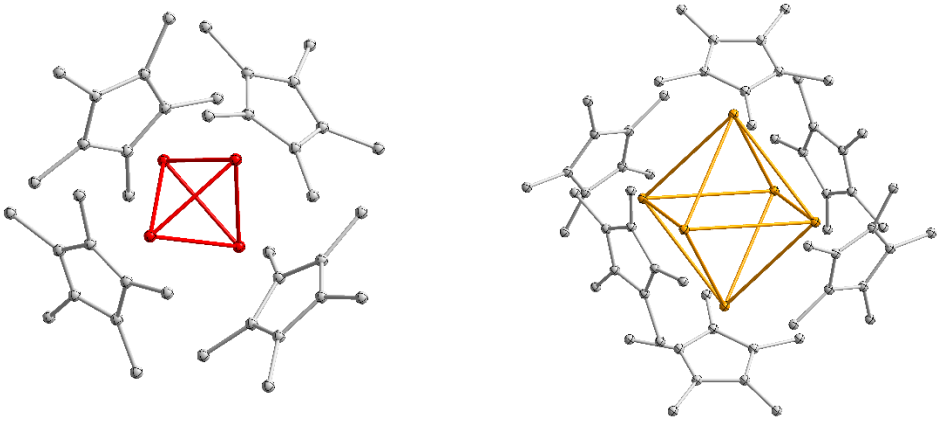


Abb. 21: Kristallstrukturen von $[Cp^*Al]_4$ (links) und $[Cp^*Ga]_6$ (rechts).[8,56]

Im Jahre 2000 berichteten *Roesky et al.*[10] mit ddpAl über die erste stabile monomere Verbindung in der das Aluminiumatom in der formalen Oxidationsstufe +I vorliegt. *Power*-[11] und *Hitchcock et al.*[57] folgten 2000 und 2004 mit den entsprechenden Gallium- und Indium-Analoga ddpGa und ddpIn. Hierbei liegen Al, Ga und In jeweils *N*,*N*‘-chelatisiert in einem *β*-Diketiminatring vor. Die Darstellung von ddpAl erfolgt über Reduktion von $ddpAlI_2$ mit Kalium. $ddpAlI_2$ wird durch Umsetzung von ddpH mit $AlMe_3$ und anschließender Reaktion mit Iod erhalten.[10,58] ddpGa ist zugänglich durch eine Salzeliminierung zwischen ddpLi und „GaI“, gefolgt von einer Reduktion mit Kalium.[11,25] Die Darstellung von ddpIn gelingt durch Metallierung von ddpH mit $K[N(TMS)_2]$ und anschließender Reaktion mit In(I)-iodid.[57]

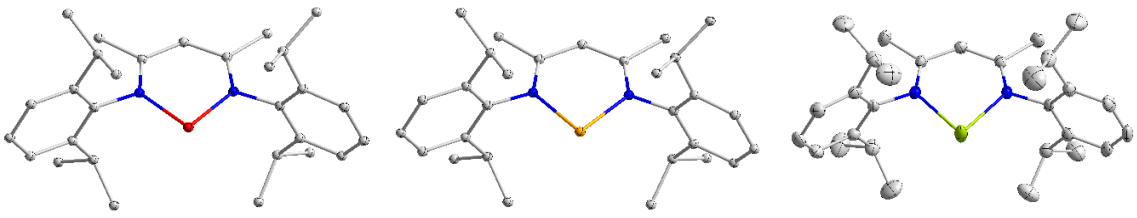


Abb. 22: Kristallstrukturen von ddpAl, (links) ddpGa (mitte) und ddpIn (rechts).[10,11,57]

2.3.2 Bindungsverhältnisse von ddpAl und ddpGa

Wie bereits erwähnt, liegen ddpAl und ddpGa in monomerer Form vor. Das Al- und Ga-Atom sind dabei in einem sechsgliedrigen Heterocyclus eingebaut, wobei die M-N-Bindungslängen (M = Al, Ga) verlängert gegenüber den entsprechenden Bindungslängen solcher Komplexe mit M in der Oxidationsstufe +III sind. *Jones* und *Driess et al*.[12h] begründen dies mit dem vergrößerten Kovalenzradius für M in der Oxidationsstufe +I. ddpAl und ddpGa können formal als *NHC*-analoge Verbindungen angesehen werden. Die nachstehende Abbildung zeigt das MO-Schema von ddpAl und ddpGa.[59]

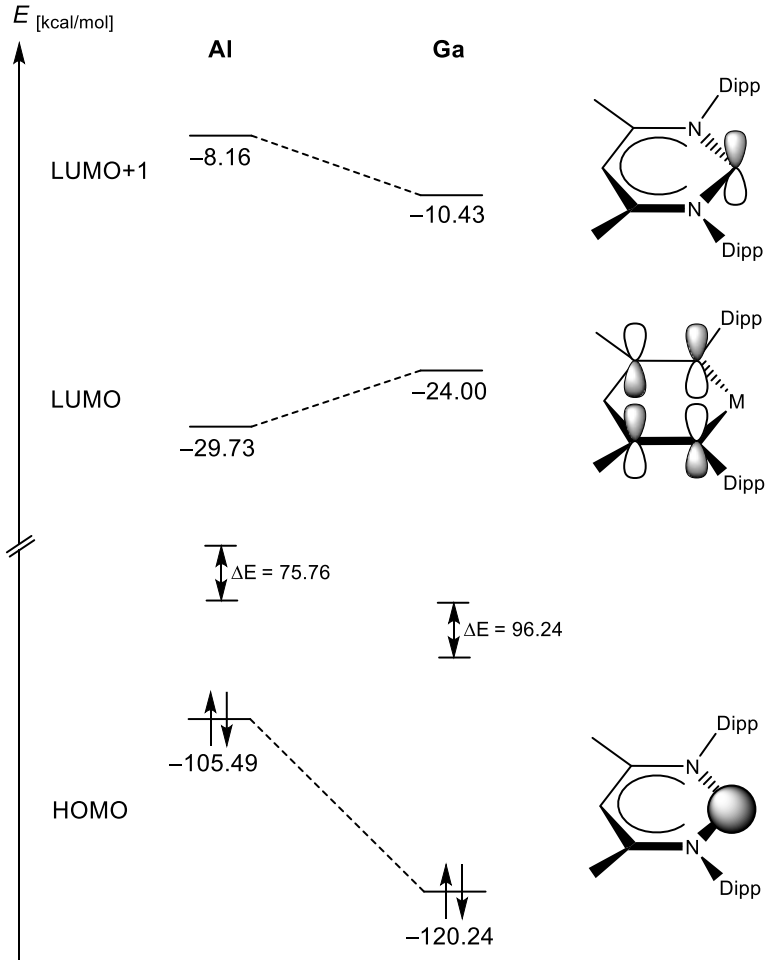


Abb. 23: MO-Schema von ddpAl und ddpGa.[59,60]

Abbildung 20 zeigt das HOMO, LUMO und LUMO+1 von ddpAl und ddpGa. Die Energien der Molekülorbitale zwischen ddpAl und ddpGa sind sehr ähnlich. Das jeweilige HOMO entspricht einem *s*-Orbital, welches dem freien Elektronenpaar an Al, bzw. Ga entspricht. Das LUMO entspricht entgegen den Erwartungen nicht dem leeren *p*-Orbital am Metallzentrum (LUMO+1), sondern ein zur Ringebene orthogonal stehenden π^*-Orbital der CN-Einheit des Rings. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und

LUMO+1 ist für ddpGa etwas größer als für ddpAl. Der hohe *s*-Charakter der HOMOs und die hohe Energiedifferenz zu den *p*-Akzeptororbitalen (LUMO+1) führen dazu, dass ddpAl und ddpGa mäßige σ-Donoreigenschaften, hingegen aber schlechte π-Akzeptoreigenschaften aufweisen.[12h,59] Weitere theoretische Betrachtungen für ddpAl, ddpGa und ddpIn von *Su et al.*[61] zeigen, dass die relative energetische Lage der HOMOs in Richtung von Al zu In stetig abnimmt, was eine sinkende Reaktivität von ddpAl in Richtung zu ddpIn zur Folge hat.

2.3.3 Reaktivität von ddpAl und ddpGa

Aufgrund der freien Elektronenpaare an den Metallzentren zeigen ddpAl und ddpGa carbenoides Verhalten und wirken somit als Zweielektronen-Reduktionsmittel. Beispielsweise reagieren ddpAl und ddpGa mit kleinen Moleküle wie P_4 unter Aktivierung der P-P-Bindungen zum P_4-verbrückten Dialuminiumkomplex [ddpAl(μ-η^2:η^2-P_4)]$_2$[12g,62] bzw. zum monomeren Galliumkomplex ddpGa(η^2-P_4).[12g,63]

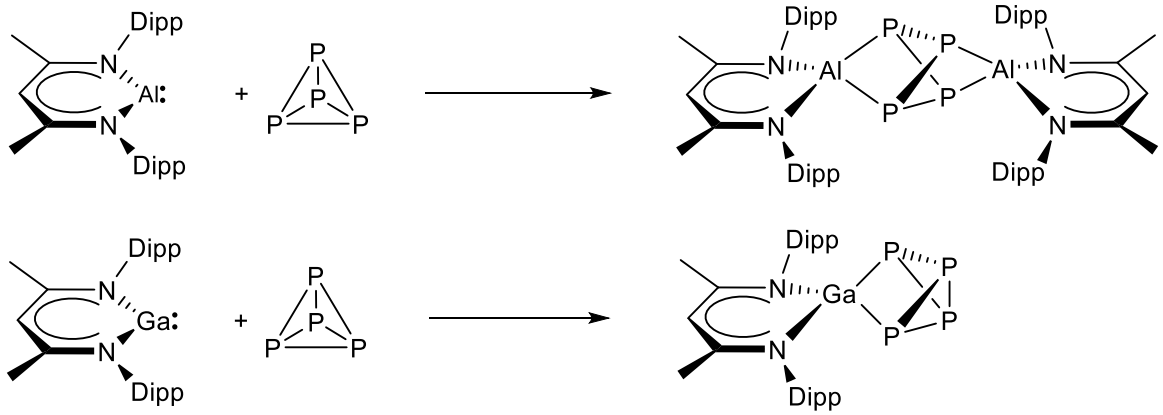


Abb. 24: Reaktionen von ddpAl und ddpGa mit weißem Phosphor.[62,63]

Weiterhin zeigt sich das hohe Reaktivitätspotential von ddpAl und ddpGa in Reaktionen mit Aziden wie 2,6-Trip$_2$-C_6H_3-N_3, die unter Eliminierung von Stickstoff zu den monomeren Imiden der dritten Hauptgruppe verlaufen.[64]

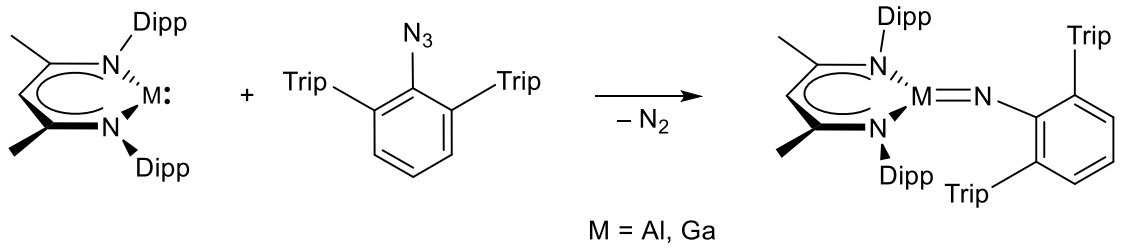


Abb. 25: Reaktion von ddpAl und ddpGa mit 2,6-Trip$_2$-C_6H_3-N_3.[64]

Die Reaktion von ddpGa mit N_2O führte zum ersten dimeren Galloxan $[ddpGaO]_2$, die analoge Schwefelverbindung $[ddpGaS]_2$ wurde durch Reaktion von ddpGa mit elementarem Schwefel erhalten.[65]

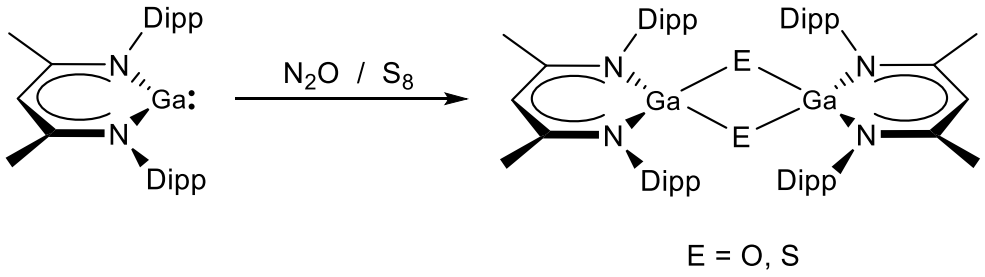


Abb. 26: Reaktionen von ddpGa mit N_2O und S_8.[65]

Das analoge Alumoxan $[ddpAlO]_2$ wurde durch Reaktion von ddpAl mit O_2 erhalten,[66] wohingegen eine Reaktion von ddpAl mit elementarem Schwefel zu $[ddpAl(\mu\text{-}S_3)]_2$ führt.[67]

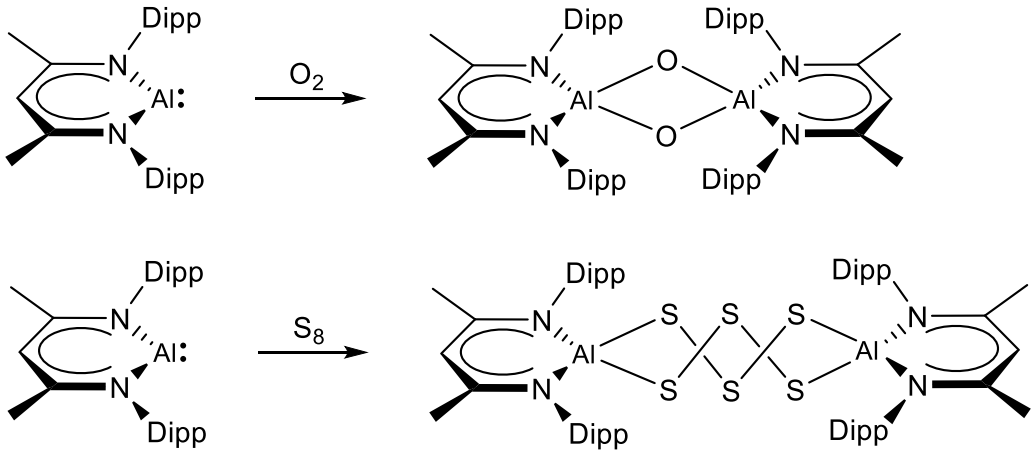


Abb. 27: Reaktion von ddpAl mit O_2 und S_8.[66,67]

Analog zu der Reaktion von Carbenen reagiert ddpAl mit Alkinen in [1+2] Cycloadditionen. In einer Reaktion von ddpAl mit Acetylen wurde ein dreigliedriger Aluminiumcyclopropanring erhalten, welcher bei Temperaturen unterhalb von −50°C stabil ist. Bei höheren Temperaturen bildet sich hingegen ein Aluminiumenyn.[68] Analoge Reaktionen mit höher substituierten Alkinen wurden ebenfalls in der Literatur beschrieben.[69]

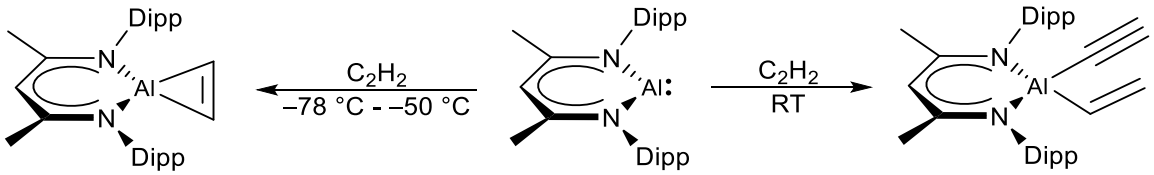


Abb. 28: Reaktion von ddpAl mit Acetylen C_2H_2.[68]

Neben der Aktivierung kleiner Moleküle sind für ddpGa ebenfalls Beispiele für Insertionsreaktionen mit Haupt- und Nebengruppenmetallkomplexen bekannt. So oxidiert ddpGa beispielsweise additiv via Bindungsinsertion an GaX_3 (X = Cl, Me).[70]

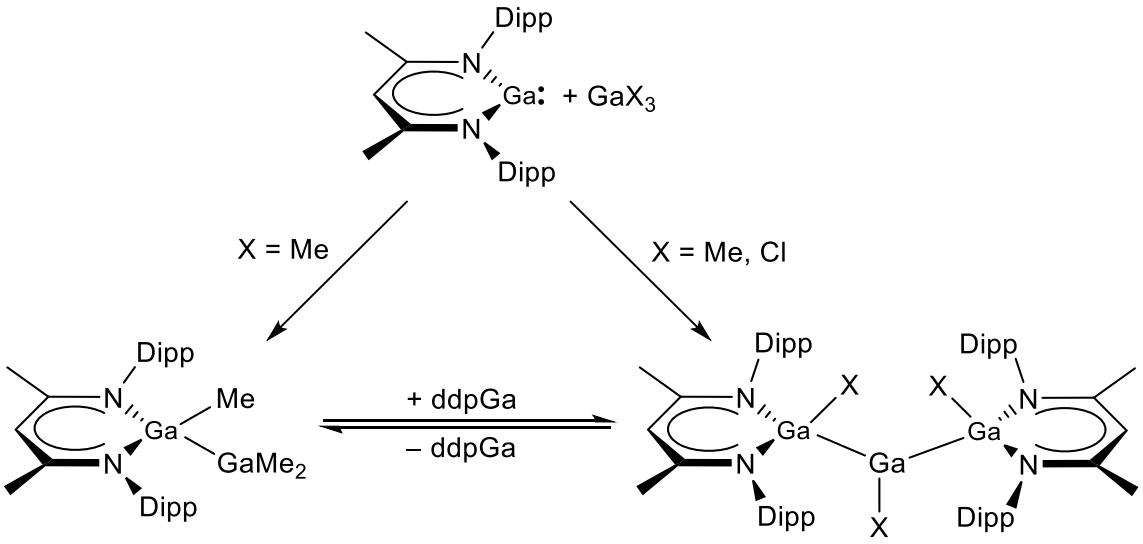


Abb. 29: Reaktion von ddpGa mit GaX_3 (X = Cl, Me).[70]

Analoge Bindungsinsertionsreaktionen sind ebenfalls für Reaktionen von ddpGa mit Me_3PbCl, $Pb(OSO_2CF_3)_2$ und $Hg(SC_6F_5)_2$ bekannt. Die intermetallischen Reaktionsprodukte waren die ersten strukturellen Beispiele für Verbindungen, in denen direkte Gallium-Blei- sowie Gallium-Quecksilber Bindungen vorliegen.[71] Weitere Reaktionen von ddpGa mit $SnCl_2$ führten zu den beiden Gallium-koordinierten Zinnclustern [{ddp(Cl)Ga}$_2$Sn$_7$] und [{ddp(Cl)Ga}$_4$Sn$_{17}$],[72] was weiterhin das große synthetische Potential von ddpGa bestätigt. Aufgrund der geringeren Reduktionskraft von ddpGa im Vergleich zu ddpAl spielt ddpGa auch als koordinierender Ligand in Übergangsmetallkomplexen eine Rolle.[73] Vergleichende Reaktivitätsstudien von ddpAl und ddpGa (neben ddpIn) sind ein viel untersuchtes Thema in der präparativen metallorganischen Synthesechemie und wurden bereits in verschiedenen Reviewartikeln zusammengefasst.[12f–i,74]

2.4 Höhere E=E-Doppelbindungen der 5. Hauptgruppe

Höhere Homologe der Azoverbindungen $R_2N{=}NR_2$ galten lange Zeit als nicht realisierbar, widersprachen sie doch der klassischen Doppelbindungsregel.[75] Dennoch berichteten *Köhler* und *Michaelis*[76] im Jahre 1877 über Diphosphenyl $C_6H_5P{=}PC_6H_5$, welches der Zusammensetzung von Azobenzol entspricht und über eine Kondensationsreaktion zwischen Phenylphosphordichlorid und Phenylphosphan dargestellt werden konnte.[76] Erst 80 bis 90 Jahre später konnte über Röntgen-untersuchungen gezeigt werden, dass es sich in Wahrheit jedoch um eine pentamere, bzw. hexamere Verbindung handelt.[77] Ein ähnlicher Fehler unterliefen *Ehrlich* und *Bertheim* bei der arsenhaltigen Verbindung Arsphenamin, welches unter dem Handelsnamen „Salvarsan“ als erstes wirksames Antibiotikum vertrieben wurde.[78] Spätere Untersuchungen zeigten, dass Arsphenamin ebenfalls in Form von oligomeren Spezies vorliegt und nicht, wie zuvor behauptet über eine isolierte Arsen-Arsen Doppelbindung verfügt.[79]

Die erste Darstellung einer stabilen Verbindung mit Element-Element-Doppelbindung innerhalb der fünften Hauptgruppe gelang *Yoshifuji et al*.[80] im Jahre 1981 durch Reduktion von 2,4,6-tri-*tert*-butylphenylphosphordichlorid mit Magnesium. Das resultierende Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphen wird unter Zuhilfenahme zweier sterisch sehr anspruchsvollen Liganden kinetisch stabilisiert. Zwei Jahre später folgten *Cowley et al*.[81] mit der Synthese der ersten stabilen Arsen-Arsen-Doppelbindung, welche durch Kondensation von 2,4,6-tri-*tert*-butylarsan mit $(Me_3Si)_2CHAsCl_2$ synthetisiert wurde und gegenüber des ersten Diphosphens ein unsymmetrisches Substitutionsmuster aufweist. Die nachfolgende Abbildung zeigt das Diphosphen und Diarsen von *Yoshifufi*[80] und *Cowley et al*.[81]

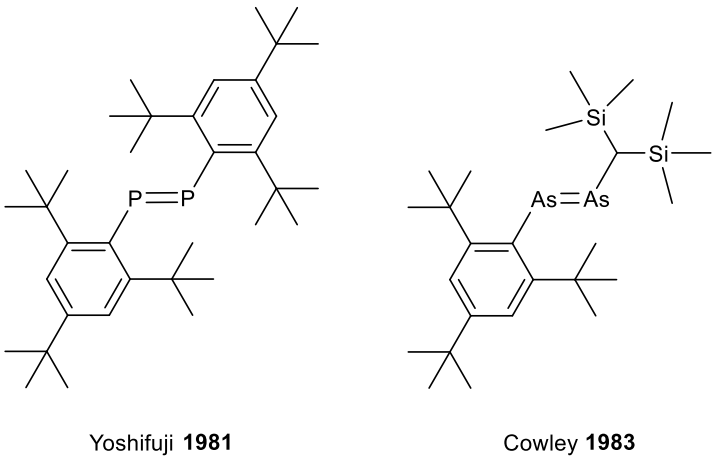


Abb. 30: Erstes Diphosphen und Diarsen nach *Yoshifuji*- und *Cowley et al*.[80,81]

Obwohl theoretische Rechnungen bereits 1990 die Existenz stabiler Distibene und Dibismutene voraussagten,[82] wurden diese jedoch erstmalig gegen Ende des letzten Jahrhunderts durch *Tokitoh et al*.[83] erfolgreich durch Deselenierungsreaktionen von $[RESe]_3$-Heterocyclen (E = Sb, Bi) mittels $P(NMe_2)_3$ dargestellt.

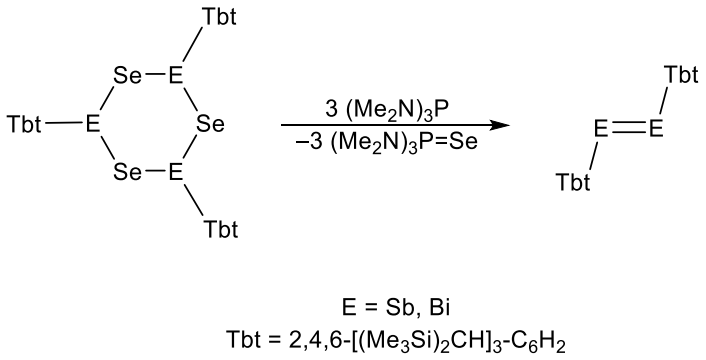


Abb. 31: Darstellung des ersten Distibens und Dibismutens von *Tokitoh et al*.[83]

Seither konnte eine Vielzahl entsprechender Diphosphene, Diarsene, Distibene und Dibismutene isoliert und strukturell charakterisiert werden.[84]

Auffälligstes Strukturmerkmal aller Dipnictene sind die vergleichsweise kleinen E=E-R-Bindungswinkel, welche in der Richtung von P=P-R zu Bi=Bi-R stetig kleiner werden. Im Jahre 1999 berichteten *Power et al*.[85] über eine homologe Serie von Dipnictenen R-E=E-R (E = P, As, Sb, Bi) mit den stabilisierenden *meta*-Terphenylresten R = 2,6-(Dimesityl)phenyl, welche durch Reduktion von $R\text{-}ECl_2$ mit Kalium dargestellt werden konnten. Es erfolgten insbesondere Untersuchungen der strukturellen Aspekte dieser Serie, welche eine Abnahme des E=E-R-Bindungswinkels von P (109.8(1)°) über As (98.5(4)°) und Sb (94.1(1)°) bis zu Bi (92.5(4)°) zeigte.[85]

Der Grund für die Abnahme der Bindungswinkel liegt in der Zunahme der Energiedifferenz der *s*- und *p*-Orbitale innerhalb der Reihe der fünften Hauptgruppe von Stickstoff zu Bismut.[1,83b] Die ansteigende Differenz zwischen den *s*- und *p*-Orbitalen ist relativistischen Effekten geschuldet, bei steigender Atommasse sind die Elektronen kernnäher lokalisiert und nehmen an Geschwindigkeit zu, was zum Anstieg ihrer Massen und damit zur Kontraktion ihrer Orbitale führt. Dabei kontrahieren die *s*-Orbitale bevorzugter gegenüber den entsprechenden *p*-Orbitalen. Je schwerer der Atomkern, desto ausgeprägter ist dieser Effekt. Im Falle von Antimon und Bismut sind die *s*-Elektronen chemisch nahezu inert (*inert pair effect*).[1] Letztlich erhöht sich der *s*-Orbitalcharakter des freien Elektronenpaares mit steigender Atommasse innerhalb der Reihe von N zu Bi, sodass die Elektronen in einem Diphosphen bspw. höheren

p-Charakter besitzen als in den schwereren Elementhomologen. Damit einhergehend verkleinert sich aufgrund der steigenden Atommasse der R-E-E-Bindungswinkel aufgrund der zunehmenden Hybridisierungsträgheit.[1,2,85] Bindungsbeschreibungen für E=E-Bindungen (E = As, Sb, Bi) gelingen daher am besten durch jeweils drei orthogonale, geringfügig bzw. nicht hybridisierte *p*-Orbitale (90°), wobei die Bindungsorbitale hohen *p*-Charakter und die freien Elektronenpaare hingegen hohen *s*-Charakter aufweisen.

Die nachstehende Tabelle zeigt alle literaturbekannten[1] Diarsene, Distibene und Dibismutene welche innerhalb ihrer Klasse nach absteigenden E=E-R-Bindungswinkelgrößen sortiert sind.

Tab. 1: Bindungswinkel [°] von R-E=E-R (E = As, Sb, Bi).

E	Dipnicten	E-E-R	
As	$(TMS)_3C$-As=As-$C(TMS)_3$	106.4(2)	[86]
	$(TMS)_2HC$-As=As-C_6H_2-2,4,6-^{t}Bu$_3$	99.9(3)/93.6(3)	[81,87]
	2,6-Mes_2-H_3C_6-As=As-C_6H_3-2,6-Mes_2	98.5(4)	[85]
	2,4,6-^{t}Bu$_3$-H_2C_6-As=As-C_6H_2-2,4,6-^{t}Bu$_3$	97.46(3)	[88]
	2,6-$Trip_2$-H_3C_6-As=As-C_6H_3-2,6-$Trip_2$	96.4(2)	[85]
Sb	Bbt-Sb=Sb-Bbt	105.38(10)	[89]
	Bbp'(^{i}Pr$_3$Si)N-Sb=Sb-N(Si^{i}Pr$_3$)Bbp'	103.78(8)	[90]
	Tbt-Sb=Sb-Tbt	101.4(1)	[83a]
	2,6-$Trip_2$-H_3C_6-Sb=Sb-C_6H_3-2,6-$Trip_2$	98.9(2)	[85]
	Fc*-Sb=Sb-Fc*	98.28(13)	[91]
	2,6-Mes_2-H_3C_6-Sb=Sb-C_6H_3-2,6-Mes_2	94.1(1)	[85]
Bi	Bdp-Bi=Bi-Bdp	105.44(6)	[92]
	Bbt-Bi=Bi-Bbt	104.15(12)	[89]
	Tbt-Bi=Bi-Tbt	100.5(2)	[83b]
	Bbp(Ph_3Si)N-Bi=Bi-B(Dab)	99.82(10)/92.24(15)	[90]
	(Dab)B-Bi=Bi-B(Dab)	97.7(2)/92.2(2)	[90]
	Fc*-Bi=Bi-Fc*	96.17(9)	[91]
	ddp(F_5C_6O)Ga-Bi=Bi-Ga(OC_6F_5)ddp	95.521(16)	[93]
	Btp-Bi=Bi-Btp	95.2(2)	[94]
	2,6-Mes_2-H_3C_6-Bi=Bi-C_6H_3-2,6-Mes_2	92.5(4)	[85]
	ddp(TfO)Ga-Bi=Bi-Ga(OTf)ddp	90.56(1)	[93]
	(^{t}BuPh$_2$Si)$_2$P-Bi=Bi-P(SiPh$_2$^{t}Bu)$_2$	89.38(4)	[95]

[1] Fünf Diarsene, sechs Distibene und elf Dibismutene des Typs R-E=E-R (E = As, Sb, Bi; Dipnictene ungeladen, ohne cyclische Bindungen und ohne Koordination von Übergangsmetallkomplexen im zentralen R-E=E-R Strukturfragment) sind über *ConQuest* Version 1.19 in der *Cambridge Structural Database* Version 5.38 zu finden.

3. Ziel der Arbeit

Ziel der vorliegenden Dissertation waren Reaktivitätsstudien und Bindungsaktivierungen von Element-Heteroatom-Bindungen des Antimons, Arsens und Phosphors mittels subvalenter Hauptgruppenmetallorganyle. Frühere Arbeiten von *Schulz et al.*[96] zeigten das herausragende Synthese- und Aktivierungspotential subvalenter Magnesiumorganyle wie $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ gegenüber Tetraalkyldistibanen.

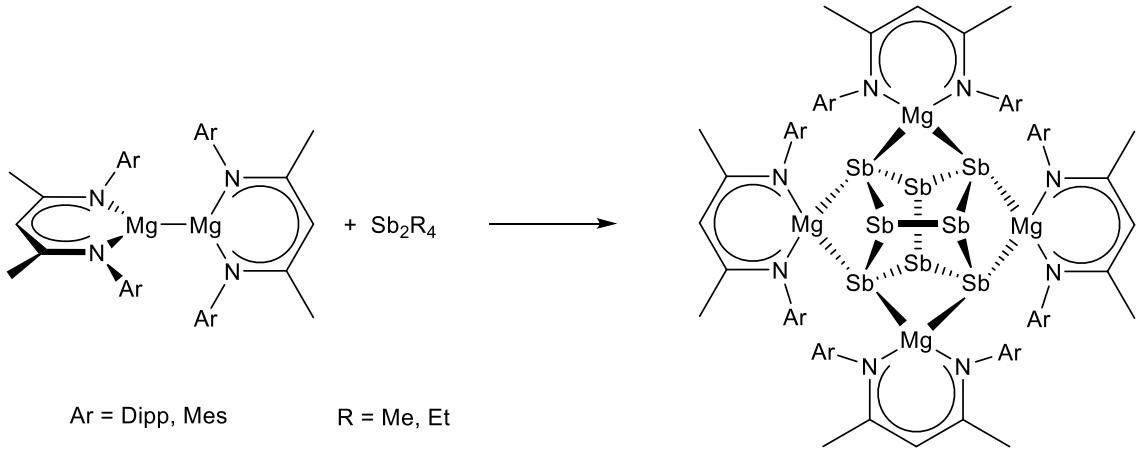


Abb. 32: Darstellung des magnesiumsubstituierten Polystibids.[96]

Weiterhin konnten *Schulz et al.* durch Reaktionen von subvalenten Metallorganylen der dritten Hauptgruppe wie ddpAl und ddpGa zeigen, dass diese Metall-Metall-Bindungen in Sb_2Et_4 und Bi_2Et_4[97] aktivieren und in diese insertieren.

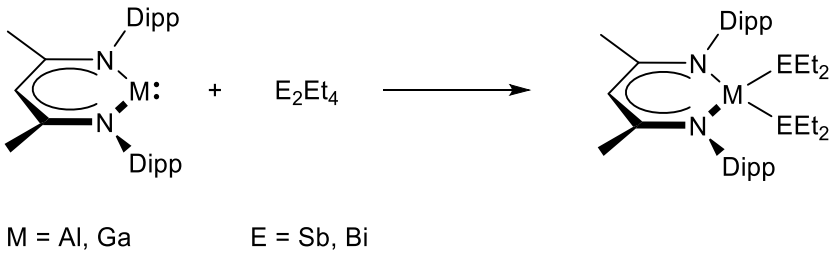


Abb. 33: Bindungsinsertion in E_2Et_4.[97]

Insertionsreaktionen in Metall-Kohlenstoffbindungen konnten von *Schulz et al.* zudem in Reaktionen zwischen ddpAl, ddpGa und ddpIn mit $BiEt_3$[98] sowie zwischen ddpGa und $InEt_3$[99] oder Te^iPr_2[100] beschrieben werden.

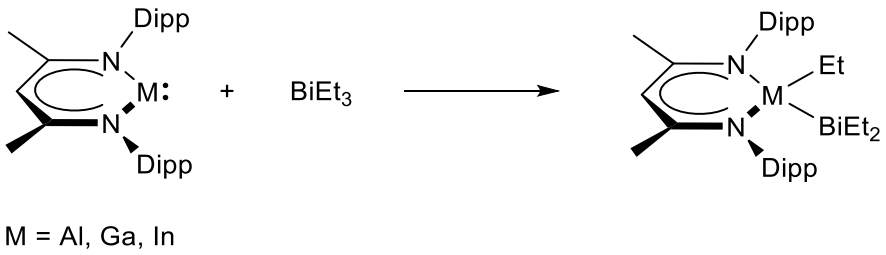


Abb. 34: Bindungsinsertion in $BiEt_3$.[98]

Weiterhin konnten *Schulz*[101] und *Fischer et al.*[93] durch Reaktion von ddpGa mit dreiwertigen Bismutamiden und -alkoxiden Gallium-koordinierte Dibismutene darstellen.

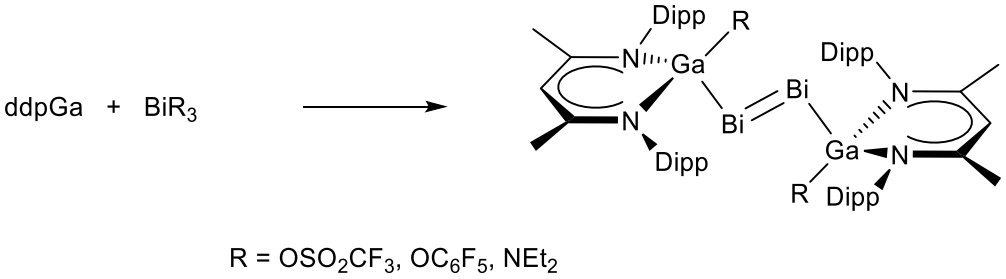


Abb. 35: Reaktion von ddpGa mit BiR_3.[93,101]

Aufbauend auf diesen Vorergebnissen ist das Ziel der hier vorliegenden Dissertation, dass Reduktionspotential der subvalenten Reduktionsmittel $[ddpMg]_2$, $[ttpMg]_2$, ddpAl und ddpGa gegenüber Verbindungen der fünften Hauptgruppe vergleichend zu untersuchen. Der Fokus der Reaktionen von $[ddpMg]_2$ und $[ttpMg]_2$ liegt hierbei auf Reaktivitätsstudien gegenüber verschiedener Alkylverbindungen des Antimons, während das Reaktivitätsverhalten von ddpAl und ddpGa gegenüber Amiden- und Halogeniden des Antimons, Arsens und Phosphors untersucht werden soll. Alle Reaktionen werden zunächst als *in situ* NMR-Reaktionen durchgeführt, um Aufschlüsse über Reaktionsverläufe und -mechanismen zu erhalten. Mögliche Reaktionsprodukte sollen isoliert und strukturell sowie spektroskopisch charakterisiert werden.

4. Durchführung und Diskussion

4.1 Darstellung der subvalenten Reduktionsmittel

4.1.1 Einelektronenreduktionsmittel [ddpMg]$_2$ und [ttpMg]$_2$

Zunächst erfolgte die Darstellung der beiden sterisch anspruchsvollen *β*-Diketiminliganden ddpH und ttpH gemäß der im Jahre 2001 publizierten Synthesevorschrift von *Power* und *Roesky et al.*[25] über eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion zwischen zwei Äquivalenten des primären Amins 2,6-Di-*iso*-propylanilin und Acetylaceton.

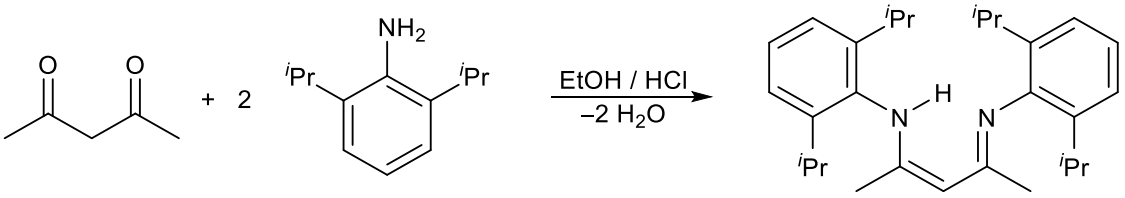


Abb. 36: Synthese von ddpH nach *Power* und *Roesky et al*.[25]

Analog zu ddpH wurde ttpH ebenfalls über eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion zwischen Acetylaceton und zwei Äquivalenten des primären Amins 2,4,6-Trimethylanilin synthetisiert.[28]

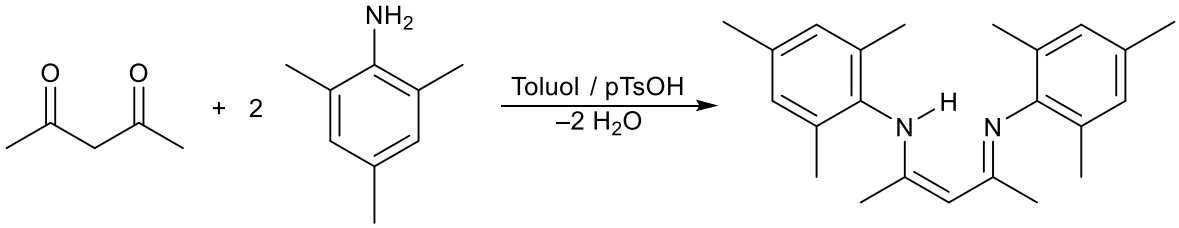


Abb. 37: Synthese von ttpH.[28]

In den darauffolgenden Schritten wurden ddpH und ttpH mit dem Grignard-Reagenz MeMgI in Diethylether unter Methaneliminierung zu ddpMgI(OEt$_2$) und ttpMgI(OEt$_2$) umgesetzt.[35] Anschließend wurden ddpMgI(OEt$_2$) und ttpMgI(OEt$_2$) mit einem Überschuss an Kalium zu den beiden Magnesium(I)-verbindungen [ddpMg]$_2$ **1** und [ttpMg]$_2$ **2** reduziert.[32,35] Das Reaktionsschema ist in der nachstehenden Abbildung gezeigt.

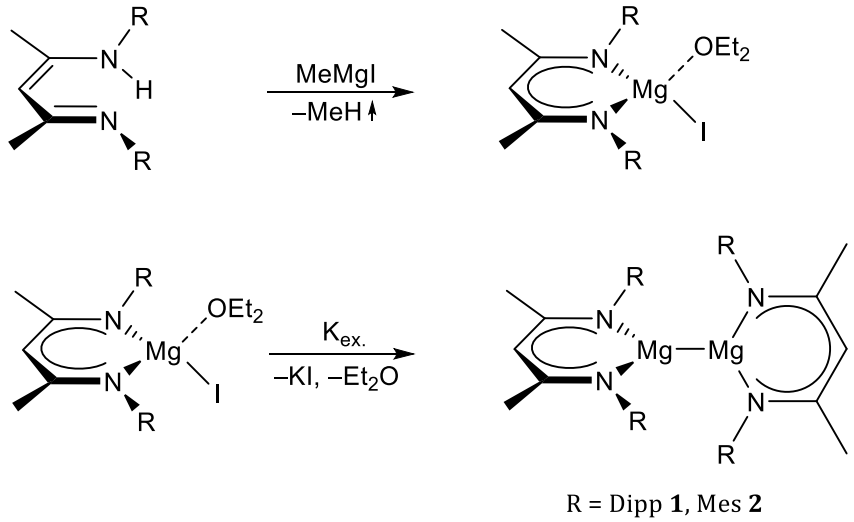


Abb. 38: Darstellung von [ddpMg]$_2$ **1** und [ttpMg]$_2$ **2** nach *Jones et al.*[32,35]

4.1.2 Zweielektronenreduktionsmittel ddpAl und ddpGa

Für die Synthese von ddpAl **3** erfolgte im ersten Schritt eine Methaneliminierungsreaktion durch Umsetzung von ddpH mit Trimethylaluminium.[58]

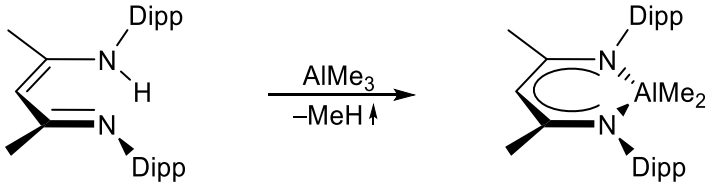


Abb. 39: Darstellung von ddpAlMe$_2$ nach *Smith et al.*[58]

Das hierbei entstehende ddpAlMe$_2$ reagiert mit zwei Äquivalenten Iod unter Bildung von ddpAlI$_2$.[10]

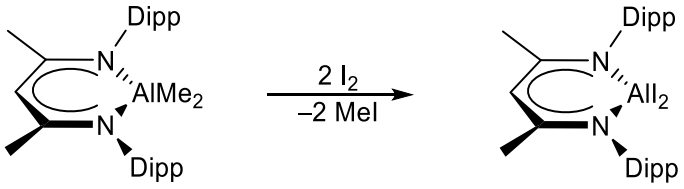
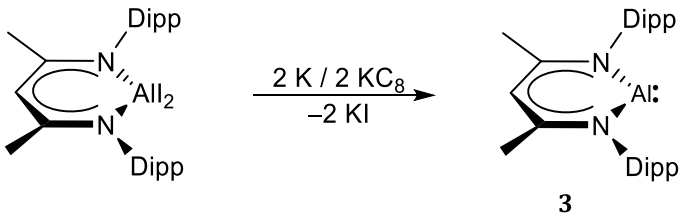


Abb. 40: Darstellung von ddpAlI$_2$ nach *Roesky et al.*[10]

Im letzten Reaktionsschritt wird ddpAl **3** gemäß der Vorschrift von *Roesky et al.* durch Reduktion von ddpAlI$_2$ mittels zweier Äquivalente Kalium erhalten.[10] Dieser letzte Reaktionsschritt stellte sich in der Praxis jedoch als problematisch heraus. In den meisten Fällen konnte das gewünschte Produkt **3** nicht isoliert werden, vielmehr führte diese Reaktion zur Bildung eines braunen, schlammartigen Reaktionsprodukts statt zu dem gewünschten, roten kristallinen ddpAl **3**. Auch eine Versuchsreihe mit

unterschiedlich konzentrierten Lösungen von ddpAlI$_2$ oder die Wahl anderer Reduktionsmittel wie Lithium oder Natrium waren nicht erfolgreich. Erst die Wahl von Kaliumgraphit KC$_8$ als Reduktionsmittel konnte in einigen Versuchen den gewünschten Erfolg bringen.



3

Abb. 41: Darstellung von ddpAl **3** nach *Roesky et al.*[10]

Für die Darstellung von ddpGa **4** wurde ddpH zunächst mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium zum Lithiumderivat ddpLi umgesetzt.[25]

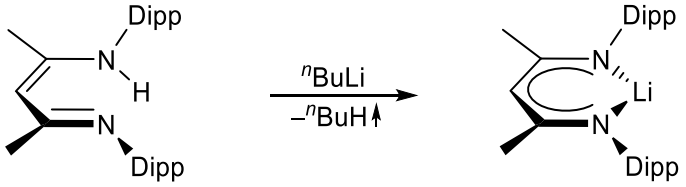


Abb. 42: Lithiierung von ddpH nach *Power*- und *Roesky et al*.[25]

„GaI“ wurde sonochemisch durch Reaktion von elementarem Gallium mit Iod in Benzol erhalten.[55]

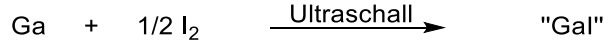
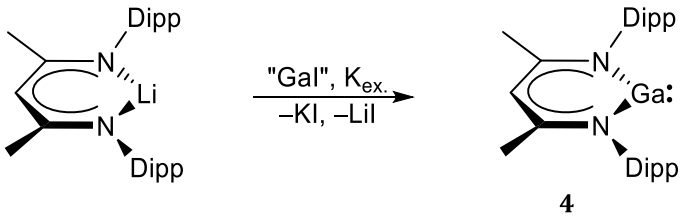


Abb. 43: Darstellung von „GaI“ nach *Green et al.*[55b]

In einer anschließenden Metathesereaktion wurde ddpGa **4** und ddpGaI$_n$ (n = 1, 2) erhalten.[11] ddpGa **4** kann entweder durch fraktionierte Kristallisation[102] aus dem Gemisch isoliert werden oder durch vollständige Reduktion mit Kalium.[11] In der Praxis zeigte sich, dass die fraktionierte Kristallisation den prinzipiell einfacheren Weg darstellt, um ein sauberes Reaktionsprodukt zu erhalten.



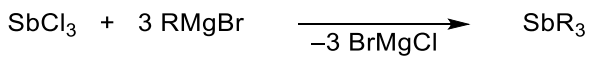
4

Abb. 44: Darstellung von ddpGa **4** nach *Power et al.*[11]

4.2 Darstellung der Verbindungen der 5. Hauptgruppe

4.2.1 Antimonalkyle

Die Antimontrialkyle SbR_3 (R = Me **5**[103], Et **6**[104], ^{n}Bu **7**[104], ^{i}Bu **8**[104]) sind präparativ über Metathesereaktionen zugänglich und wurden ausgehend von Antimon(III)-chlorid und den entsprechenden Grignard-Reagenzien synthetisiert.

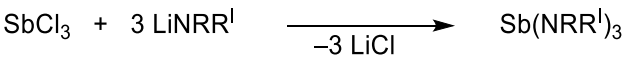


R = Me **5**, Et **6**, ^{n}Bu **7**, ^{i}Bu **8**

Abb. 45: Darstellung der Antimontrialkyle **5** - **8**.

4.2.2 Arsen- und Antimonamide

Die Antimontriamide $SbNRR^I$ (R, R^I = Me **9**[105], Et **10**[106], ^{i}Pr **11**[107], N(TMS)$_2$ **12**[108] R = Me, R^I = Et **13**[109]) wurden durch Metathesereaktion zwischen Antimontrichlorid $SbCl_3$ und des entsprechenden Lithiumamids $LiNRR^I$ erhalten.



R, R^I = Me **9**, Et **10**, ^{i}Pr **11**, N(TMS) **12**, R = Me, R^I = Et **13**

Abb. 46: Darstellung der Antimontriamide **9** - **13**.

Analog zu den Antimontriamiden konnten die entsprechenden Arsenamide $As(NMe_2)_3$ **14**[105b,110] und $AsCl_2NMe_2$ **15**[111] ebenfalls über einfache Salzeliminierungs-reaktionen zwischen Arsen(III)-chlorid und $Li(NMe_2)_3$ dargestellt werden.

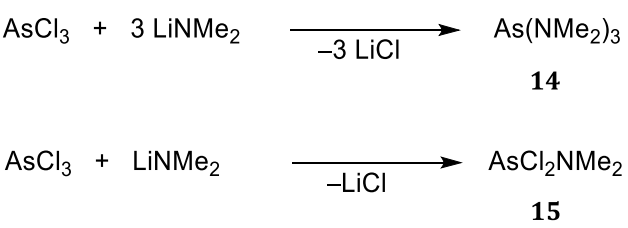


Abb. 47: Darstellung der Arsentriamide **14** und **15**.

4.3 Reaktivitätsstudien von [ddpMg]$_2$ 1 und [ttpMg]$_2$ 2

In den folgenden Unterkapiteln wird die Reaktivität von [ddpMg]$_2$ **1** gegenüber den Antimontrialkylen $SbMe_3$ **5**, $SbEt_3$ **6**, Sb^nBu_3 **7** und Sb^iBu_3 **8** untersucht. Weiterhin erfolgten Reaktivitätsstudien zwischen [ttpMg]$_2$ **2** und $SbMe_3$ **5** und $SbEt_3$ **6**. Die Reaktionen wurden dabei zunächst alle im NMR-Maßstab in J.-Young-NMR-Röhrchen durchgeführt, um den Reaktionsverlauf via *in situ* ^{1}H-NMR-Spektroskopie zu verfolgen.

4.3.1 Reaktivität von [ddpMg]$_2$ 1 gegenüber Sb-Alkylen

4.3.1.1 Reaktion von [ddpMg]$_2$ 1 mit $SbMe_3$ 5

[ddpMg]$_2$ **1** und $SbMe_3$ **5** wurden in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 in einem J.-Young-NMR-Röhrchen in Toluol-d_8 gelöst. Bei Raumtemperatur konnte via ^{1}H-NMR-Spektroskopie keine Reaktion zwischen **1** und **5** beobachtet werden. Daraufhin wurde die Reaktionslösung auf 120 °C erhitzt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb über grün zu braun veränderte. Nach zwei Tagen konnte spektroskopisch kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden.

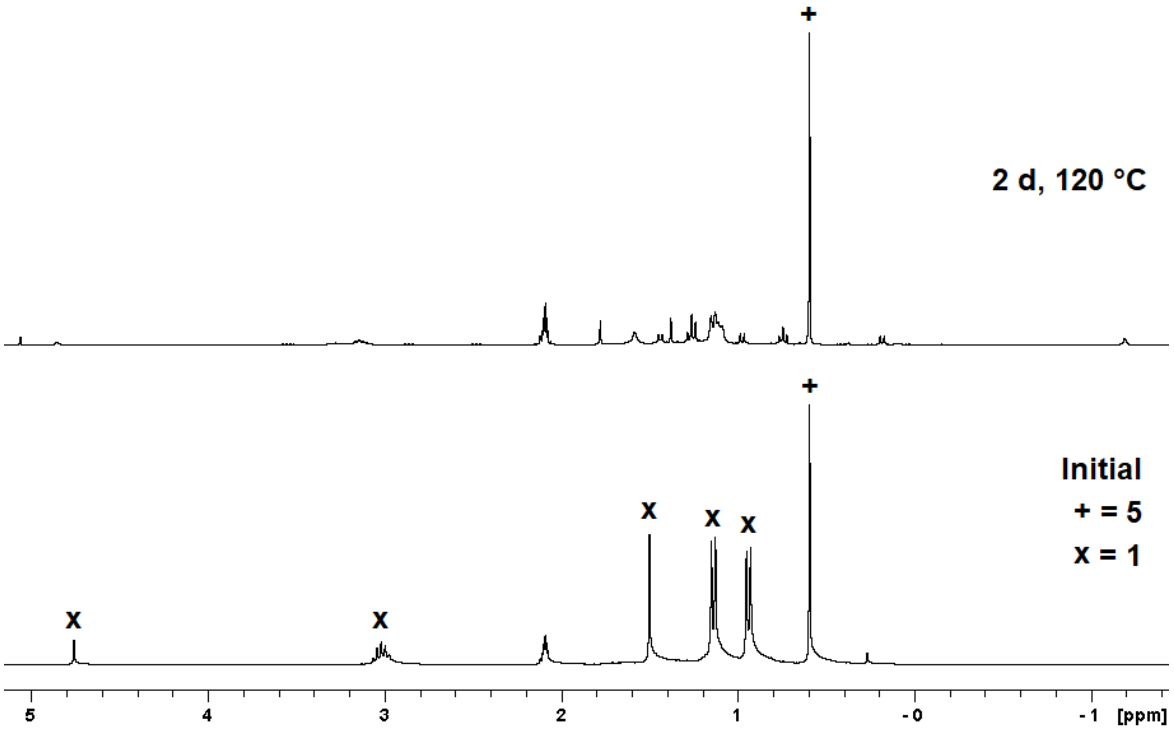


Abb. 48: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **1** mit **5** in Toluol-d_8.

Es ist deutlich erkennbar, dass nach zwei Tagen Reaktionszeit **1** komplett abreagiert hat, wohingegen **5** noch immer in größeren Mengen vorhanden ist. Daher wurde die Reaktion in veränderten Stöchiometrien wiederholt. Dabei wurde der Anteil von **1** ausgehend von 1:1 verdoppelt (2:1) und vervierfacht (4:1). Die nachstehende

Abbildung zeigt die finalen Reaktionsspektren, die jeweils nach zwei Tagen Reaktionszeit bei einer Reaktionstemperatur von jeweils 120 °C in Toluol-d_8 erhalten wurden.

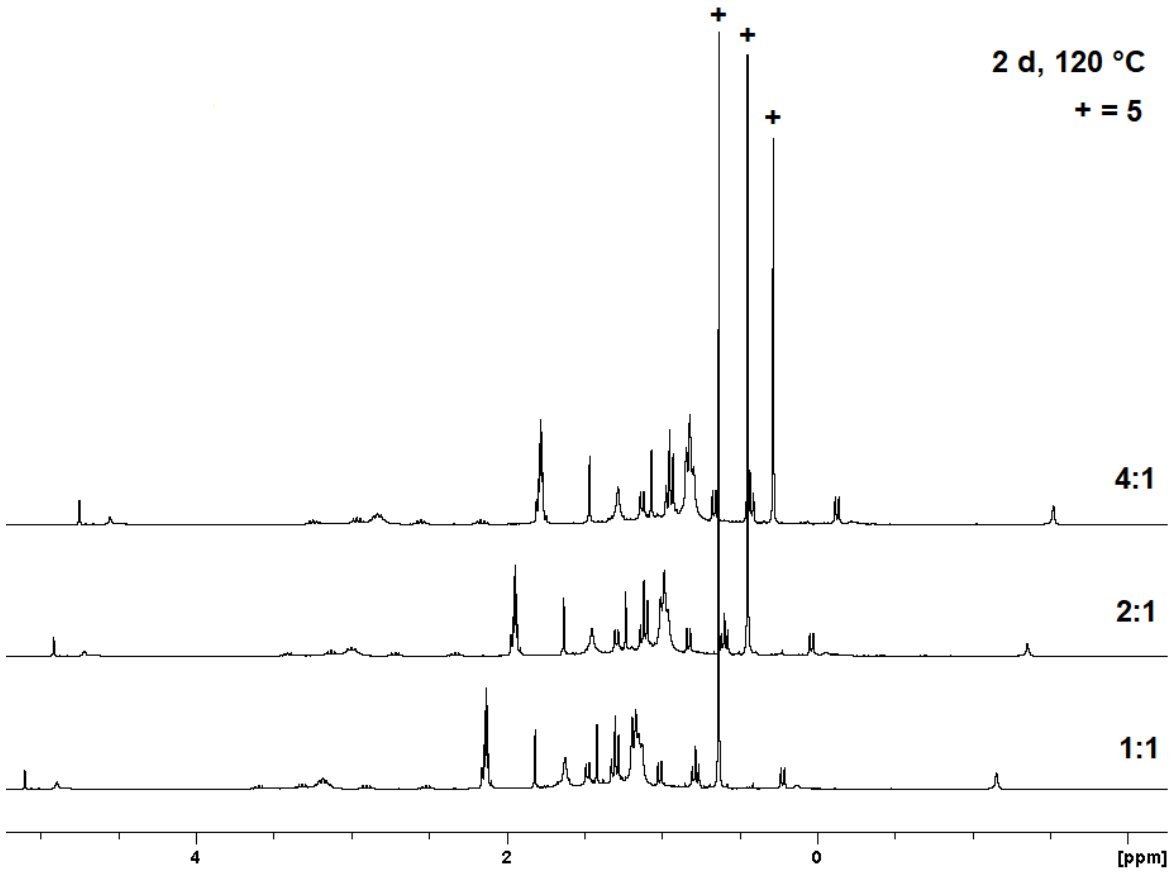


Abb. 49: ^{1}H-NMR-Spektren (gestacked) der Reaktion (1:1, 2:1 und 4:1) von **1** mit **5**.

$[ddpMg]_2$ **1** ist jeweils komplett abreagiert. Die Signalintensität von **5** sinkt mit höheren Konzentrationen (2:1, 4:1) von **1** ebenfalls, allerdings scheint der Reaktionsverlauf keiner eindeutigen Reaktionsstöchiometrie zu folgen. Dem Anschein nach gilt unabhängig von der Konzentration von **1** jeweils ein gleicher Reaktionsverlauf. Es bilden sich bei allen Reaktionen jeweils die beiden gleichen Reaktionsprodukte, welche etwa im gleichen molaren Verhältnis (1:1) gebildet werden. In der folgenden Abbildung wird dies anhand des Reaktionsspektrums der Reaktion von **1** mit **5** (1:1) verdeutlicht.

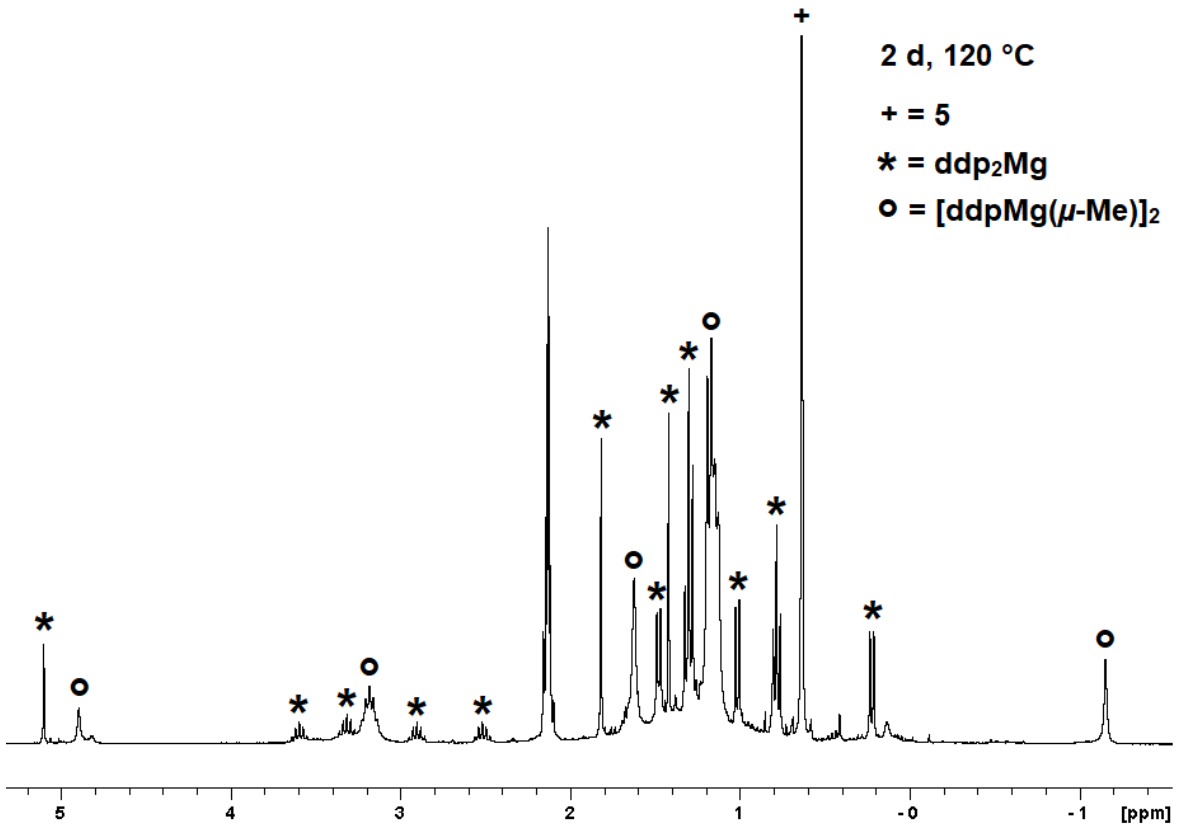


Abb. 50: Reaktionsspektrum mit Produkten der Reaktion von **1** mit **5**.

Neben dem Signal für **5** lassen sich im finalen Reaktionsspektrum Signale für zwei weitere Spezies finden. Auffallend sind hier die vier Septetts (*) bei δ = 2.48, 2.86, 3.28 und 3.56 ppm mit relativen Intensitäten von jeweils 1. Sie entsprechen den C*H*-Protonen der *iso*-Propylgruppen des ddp-Liganden. Diesen Signalen zugehörig ist das Singulett des γ-C*H*-Protons des Ligandenrückgrats bei δ = 5.06 ppm, die beiden C*Me*-Singuletts des Ligandenrückgrats bei δ = 1.38 und 1.78 ppm (jeweils drei Protonen), sowie die drei Dubletts bei δ = 0.18, 0.97 und 1.43 ppm (jeweils drei Protonen) und die beiden überlagerten Dubletts bei δ = 0.74 und 1.26 ppm (sechs und neun Protonen) der Methylgruppen, welche den *iso*-Propylgruppen zugeordnet werden. Diese Signale lassen sich dem bereits literaturbekannten und von *Harder et al.*[112] 2002 publizierten homoleptischen, vierfach koordinierten Komplex ddp_2Mg (*) zuordnen, welcher durch Reaktion von zwei Äquivalenten ddpK mit $MgBr_2$ in THF zugänglich war. Weiterhin lässt sich im Reaktionsspektrum ein zweiter Signalsatz (°) erkennen, bei welchem alle Signale sehr breit sind. Diese Signale stimmen sehr gut für ein auf den ddp-Liganden basierendes System überein. Das breite Singulett bei δ = 4.86 ppm entspricht einem γ-C*H*-Proton des ddp-Ligandenrückgrats. Das Multiplett bei δ = 3.14 ppm entspricht den C*H*-Protonen der *iso*-Propylgruppen des ddp-Liganden. Das breite Singulett bei δ = 1.58 ppm (sechs Protonen) sowie das breite

Multiplett zwischen δ = 1.09 – 1.15 ppm (24 Protonen) entsprechen den C*Me*-Gruppen des Liganden und den Methylgruppen der *iso*-Propylgruppen. Ein breites Singulett ist mit einer Verschiebung von δ = –1.19 ppm in einem relativ hohen Feld angesiedelt. Die drei Protonen dieses Signals lassen auf eine Methylgruppe schließen, die direkt an ein Magnesiumatom gebunden ist. Dieser Signalsatz lässt sich der methylverbrückten dimeren Spezies [ddpMg(μ-Me)]$_2$ zuordnen, die im Jahre 2000 nahezu zeitgleich von *Bailey*[113] und *Gibson*[114] *et al.* veröffentlicht wurde. Beide Arbeitsgruppen konnten diese Verbindung durch Reaktion von ddpH mit Dimethylmagnesium in Toluol darstellen, wobei [ddpMg(μ-Me)]$_2$ aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Toluol auskristallisierte. Dieses Löslichkeitsverhalten resultiert zum einen in dem verbreiteteren Signalsatz von [ddpMg(μ-Me)]$_2$ im Reaktionsspektrum, zum anderen aber auch für die Bildung eines farblosen kristallinen Produkts in der Reaktion von **1** mit **5**. Während der Reaktionen (1:1, 2:1 und 4:1) bei 120 °C waren die Reaktionslösungen im NMR-Röhrchen klar. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kam es jeweils zur Bildung eines farblosen, kristallinen Feststoffs, bei dem es sich um [ddpMg(μ-Me)]$_2$ handelt. Die Reaktion zwischen [ddpMg]$_2$ **1** und $SbMe_3$ **5** scheint also dem nachstehenden Reaktionsverlauf zu folgen.

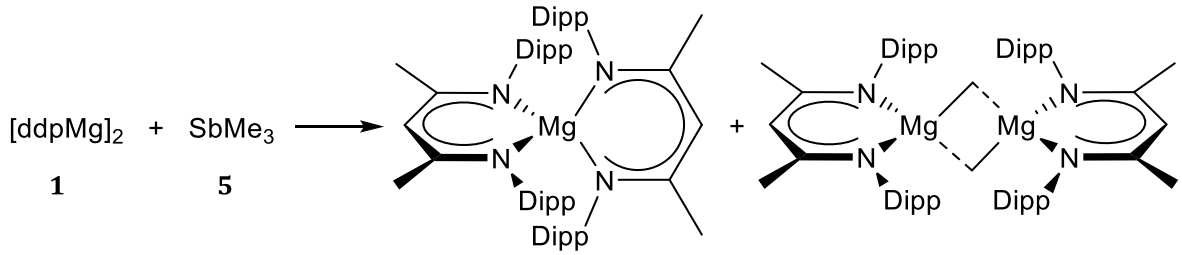


Abb. 51: Möglicher Reaktionsverlauf zwischen **1** und **5**.

In der Reaktion erfolgt die Disproportionierung von [ddpMg^{I}]$_2$ zu ddp$_2$Mg^{II} und Mg^0, weiterhin aktiviert ein dissoziiertes ddpMg· unter Bildung von [ddpMg(μ-Me)]$_2$ eine Sb-C Bindung. Ein antimonhaltiges Reaktionsprodukt lässt sich in den jeweiligen ^{1}H-NMR-Spektren nicht erkennen. Zum besseren Verständnis wurde diese Reaktion im präparativen Maßstab wiederholt. Analog zu den NMR-Ansätzen erfolgt ein Farbwechsel von gelb über grün zu braun, zudem enthält die Reaktionslösung nach zwei Tagen einen dunklen, gräulich-schwarzen Niederschlag. Die Vermutung, dass es sich hierbei um Antimon und Magnesium handelt, konnte mittels EDX-Analyse (siehe Anhang) verifiziert werden. Das Reduktionspotential von [ddpMg]$_2$ **1** ist offenkundig zu stark, so dass **1** das Antimonatom in **5** vollständig reduziert.

4.3.1.2 Reaktion von [ddpMg]$_2$ **1** mit SbEt$_3$ **6**

Analog zu der Reaktion von [ddpMg]$_2$ **1** mit SbMe$_3$ **5** wurden **1** und **6** zunächst in einem Verhältnis von 1:1 in einem J.-Young-NMR-Röhrchen in Toluol-d$_8$ gelöst. Bei Raumtemperatur ließ sich via ^{1}H-NMR-Spektroskopie keine Reaktion zwischen **1** und **7** beobachten. Infolgedessen wurde die Reaktionslösung auf 120 °C erhitzt, wobei sich ein Farbumschlag der Reaktionslösung von einer gelben zu einer braunen klaren Lösung einstellte. Nach vier Tagen konnte ^{1}H-NMR-spektroskopisch kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Wie bei der Reaktion zwischen **1** und **5** ist deutlich erkennbar, dass **1** in einem Zeitraum von vier Tagen vollständig abreagiert, während **6** noch weiterhin in der Reaktionslösung vorhanden ist.

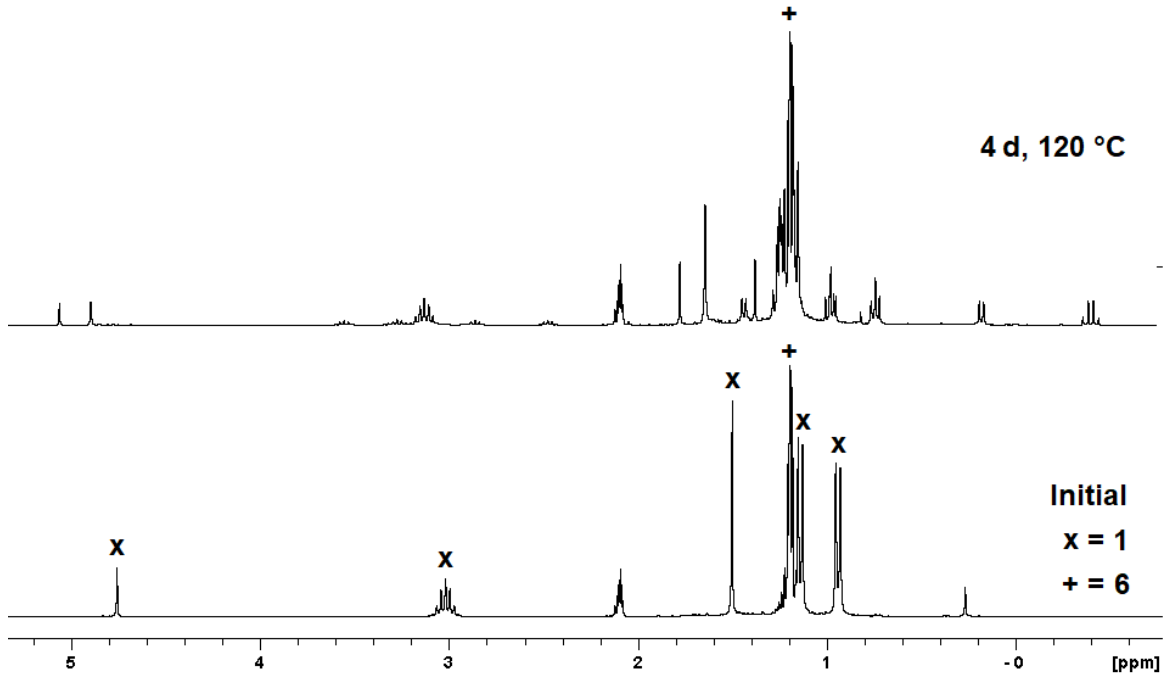


Abb. 52: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **1** mit **6** in Toluol-d$_8$.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Reaktion von **1** mit **5** wurde die Reaktion auch hier in veränderten Reaktionsstöchiometrien wiederholt. Dabei wurde der Anteil von **1** ausgehend von der Reaktionsstöchiometrie 1:1 zunächst verdoppelt (2:1) und dann vervierfacht (4:1). Die Ergebnisse dieser Versuche scheinen auf das Reaktionsverhalten von **1** mit **5** übertragbar, offenkundig kommt es auch hier zu einem analogen Reaktionsverlauf zwischen [ddpMg]$_2$ **1** und SbEt$_3$ **6**.

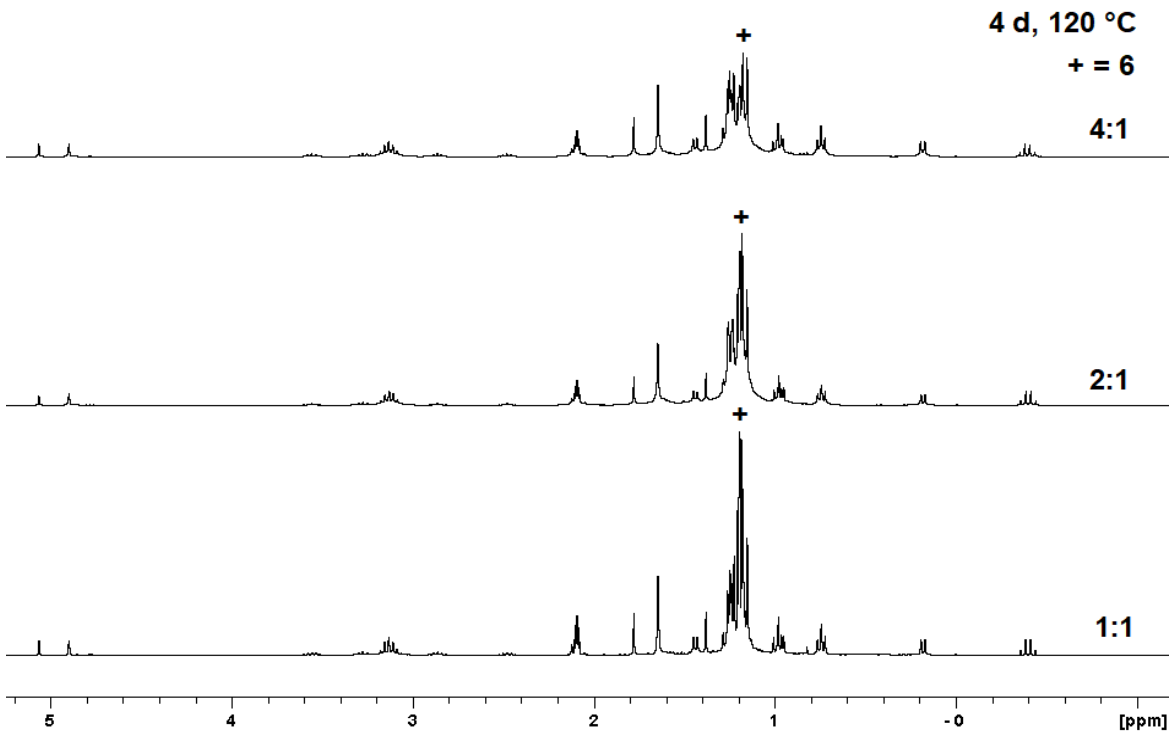


Abb. 53: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion (1:1, 2:1 und 4:1) von **1** mit **6**.

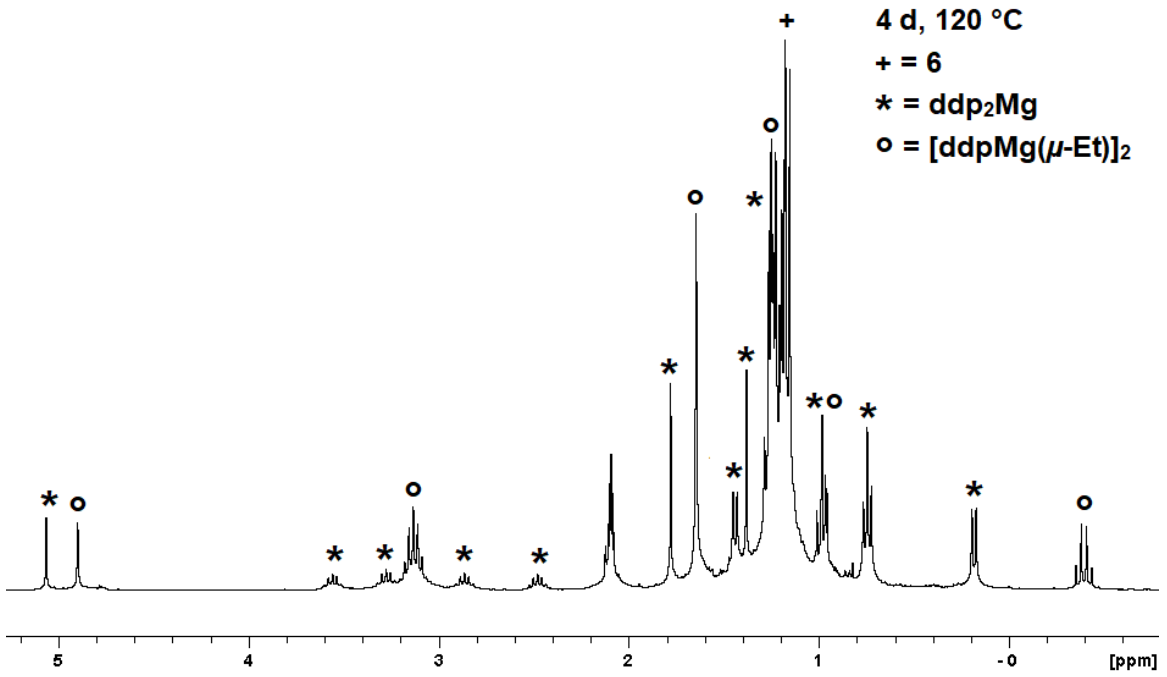


Abb. 54: Reaktionsspektrum mit Produkten der Reaktion von **1** mit **6**.

Übereinstimmend mit den Reaktionen zwischen **1** und **5** werden auch bei den Reaktionen von **1** mit **6** zwei verschiedene Reaktionsprodukte beobachtet. Diese sind, unabhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Reaktionslösung (1:1, 2:1 und 4:1), jeweils identisch und liegen in etwa äquimolar vor.

Analog zu der Reaktion von **1** mit **5** lassen sich auch bei den Reaktionen zwischen **1** und **6** die Signale (*) des von *Harder et al.* publizierten, vierfach koordinierten homoleptischen Komplexes ddp$_2$Mg nachweisen.[112] Weiterhin ist ein zweiter zusammengehöriger Signalsatz (°) erkennbar mit einem Singulett bei δ = 4.90 ppm für das γ-C*H*-Proton des ddp-Ligandenrückgrats, einem Septett bei δ = 3.13 ppm mit einer relativen Intensität von 4 für die vier C*H*-Protonen der *iso*-Propylgruppen, sowie einem Singulett bei δ = 1.64 ppm (sechs Protonen) für die C*Me*-Gruppen des ddp-Liganden. Mehrere Signale (δ = 1.25, 1.22, 1.15 und 0.98 ppm) überlappen mit Signalen für SbEt$_3$ **7** und ddp$_2$Mg und sind daher nicht integrierbar, belegen jedoch die Anwesenheit der Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen. Ein hochfeld-verschobenes Quartett bei δ = −0.40 ppm (zwei Protonen) resultiert von den Methylenprotonen der Ethylgruppe die an das Magnesiumatom gebunden ist. Das Triplett bei δ = 0.98 ppm entspricht der zugehörigen Methylgruppe des Ethylrestes. Die Interpretation der Reaktionsspektren sowie die Analogie zum Reaktionsverhalten zwischen **1** und **5** führen zu dem Schluss, dass es sich bei diesem Reaktionsprodukt (°) um die ethylverbrückte [ddpMg(μ-Et)]$_2$-Spezies handelt. Da diese Verbindung nicht literaturbekannt ist, kann ihre Bildung durch Vergleich der ^{1}H-NMR-Daten nicht belegt werden. Versuche, das Reaktionsprodukt in kristalliner Form zu isolieren und damit röntgenspektroskopisch zu charakterisieren scheiterten. Da auch bei NMR-Ansätzen zwischen **1** und **6** das gleiche Problem mit ungeklärten stöchiometrischen Verhältnissen besteht, wurden diese Reaktionen ebenfalls in einem jeweils größeren, präparativen Maßstab wiederholt. Dabei kommt es in Übereinstimmung mit der Reaktion zwischen **1** und **5** zur Bildung eines gräulich-schwarzen Niederschlags der gemäß EDX-Analyse (s. Anhang) aus Antimon und Magnesium besteht.

4.3.1.3 Reaktion von [ddpMg]$_2$ 1 mit Sb^{n}Bu$_3$ 7 und Sb^{i}Bu$_3$ 8

Im Folgenden wurde mit Sb^{n}Bu$_3$ **7** und Sb^{i}Bu$_3$ **8** der sterische Anspruch am Antimonatom erhöht, um durch Reaktionen mit [ddpMg]$_2$ **1** eventuell ein selektiveres Reaktionsverhalten beobachten zu können.

Dafür wurden zunächst [ddpMg]$_2$ **1** und Sb^{n}Bu$_3$ **7**, bzw. Sb^{i}Bu$_3$ **8** jeweils in einem Verhältnis von 2:1 in einem J.-Young-NMR-Röhrchen in Toluol-d$_8$ gelöst. Bei Raumtemperatur ließen sich ^{1}H-NMR-spektroskopisch keine Reaktionen zwischen **1** und **7** bzw. **8** beobachten. Infolgedessen wurden die Reaktionslösungen auf 120 °C erhitzt, wobei sich während des Reaktionszeitraumes beide Lösungen rot färbten. Nach

vier Tagen (**7**), bzw. nach zehn Tagen (**8**) konnten via ^{1}H-NMR-Spektroskopie keine weiteren Reaktionsfortschritte beobachtet werden.

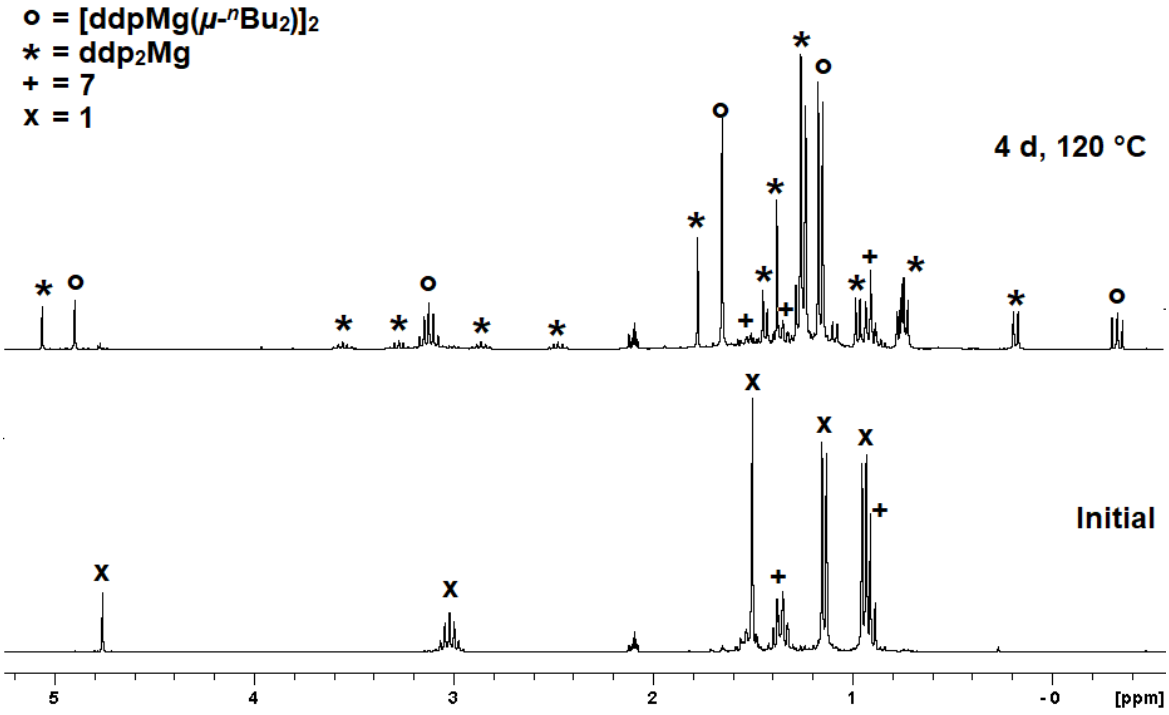


Abb. 55: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **1** mit **7** in Toluol-d$_8$.

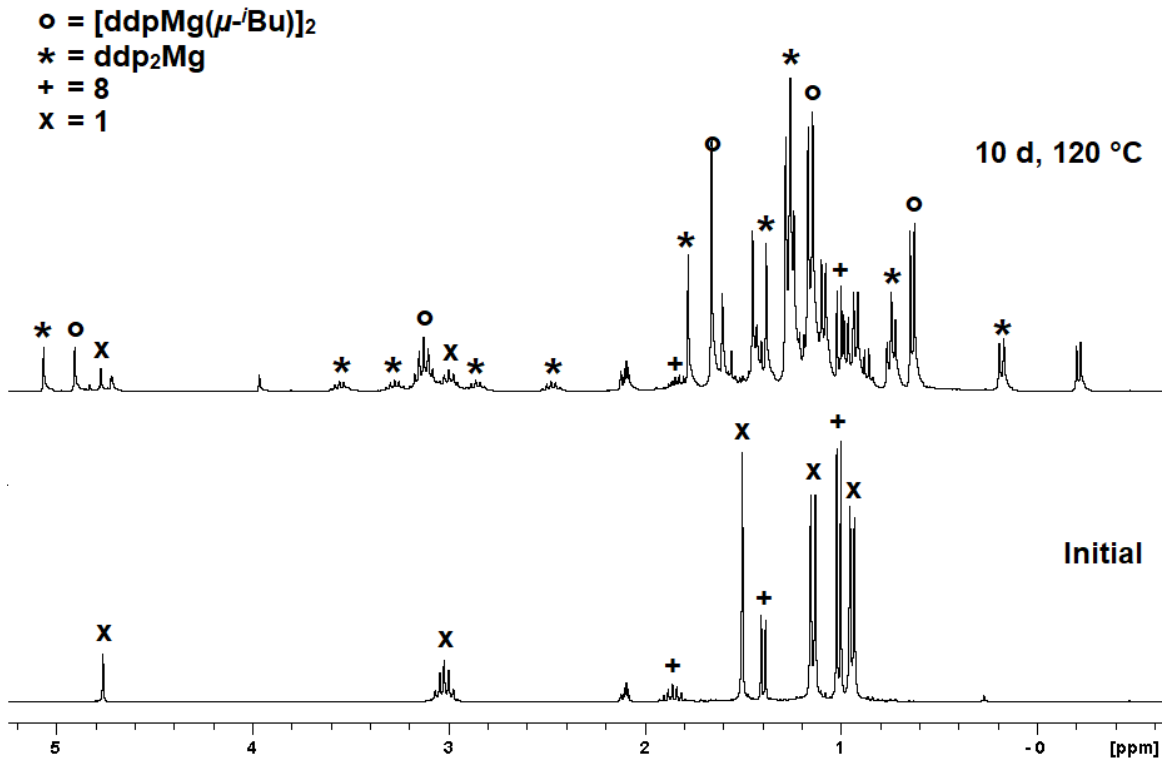


Abb. 56: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **1** mit **8** in Toluol-d$_8$.

Beide Reaktionen nehmen den analogen Verlauf wie die Reaktionen mit **5** und **6**. Wiederum sind neben dem Disproportionierungsprodukt ddp$_2$Mg (*) auch Signale für Sb^{n}Bu$_3$ **7** sowie Sb^{i}Bu$_3$ **8** (+) erkennbar. In der Reaktion zwischen **1** und **7** ist

übereinstimmend zu den bereits diskutierten Reaktionen ein weiterer Signalsatz zu erkennen, der sich der literaturbekannten Verbindung [ddpMg(μ-^{n}Bu)]$_2$ zuordnen lässt, die von *Roesky et al.* durch eine Butaneliminierungsreaktion von ddpH mit Mg^{n}Bu$_2$ erhalten wurde.[115] Auffällig ist, dass die Reaktion zwischen **1** und **8** mit zehn Tagen Reaktionsdauer doppelt so viel Zeit benötigt wie mit **7**. Dies beruht auf der mit dem erhöhten sterischen Anspruch bei Sb^{i}Bu$_3$ **8** einhergehenden verringerten Reaktivität von **8** im Vergleich zu Sb^{n}Bu$_3$ **7**. Dies erklärt zudem, weshalb nach zehn Tagen noch geringe Reste an [ddpMg]$_2$ **1** im Reaktionsspektrum zwischen **1** und **8** erkennbar sind, was sich besonders deutlich an dem verbleibenden Singulett bei δ = 4.77 ppm für das γ-C*H*-Proton des Ligandenrückgrats und dem Septett bei δ = 2.99 ppm für die C*H*-Protonen der *iso*-Propylgruppen von **1** zeigt. Zusätzliche ^{1}H-NMR-Signale der Reaktion zwischen **1** und **8** lassen jedoch wiederum auf die Bildung des alkylverbrückten Magnesiumdimers [ddpMg(μ-^{i}Bu)]$_2$ schließen, analog zu den bereits diskutierten Reaktionen. Leider konnten im Rahmen dieser Arbeit keine geeigneten Kristalle erhalten werden, die die Bildung von [ddpMg(μ-^{i}Bu)]$_2$ oder einem weiteren möglichen Reaktionsprodukt via Röntgenstrukturanalyse verifizieren.

4.3.2 Reaktivität von [ttpMg]$_2$ 2 gegenüber Sb-Alkylen

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Reaktivität von [ddpMg]$_2$ **1** mit den Antimonalkylen **5** – **8** werden in den beiden folgenden Unterkapiteln vergleichende Untersuchungen bezüglich der Reaktivität zwischen [ttpMg]$_2$ **2** und den beiden Antimonverbindungen SbMe$_3$ **5** und SbEt$_3$ **6** durchgeführt. Das Reduktionspotential von [ttpMg]$_2$ sollte größer als das von [ddpMg]$_2$ sein, so dass die Reaktionen möglicherweise unter ähnlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden können und mögliche Reaktionsintermediate stabilisiert werden.

4.3.2.1 Reaktion von [ttpMg]$_2$ 2 mit SbMe$_3$ 5

[ttpMg]$_2$ **2** und SbMe$_3$ **6** wurden in einem stöchiometrischen Verhältnis von 4:1 in einem J.-Young-NMR-Röhrchen in Toluol-d$_8$ gelöst. Bei Raumtemperatur konnte via ^{1}H-NMR-Spektroskopie jedoch keine Reaktion zwischen **2** und **5** beobachtet werden, weshalb die Reaktionslösung auf 120 °C erhitzt wurde. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich im Reaktionszeitrum von gelb zu hellbraun. Nach fünf Tagen konnte spektroskopisch kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden.

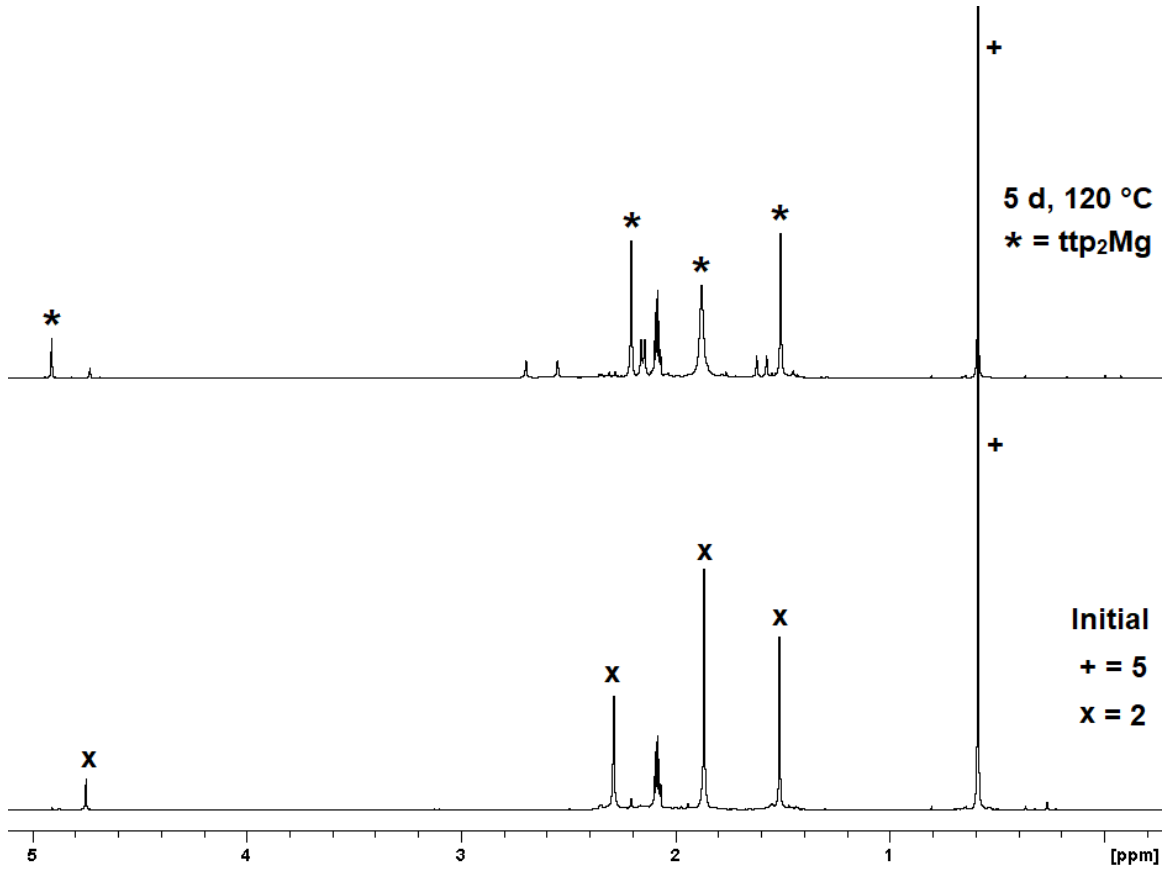


Abb. 57: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **2** mit **5** in Toluol-d_8.

Es ist deutlich erkennbar, dass nach fünf Tagen Reaktionszeit **2** komplett abreagiert, wohingegen **5** noch immer in größeren Mengen vorhanden ist. Ebenfalls kommt es bei dieser Reaktion zur Bildung eines homoleptischen Magnesiumkomplexes ttp_2Mg, welcher bereits in der Literatur beschrieben worden ist.[35] Die ^{1}H-NMR-Referenzdaten von ttp_2Mg liegen leider nur für C_6D_6 als Lösungsmittel vor, daher wurde die Reaktion zwischen **2** und **5** in Benzol-d_6 wiederholt. Hier bestätigte sich die Bildung von ttp_2Mg. Ferner liegt es nach den bisherigen Ergebnissen aus den Reaktionen von **1** mit **5 – 8** nahe, dass es sich um diesen analogen homoleptischen Magnesiumkomplex handeln sollte. Die Reaktionen zwischen **1** und **2** mit **5 – 6** scheinen also den gleichen Reaktionsmechanismen zu folgen. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlte, bildeten sich langsam farblose Kristalle, welche nahezu unlöslich in Toluol sind. Das isolierte Reaktionsprodukt wurde daraufhin mit Toluol gewaschen, und konnte über Röntgenstrukturanalyse als eine methylverbrückte Magnesiumspezies $[ttpMg(\mu\text{-}Me)]_2$ **16** identifiziert werden. Eine Charakterisierung über Kernmagnetresonanzspektroskopie gelang mit THF-d_8 als Lösungsmittel.

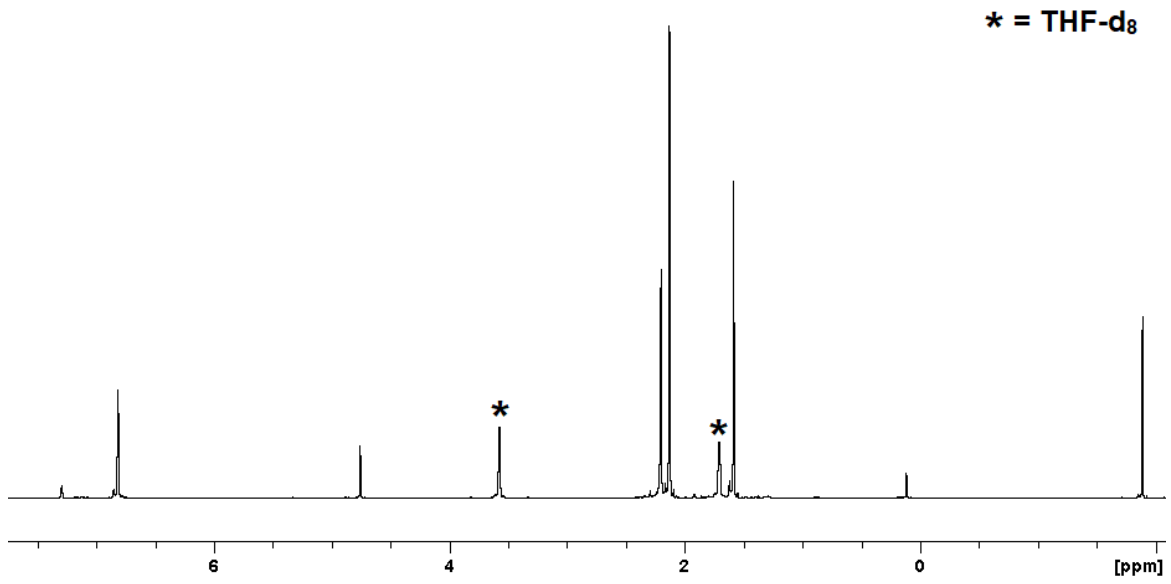


Abb. 58: ^{1}H-NMR-Spektrum von **16** in THF-d_8.

Das Singulett bei $\delta = -1.88$ ppm mit den relativen Intensitäten von drei Wasserstoffatomen kann der verbrückenden Methylgruppe zugeordnet werden. Ein weiteres Singulett bei δ = 1.59 ppm steht für die sechs Protonen der beiden Methylgruppen des Liganden. Die Protonen der Methylgruppen der Mesitylreste spalten dicht beieinander auf und bilden jeweils ein Singulett bei δ = 2.13 sowie 2.21 ppm. Das Signal bei δ = 2.13 ppm besitzt die doppelte Intensität im Vergleich zu dem Signal bei δ = 2.21 ppm und entspricht den zwölf Protonen der *ortho*-gebundenen Methylgruppen der Mesitylreste. Das Singulett bei δ = 2.21 ppm steht mit sechs Wasserstoffatomen für die *para*-ständigen Methylgruppen der Mesitylreste. Ein weiteres Singulett bei δ = 4.76 ppm entspricht dem γ-C*H*-Proton des Ligandenrückgrats. Die aromatischen Protonen der Mesitylreste ergeben ein Signal bei δ = 6.82 ppm.

[ttpMg(μ-Me)]$_2$ **16** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das zentrale Strukturelement dieser Verbindung ist ein durch Dimerisierung gebildeter [MgMe]$_2$-Vierring, in welchem die Methylgruppen die beiden Magnesiumatome durch Ausbildung von zwei Dreizentren-Zweielektronenbindungen miteinander verbrücken. Die Mehrzentrenbindung führt zur dimeren Aggregation von **16** und kompensiert somit den Elektronenmangel an den beiden Magnesiumatomen, so dass die Valenzschalen jedes Magnesiumatoms durch ein Elektronenoktett abgesättigt sind und die Magnesiumatome eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie einnehmen.

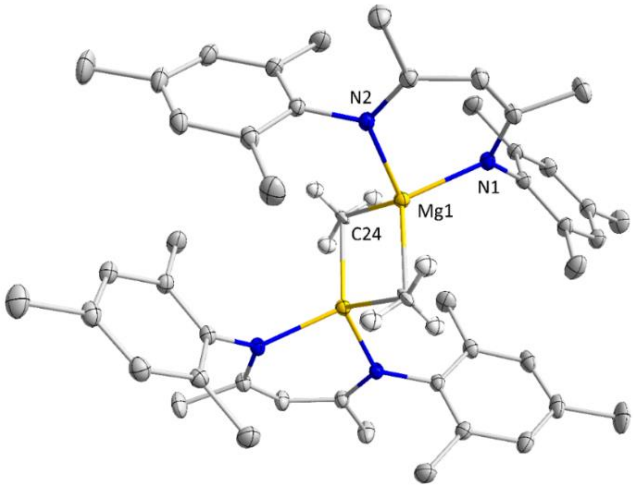


Abb. 59: Molekülstruktur von [ttpMg(μ-Me)]$_2$ **16** im Festkörper. Die Thermalellipsoide besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind bis auf die μ-Methylprotonen (isotrope Verfeinerung) zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Der unbeschriftete Teil im zentralen Strukturmotiv wird durch Inversion (–x+1,–y,–z) erzeugt.

[ttpMg(μ-Me)]$_2$ **16** liegt strukturell analog zu [ddpMg(μ-Me)]$_2$ **I** vor, welches im Jahre 2000 unabhängig von *Bailey et al.*[113] und *Gibson et al.*[114] durch Reaktion von ddpH mit $MgMe_2$ via Methaneliminierung synthetisiert wurde. Komparabel zu **16** besitzt auch **I** ein Inversionszentrum. Die Mg-C-Bindungslängen in **16** (2.2901(12) Å, 2.3205(12) Å) sind im Vergleich zu denen in **I** (2.245(2) Å, 2.220(2) Å) verlängert.[114] Verglichen mit der Summe der Kovalenzradien $\Sigma_{r(kov.)}$Mg-C = 2.14 Å; (Mg = 1.39 Å, C = 0.75 Å)[37] fällt auf, dass die Mg-C-Bindungen in **16** und bei **I** wesentlich länger sind, im Falle von **16** weicht die mittlere Bindungslänge um etwa sieben Prozent von der Summe der Kovalenzradien ab. Diese Bindungsaufweitung ist auf die Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen zurückzuführen. Im Gegensatz dazu wurden in den Ether-Addukten (ddp(Me)Mg·OEt_2) und (ddp(Me)Mg·THF) Mg-C-Bindungslängen von 2.122(8) Å[114] und 2.107(6) Å[113] berichtet. Die literatur-bekannten Verbindungen ddpMg^{t}Bu[114] **II** und ddpMg^{i}Pr[116] **III**, die aufgrund des erhöhten sterischen Anspruches der am Magnesiumatom gebundenen Alkylreste monomer vorliegen zeigen ebenfalls Mg-C-Bindungslängen (**II** = 2.140(4) Å; **III** = 2.1222(8) Å) im Bereich der Summe der Kovalenzradien (2.14 Å).[37] Der Mg-C-Mg‘-Bindungswinkel beträgt für **16** 72.88(4)° und ist damit kleiner als der entsprechende Winkel für **I** mit 80.27(8)°, während der C-Mg-C‘-Bindungswinkel von **16** mit 107.12(4)° etwas größer ist als der analoge Winkel in **I** mit 99.73(8)°. **16** ist gegenüber **I** entlang der Mg-Mg-Achse etwas weiter zusammengestaucht, was sich durch den kürzeren Mg···Mg‘-Abstand (**16** = 2.7388(6) Å; **I** = 2.878(1) Å) zeigt. Diese Abstandsverkürzung resultiert vermutlich aus dem

geringeren sterischen Anspruch der Mesitylreste in **16** im Vergleich zu den Di-*iso*-Propylphenylresten in **I**, sodass sich die Monomere von **16** ungehinderter zusammenlagern können. Die nachstehende Tabelle fasst die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **16** und **I** zusammen.

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **16** und **I**.[114]

	[ttpMg(μ-Me)]$_2$ **16**	[ddpMg(μ-Me)]$_2$ **I**
Mg-C	2.2901(12)	2.220(2)
Mg-C‘	2.3205(12)	2.245(2)
Mg-C-Mg‘	72.88(4)	80.27(8)
C-Mg-C‘	107.12(4)	99.73(8)
Mg···Mg‘	2.7388(6)	2.878(1)

Wie in **16** liegen die beiden Magnesiumatome in **I** verzerrt tetraedrisch vor und beide *β*-Diketiminatringe weisen eine leichte Boot-Konformation auf. Der N1-Mg-N2-Bindungswinkel in **16** (94.54(4)°) ist geringfügig größer als in **I** (91.30(6)°) und die Mg-N-Bindungslängen in **16** (2.0317(9) Å, 2.0401(9) Å) sind kleiner als in **I** (2.091(2) Å). Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Winkel des verzerrten Magnesiumtetraeders.

Tab. 3: Mg-Bindungswinkel [°] für **16** und **I**.[114]

	[ttpMg(μ-Me)]$_2$ **16**	[ddpMg(μ-Me)]$_2$ **I**
N2-Mg1-N1	94.54(4)	91.30(6)
N2-Mg1-C24	109.71(4)	116.68(8)
N1-Mg-C24	119.16(4)	118.36(8)
N2-Mg1-C24‘	112.96(4)	116.84(8)
N1-Mg1-C24‘	113.02(4)	115.24(8)
C24-Mg1-C24‘	107.12(4)	99.73(8)

4.3.2.2 Reaktion von [ttpMg]$_2$ 2 mit SbEt$_3$ 6

Vier Äquivalente **2** und SbEt$_3$ **6** wurden in einem J.-Young-NMR-Röhrchen in Toluol-d$_8$ gelöst. Auch bei dieser Reaktion war über ^{1}H-NMR-Spektroskopie kein Reaktionsfortschritt bei Raumtemperatur erkennbar, sodass die Reaktionslösung auf 120 °C erhitzt wurde. Nach fünf Tagen veränderte sich das Reaktionsspektrum nicht mehr. Übereinstimmend zu der Reaktion von **2** mit SbMe$_3$ **5** ist **2** vollständig abreagiert, während SbEt$_3$ **6** weiterhin vorhanden ist. Auch bei dieser Reaktion bildet sich der homoleptische Magnesiumkomplex ttp$_2$Mg[35] sowie ein ethylverbrücktes

Magnesiumdimer, welches leider nicht röntgenspektroskopisch charakterisiert werden konnte.

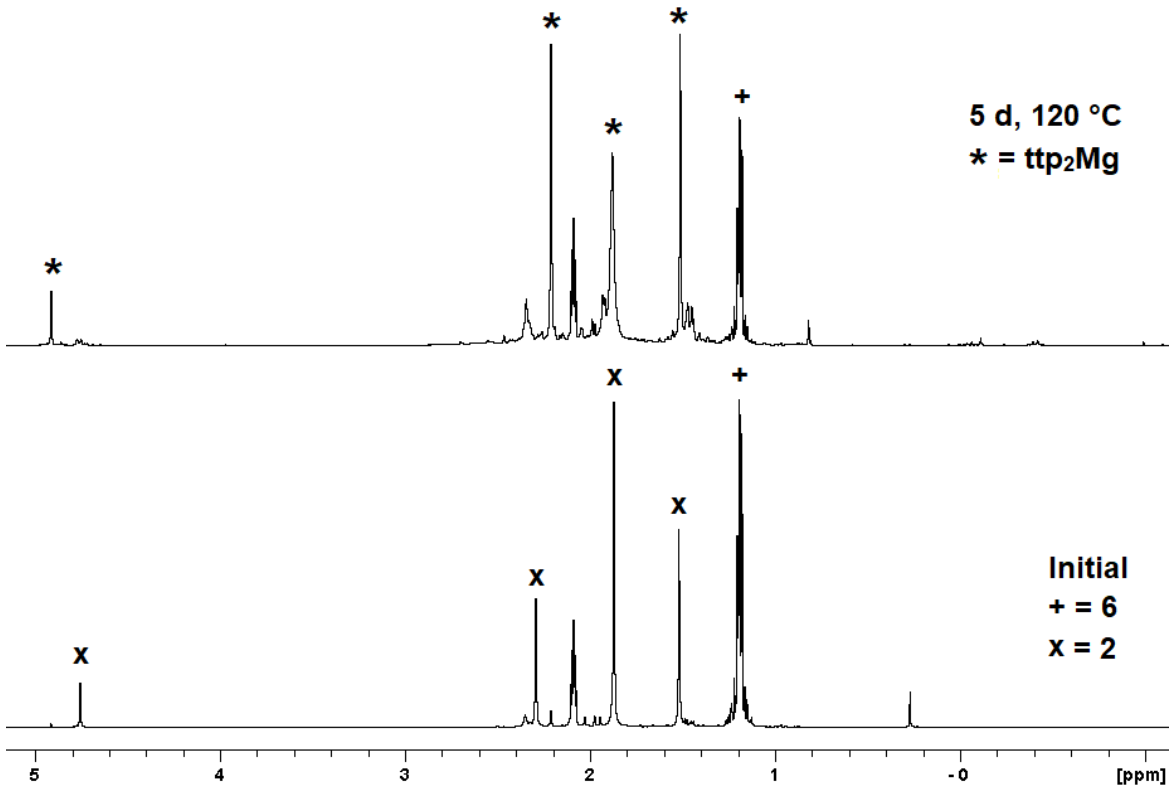


Abb. 60: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von **2** mit **6** in Toluol-d_8.

4.3.3 Vergleich zwischen [ddpMg]$_2$ 1 und [ttpMg]$_2$ 2

Die Reaktionen von [ddpMg]$_2$ **1** mit den Antimontrialkylverbindungen **5** – **8** sowie von [ttpMg]$_2$ **2** mit **5** – **6** folgen einem völlig gleichen Reaktionsverlauf, wobei unabhängig von der Reaktionsstöchiometrie, die literaturbekannten homoleptischen Komplexe ddp$_2$Mg[112] und ttp$_2$Mg[35] nachgewiesen wurden. Im Falle der Reaktionen von **1** mit SbMe$_3$ **5** und Sb^{n}Bu$_3$ **7** werden neben ddp$_2$Mg jeweils die beiden alkylverbrückten Magnesiumverbindungen [ddpMg(μ-Me)]$_2$[113,114] sowie [ddpMg(μ-^{n}Bu)]$_2$[115] beobachtet. welche bereits ebenfalls literaturbekannt sind. Bei den Reaktionen von **1** mit SbEt$_3$ **6** und Sb^{i}Bu$_3$ **8** bilden sich in den Reaktionsspektren Signale aus, die auf die Bildung von [ddpMg(μ-Me)]$_2$ und [ddpMg(μ-^{n}Bu)]$_2$ hinweisen. Versuche, diese Reaktionsprodukte zu kristallisieren, schlugen jeweils fehl, sodass sie nicht durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Im Falle der Reaktion von **2** mit **5** konnte das methylverbrückte Magnesiumdimer [ttpMg(μ-Me)]$_2$ **16** zu isoliert und strukturell zu charakterisiert werden. Die Reaktion von **2** mit **6** verläuft analog zu der Reaktion zwischen **2** und **5** unter Bildung von [ttpMg(μ-Et)]$_2$.

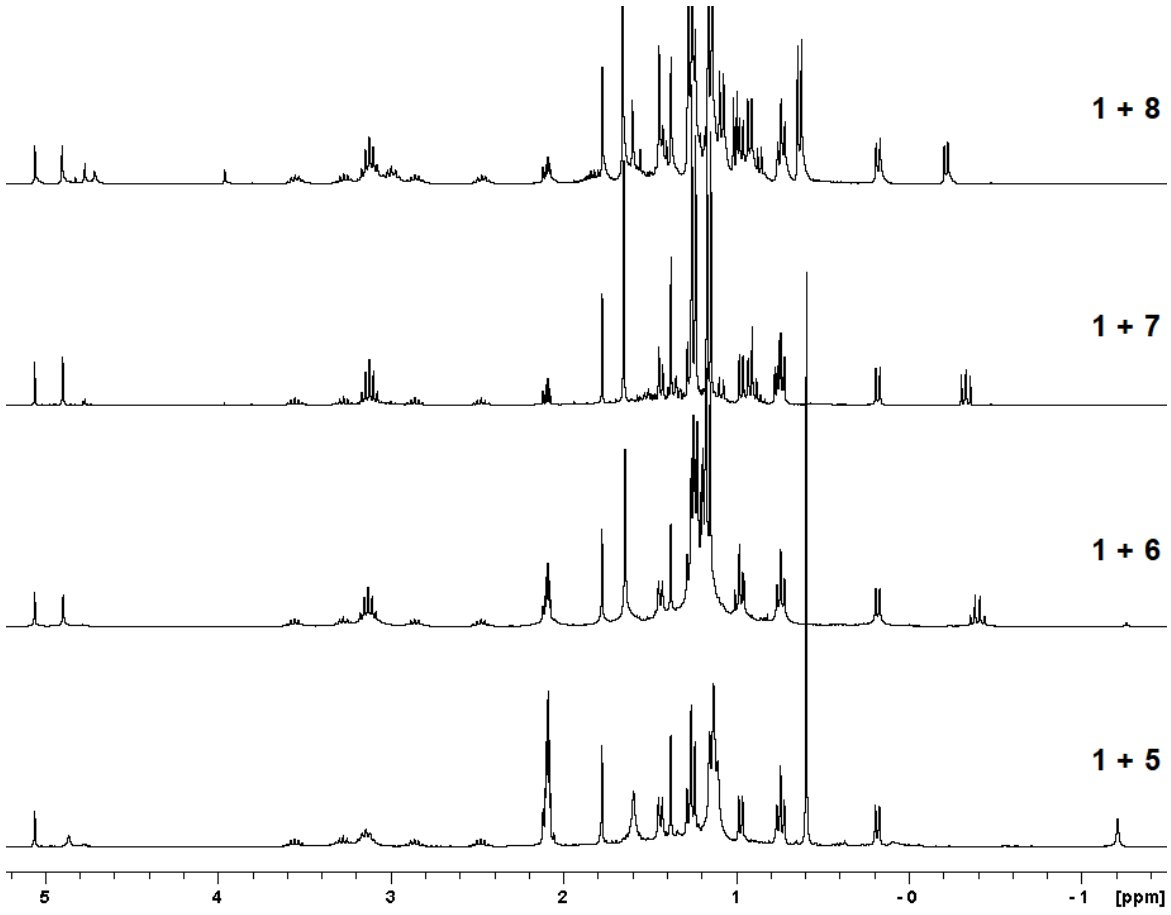


Abb. 61: Vergleich der Reaktionsspektren von **1** mit **5** - **8**.

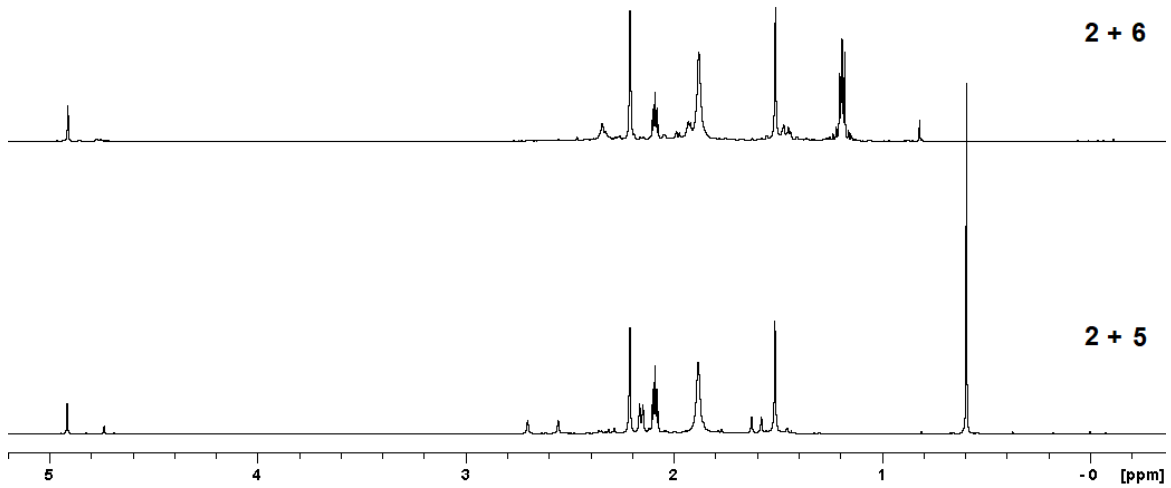


Abb. 62: Vergleich der Reaktionsspektren von **2** mit **5** - **6**.

Zudem kommt es jeweils zur Bildung eines gräulich-schwarzen Niederschlags. Im Falle der Reaktionen von **1** mit **5** sowie **1** mit **6** besteht dieser gemäß EDX-Analyse aus Magnesium und Antimon. Offenbar disproportioniert ein Teil von **1** und **2** in allen Reaktionen zu ddp_2Mg^{II} bzw. ttp_2Mg^{II} und Mg^0, weiterhin reduzieren **1** und **2** Sb^{III} zu

Sb^0. Aufgrund der Überlegung, dass es eventuell bedingt durch die hohen Reaktionstemperaturen von 120 °C zu thermisch induzierten Disproportionierung zu R_2Mg^{II} und Mg^0 kommt, wurde von **1** eine einzelne Probe über einen Zeitraum von zwei Tagen bei 120 °C geheizt. Im ^{1}H-NMR Spektrum ist die Bildung von ddp_2Mg jedoch nur geringfügig zu erkennen, durch Integration der C*H*-Signale des Ligandenrückgrats lässt sich ein Verhältnis von 4 % ddp_2Mg zu **1** erkennen.

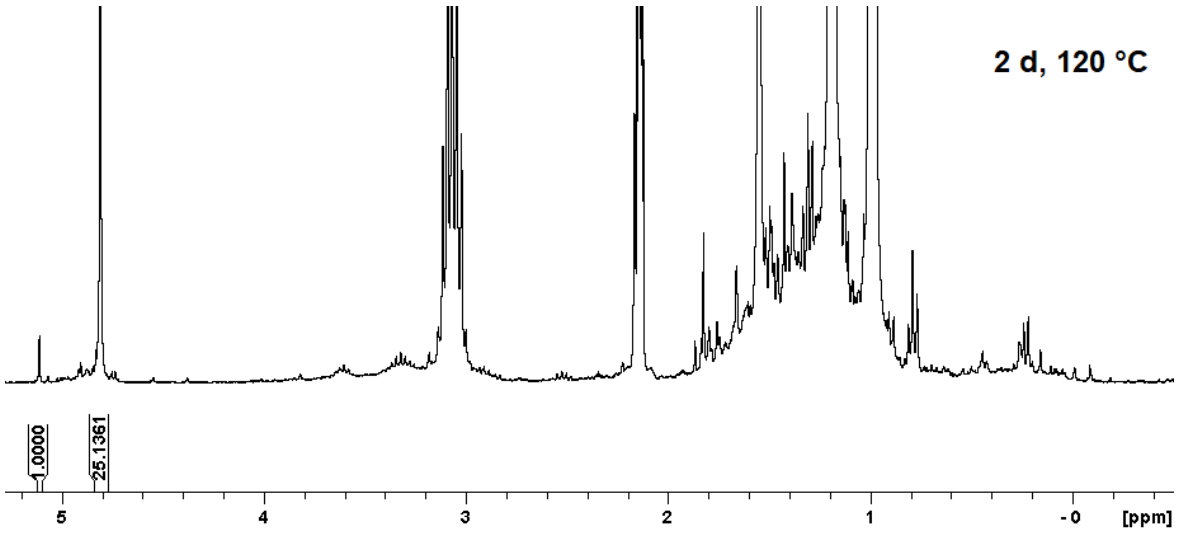


Abb. 63: Reaktionsspektrum nach der Thermolyse von **1**.

Eine geringfügige Bildung von ddp_2Mg findet also unter thermolytischen Bedingungen statt, jedoch scheint die Bildung reaktionsbedingt in Anwesenheit einer Antimonalkylspezies deutlich bevorzugt.

Die Reaktionsdauer der Reaktionen von **1** mit **5** – **8** steigt erwartungsgemäß mit Zunahme des sterischen Anspruchs durch die jeweiligen Alkylgruppen an den Antimonatomen. Im Falle der Reaktion von **1** mit Sb^iBu_3 **8** ist mit einer Reaktionsdauer zehn Tagen das Maximum der hier diskutierten Reaktionen erreicht. Diese Reaktion scheint im Gegensatz zu den anderen auch einem etwas selektiveren Reaktionsverlauf zu folgen, denn neben den hier bereits diskutierten Reaktionsprodukten lassen sich in dem typischen Bereich für die *γ*-C*H*-Protonen des Ligandenrückgrats weitere, jedoch nur schwach ausgeprägte Signale erkennen, deren Zuordnung jedoch nicht gelang.

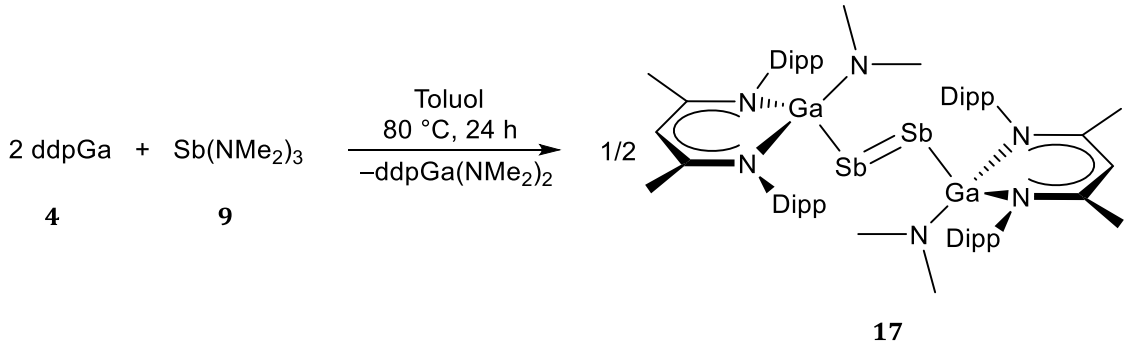
4.4 Reaktivitätsstudien von ddpAl 3 und ddpGa 4

Im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Reaktivitätsstudien mit den beiden Einelektronen-Reduktionsmitteln [ddpMg]$_2$ **1** und [ttpMg]$_2$ **2** wird in den folgenden Unterkapiteln der Fokus auf Reaktivitätsuntersuchungen mit den Zweielektronen-Reduktionsmitteln ddpAl **3** und ddpGa **4** gelegt. Dabei werden Reaktionen mit Amiden und Halogeniden der fünften Hauptgruppe (Sb – P) diskutiert, wobei der Fokus vor allem auf Reaktionen von ddpGa **4** liegt. Die Reaktionen wurden zunächst im NMR-Maßstab in J.-Young-NMR-Röhrchen durchgeführt, um den Reaktionsverlauf via *in situ* ^{1}H-NMR-Spektroskopie verfolgen zu können. Ausführliche Diskussionen sowie Reaktivitäts- und Strukturvergleiche über isolierte Molekülstrukturen erfolgen vergleichend am Ende eines jeweiligen Unterkapitels.

4.4.1 Reaktivität gegenüber Antimonverbindungen

4.4.1.1 Reaktivität gegenüber Antimontriamiden

Bereits in der Vergangenheit konnten *Schulz et al.*[117] durch Reaktion von ddpGa **4** mit Sb(NMe$_2$)$_3$ **9** zeigen, dass **4** aufgrund der σ-Donorfähigkeit des freien Elektronenpaares am Galliumatom in der Lage ist, die Sb-N-Bindung in **9** zu aktivieren. Dabei insertiert **4** in die Sb-N-Bindung von **9** und es kommt nach Eliminierung von ddpGa(NMe$_2$)$_2$ zur Bildung des Gallium-koordinierten Distibens [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17** mit einer Sb=Sb-Doppelbindung. Bei diesem Reaktionsmechanismus wird das Galliumatom formal oxidiert, während das Antimonatom durch Abstraktion der Amidreste reduziert wird. Die Reaktion erfolgte bei einer Temperatur von 80 °C innerhalb von 24 Stunden, während bei Raumtemperatur vier Wochen benötigt wurden. Das Eliminierungsprodukt ddpGa(NMe$_2$)$_2$ verbleibt aufgrund seiner guten Lösungseigenschaften in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln in Lösung, während **17** durch einfache Filtration aus der Reaktionslösung isoliert werden konnte.



4 **9** **17**

Abb. 64: Reaktion von **4** mit **9** unter Bildung von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17**.

Abb. 65: Roter, kristalliner Feststoff von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17**.

Aufbauend auf dieser grundlegenden Studie wurden weitere Reaktivitäts-untersuchungen von ddpGa **4** mit verschiedenen Antimontriamiden durchgeführt um zu untersuchen, ob diese Insertions-Reduktions-Reaktion eine generelle Methode zur Synthese Ga-koordinierter Distibene darstellt. Dabei wurde der sterische Anspruch der am Antimon gebundenen Amidreste sukzessiv erhöht.

Reaktionen von zwei Äq. **4** mit sterisch anspruchsvolleren Sb-Amiden wie Sb(NEt$_2$)$_3$ **10**, Sb(N^{i}Pr$_2$)$_3$ **11** und Sb(NTMS$_2$)$_3$ **12** führen selbst bei langen Reaktionszeiten von bis zu zwei Wochen bei Temperaturen von bis zu 120 °C nicht zur Bildung von Distibenen. Dagegen kommt es mit Sb(NMeEt)$_3$ **13**, dessen sterischer Anspruch nur geringfügig größer als Sb(NMe$_2$)$_3$ **9** ist, nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C zur Bildung einer tiefroten Reaktionslösung, analog zu der Reaktion von **4** mit **9**, aus der bei Abkühlung ein rötlicher, nahezu unlöslicher Feststoff ausfällt. Das *in situ* NMR-Spektrum ist deutlich verändert und zeigt neben Resten von **4** noch weitere Signalsätze für mindestens zwei Reaktionsprodukte.

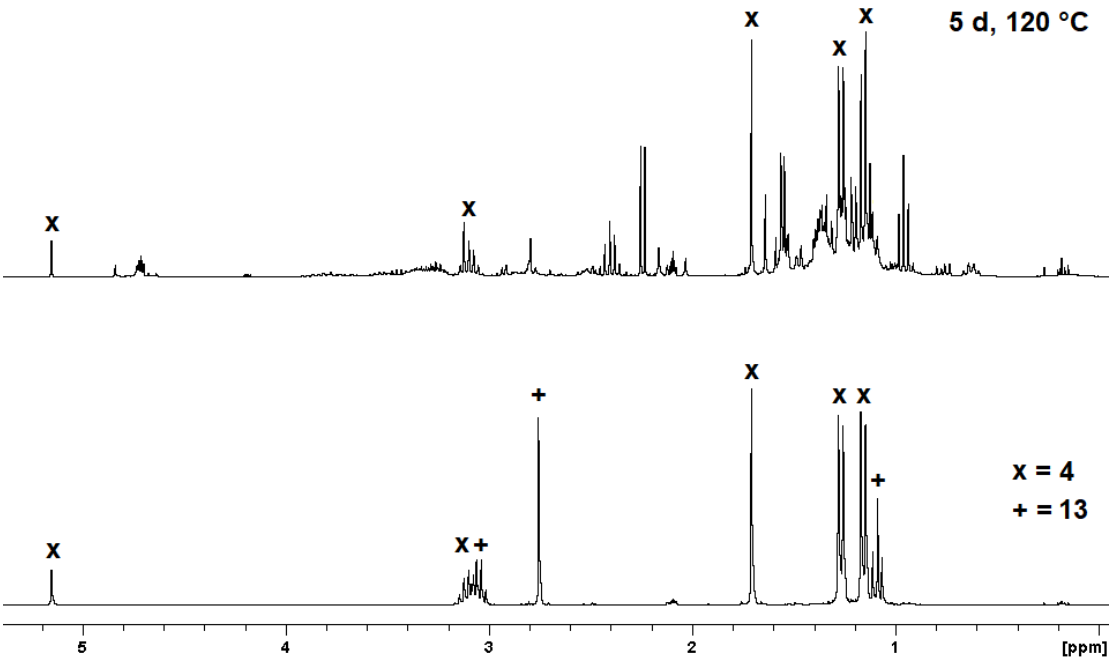


Abb. 66: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktion von **4** mit **13** in Toluol-d$_8$.

Abbildung 66 zeigt ein komplexes Reaktionsspektrum nach der Reaktion von **4** mit **13**. Bei δ = 4.83 ppm und im Bereich von δ = 4.70 ppm lassen sich verschiedene Signale der γ-C*H*-Protonen des ddp-Ligandenrückgrats erkennen. Im Bereich zwischen δ = 3 – 4 ppm kommt es zur Ausbildung mehrerer überlagerter Multipletts mit geringer Signalintensität, welche sich nicht mehr klar definiert als einzelne Signale voneinander trennen lassen. Im Bereich dieser Verschiebungen sind in der Regel die C*H*-Protonen der *iso*-Propylgruppen des ddp-Liganden lokalisiert. Auch im Bereich von δ = 1 – 2 ppm werden neben Signalen für **4** weitere, teils stark überlagerte Signale beobachtet. In diesem Bereich finden sich für gewöhnlich die CH*Me*$_2$-Protonen der *iso*-Propylgruppen des ddp-Liganden. Besonders auffällig sind ein Triplett bei δ = 0.96 ppm, ein Dublett bei δ = 2.24 ppm sowie ein Septett bei δ = 2.40 ppm. Versuche, diese Signale einem möglichen Reaktionsprodukt zuzuordnen, gelangen aufgrund des komplexen Reaktionsspektrums jedoch nicht eindeutig. Um geeignete kristalline Reaktionsprodukte isolieren zu können, wurde die Reaktion mehrfach in präparativen Ansätzen wiederholt. Es konnten jedes Mal rote bis schwarze Reaktionslösungen erhalten werden, aus denen jedoch keine definierten Reaktionsprodukte in ausreichender Reinheit kristallisierten. Auch Kristallisationsversuche in Lösungsmitteln wie Hexan, Toluol oder Fluorbenzol bei verschiedenen Temperaturen brachten nicht den gewünschten Erfolg. Schließlich wurde die Reaktion mit den reinen Edukten und mit Verzicht auf Lösungsmitteln wiederholt. Dazu wurden äquimolare Mengen Sb(NMeEt)$_3$ **13** zu kristallinem ddpGa **4** pipettiert. Bei relativ milden Temperaturen von 60 °C färbten sich die gelben Kristalle von **4** in einem Zeitraum von sieben Tagen zunehmend rötlicher. Nach einer Woche konnte optisch kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden.

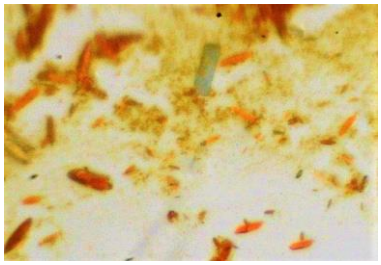


Abb. 67: Reaktionsprodukte der Reaktion von **4** mit **13** unter einem Lichtmikroskop.

Die Abbildung zeigt mehrere rötliche und einen farblosen Kristall, sowie einen gelblichen, mikrokristallinen Brei, bei welchem es sich wahrscheinlich um nicht umgesetztes ddpGa **4** handelt. Aufgrund der geringen Löslichkeit der roten Kristalle in aromatischen Lösungsmitteln gelang deren Isolierung durch Waschen des

Produktgemisches mit Toluol. Dabei konnten einige wenige geeignete Kristalle isoliert werden, welche vollständig spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden konnten. Die Reaktion von ddpGa **4** mit $Sb(NMeEt)_3$ **13** führt offenkundig, analog zu der Reaktion von **4** mit $Sb(NMe_2)_3$ **9**, zu einem Ga-stabilisierten Distiben $[ddp(EtMeN)Ga]_2Sb_2$ **18**. Geeignete farblose Kristalle aus dieser Reaktion konnten nicht in ausreichender Qualität für eine röntgendiffraktometrische Charakterisierung herangezogen werden, allerdings ist es durch die Analogie dieser Reaktion zu der Reaktion von **4** mit $Sb(NMe_2)_3$ **9** sehr wahrscheinlich, dass es sich hierbei um das entsprechende Eliminierungsprodukt $ddpGa(NMeEt)_2$ handelt. Die nachstehende Abbildung zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von **18**.

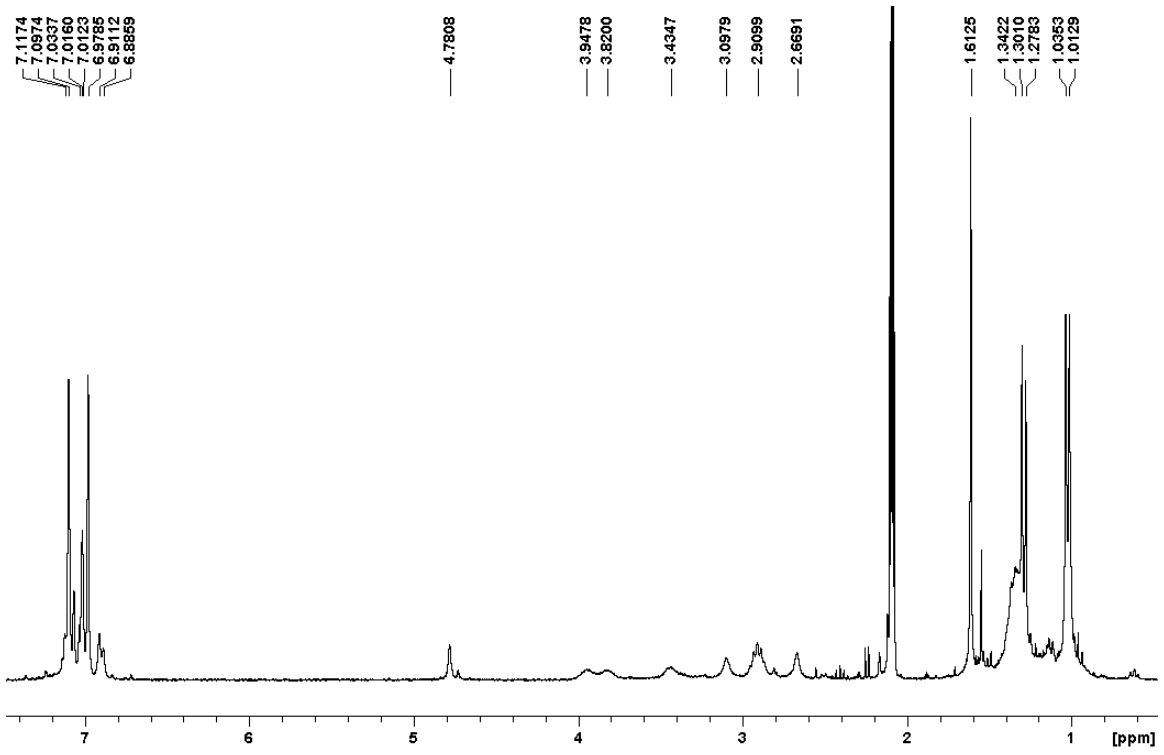
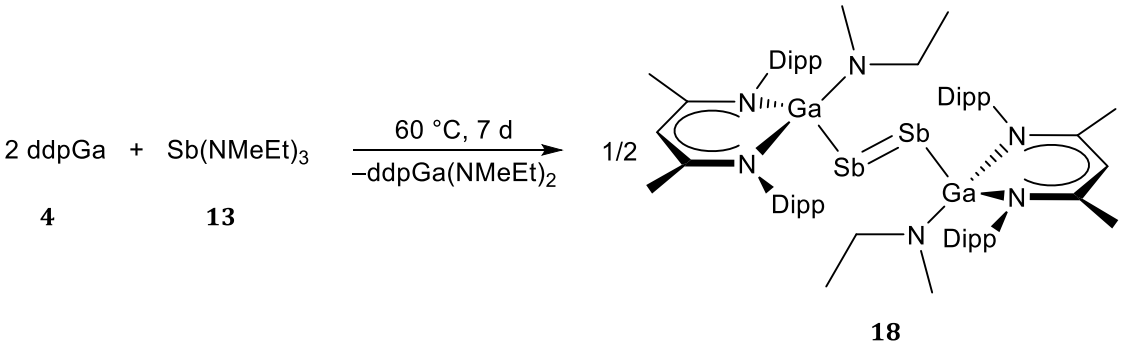


Abb. 68: ^{1}H-NMR-Spektrum von $[ddp(EtMeN)Ga]_2Sb_2$ **18** in Toluol-d_8.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **18** in aromatischen Lösungsmitteln ist das NMR-Spektrum schlecht aufgelöst. Das *γ*-C*H*-Proton des ddp-Ligandenrückgrats zeigt ein Singulett bei δ = 4.78 ppm. Es folgen bei δ = 3.95, 3.82 und 3.43 ppm breite Multipletts, welche den vier C*H*-Protonen der *iso*-Propylgruppen des ddp-Liganden zugeordnet werden. Die zugehörigen 24 C*Me*-Protonen der *iso*-Propylgruppen erscheinen als Dubletts bei δ = 1.28 und 1.01 ppm und die sechs Protonen der Methylgruppen des Ligandenrückgrats ergeben ein Singulett bei δ = 1.61 ppm. Als Folge der gehinderten Rotation der NMeEt-Einheiten um die Galliumatome, bedingt durch den sterischen Anspruch der Dipp-Reste des Liganden, kommt es zu Signalverbreiterungen

und -aufspaltungen aufgrund der magnetischen Nicht-äquivalenz der Protonen der NMeEt-Reste. Bei δ = 3.10 und 2.67 ppm sind die drei N*Me*Et-Protonen in Form von zwei breiten Singuletts lokalisiert, die zwei NMeC*H*$_2$CH$_3$-Protonen zeigen ein breites Multiplett bei δ = 2.91 ppm. Die drei zugehörigen NMeCH$_2$C*H*$_3$-Protonen erzeugen ein breites Multiplett bei δ = 1.34 ppm, welches teilweise mit einem Dublett der C*Me*-Protonen überlappt. Offenkundig verläuft die Reaktion von **4** mit **13** analog zu der Reaktion von **4** mit **9**, und folgt damit dem nachstehenden Bildungsmechanismus.



4 **13** **18**

Abb. 69: Reaktion von **4** mit **13** unter Bildung von [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18**.

4.4.1.2 Reaktivität gegenüber SbCl$_3$

Im weiteren Verlauf wurde das Reduktionpotential von ddpGa **4** gegenüber SbCl$_3$ untersucht. Eine Reaktion von **4** mit SbCl$_3$ im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in Toluol-d$_8$ führte nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen bei Raumtemperatur zu einer bräunlich-grünen Reaktionslösung. Im *in situ* ^{1}H-NMR-Spektrum sind nach zwei Tagen keine Signale für **4** mehr erkennbar. Stattdessen können die Signale zwei verschiedenen Hauptreaktionsprodukten zugeordnet werden, was sich an den beiden Singuletts der γ-C*H*-Protonen des ddp-Ligandenrückgrats im Bereich um δ = 4.8 bis 5.0 ppm zeigt. Es stechen besonders die +-markierten Signale hervor, welche dem literaturbekannten ddpGaCl$_2$ entsprechen.[102] Nach zwei weiteren Tagen bildeten sich bei Raumtemperatur langsam kleine grüne Kristalle, welche isoliert und in heißem Toluol umkristallisiert wurden. Die grünen Kristalle besaßen eine genügend hohe Reinheit, sodass eine vollständige spektroskopische und strukturelle Charakterisierung gelang.

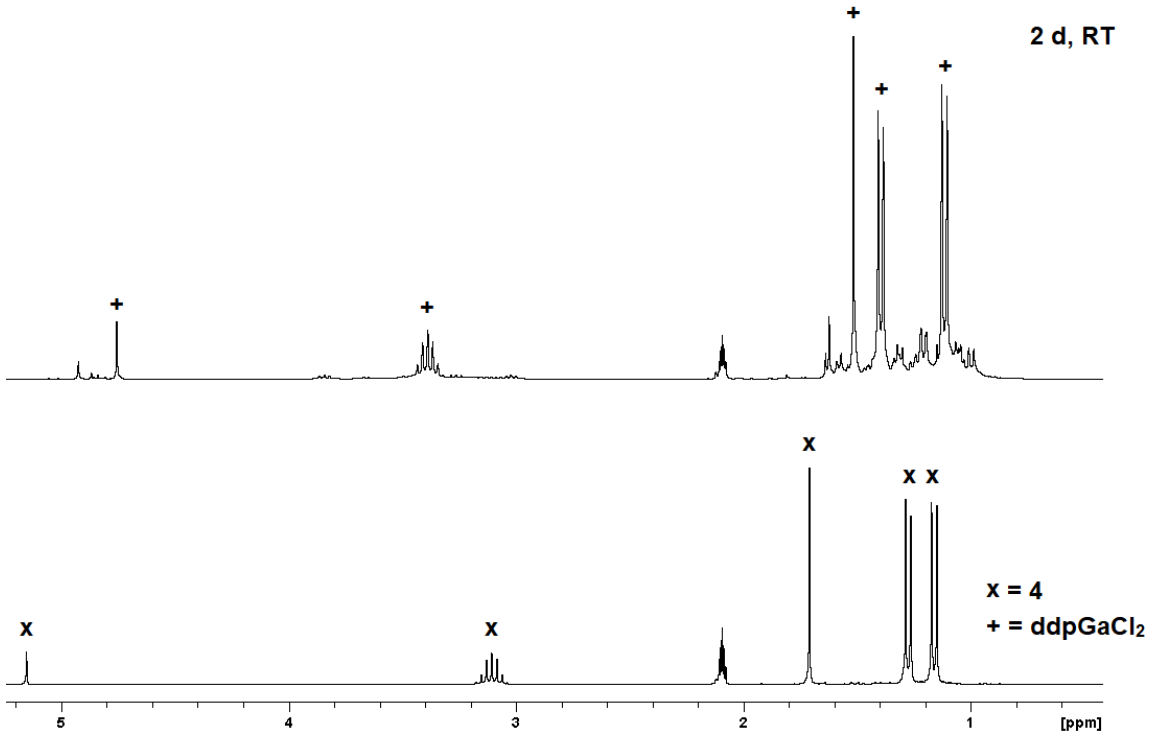


Abb. 70: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktion von ddpGa **4** mit $SbCl_3$ in Toluol-d_8 und Vergleich mit $ddpGaCl_2$ (+).

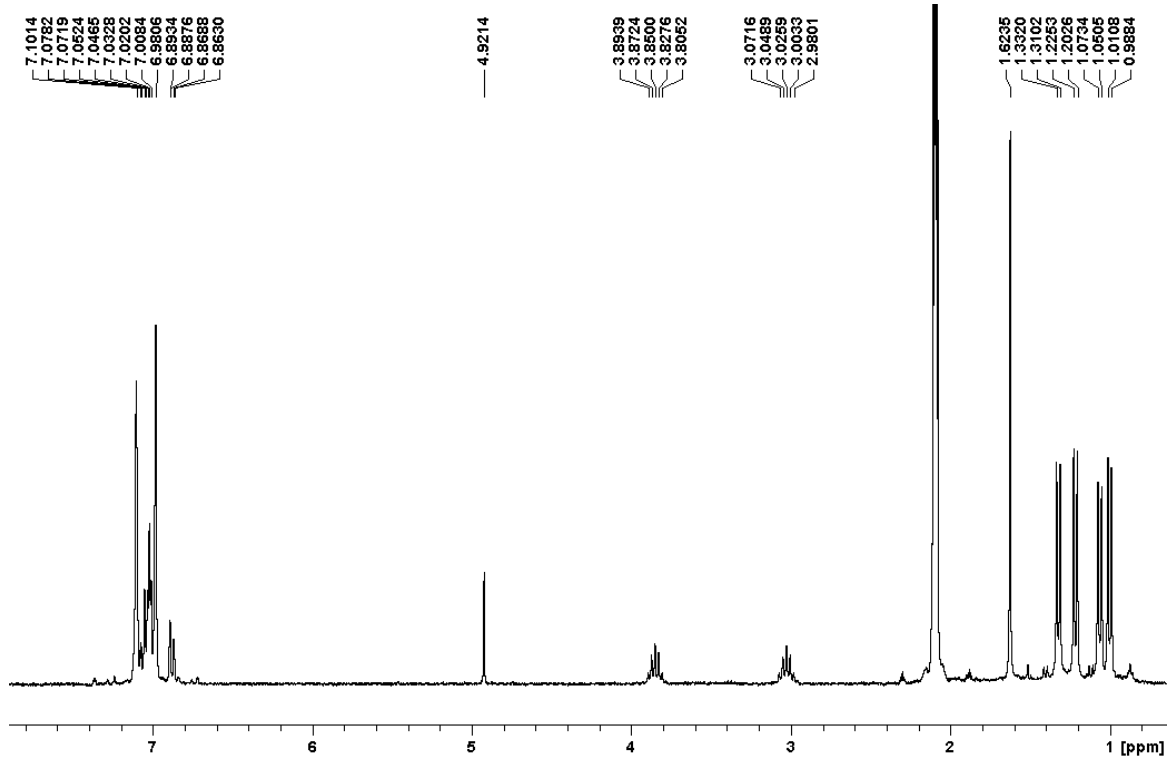
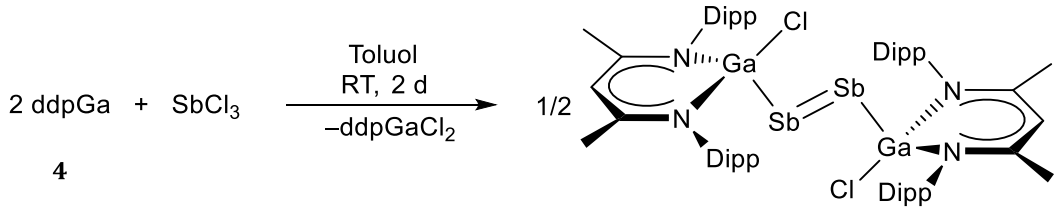


Abb. 71: ^{1}H-NMR-Spektrum von $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19** in Toluol-d_8.

Es handelt sich hierbei analog zu den beiden Reaktion von ddpGa **4** mit den beiden Triamidstibanen **9** und **13** um ein weiteres Ga-stabilisiertes Distiben $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19**. Die folgende Abbildung zeigt die Reaktionsgleichung der Reaktion von **4** mit $SbCl_3$.



19

Abb. 72: Reaktion von **4** mit $SbCl_3$ unter Bildung von $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19**.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19** ist sauber, allerdings sind die Signalintensitäten aufgrund der schlechten Löslichkeit von **19** eher gering im Vergleich zu den Lösungsmittelsignalen von Toluol-d_8. Bei δ = 4.92 ppm ist ein Singulett lokalisiert, welches dem γ-C*H*-Proton des ddp-Ligandenrückgrats entspricht. Es folgen zwei Septetts bei δ = 3.85 und 3.03 ppm, welche für jeweils zwei C*H*-Protonen der *iso*-Propylgruppen des ddp-Liganden stehen, und ein Singulett bei δ = 1.62 ppm für die sechs C*Me*-Protonen des Ligandenrückgrats. Die magnetisch inqäquivalenten CH*Me*$_2$-Protonen der *iso*-Propylgruppen spalten in vier Dubletts zu je sechs Protonen bei δ = 1.32, 1.21, 1.06 und 0.99 ppm auf. Diese Aufspaltung ist typisch für alle Ga-substituierten Distibene des Typs $[ddp(X)Ga]_2Sb_2$ (X = Cl, NR_2).

4.4.1.3 Thermische Stabilität und Reaktivität

Die Distibene $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17**, $[ddp(EtMeN)Ga]_2Sb_2$ **18** und $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19** zeichnen sich allesamt durch mäßig bis schlechte Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln und aliphatischen Kohlenwasserstoffen aus, wobei die beste Löslichkeit in warmen Toluol zu beobachten war. Daher wurden **17**, **18** und **19** in Toluol-d_8 erhitzt, um Informationen über ihre thermische Stabilität zu erhalten. Der Reaktionsfortschritt wurde jeweils mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie verfolgt. $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17** wurde auf 120 °C erhitzt, dabei färbte sich die rote Lösung von **17** zunehmend orange. ^{1}H-NMR-spektroskopisch ist eine vollständige Zersetzung von **17** innerhalb von 24 Stunden zu beobachten, unter gleichzeitiger Bildung mehrerer neuer Signalsätze, welche ddpGa **4** und $ddpGa(NMe_2)_2$ zugeordnet werden können.

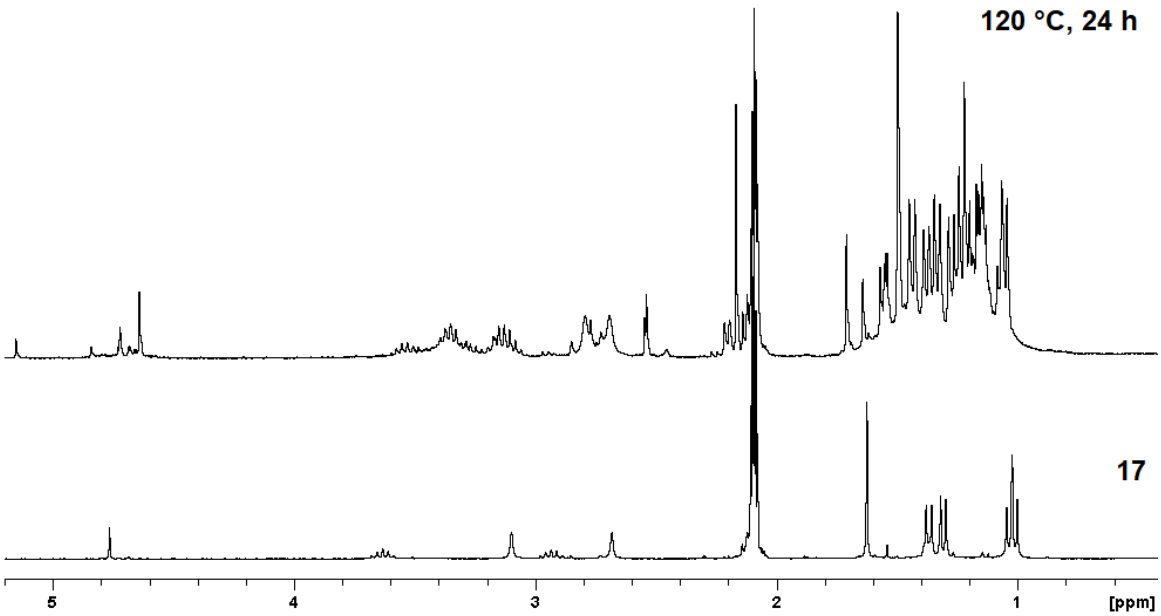


Abb. 73: ^{1}H-NMR-Spektrum der Thermolyse von **17** in Toluol-d_8.

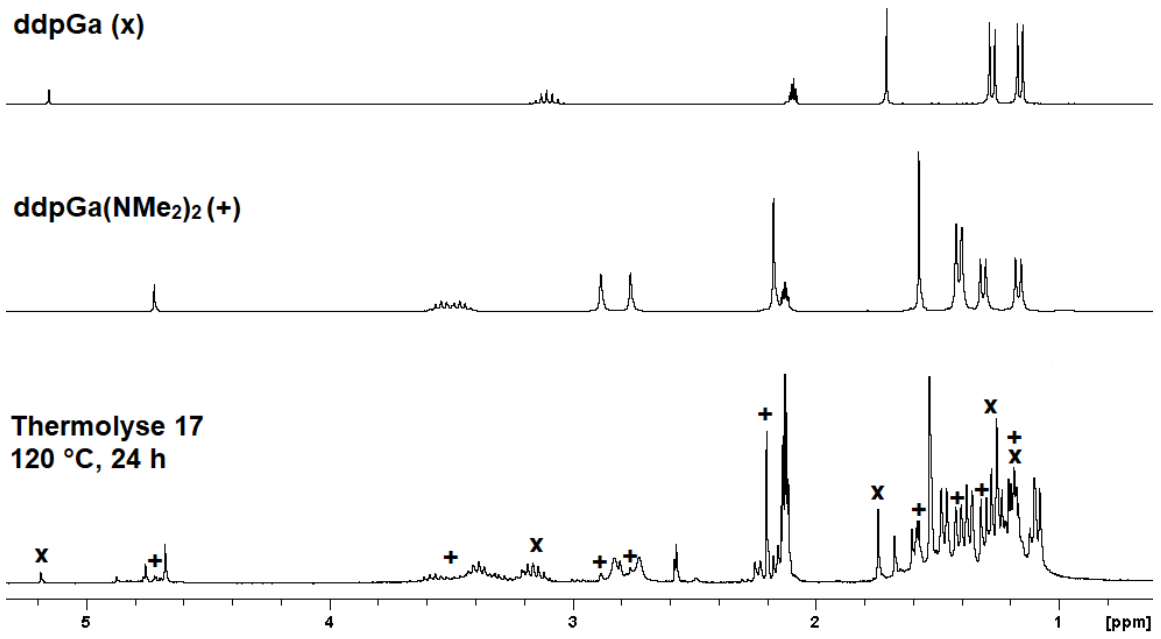


Abb. 74: Thermolysespektrum von **17** im Vergleich mit Spektren von ddpGa **4** und ddpGa$(NMe_2)_2$ in Toluol-d_8.

Neben den Signalsätzen von ddpGa **4** und ddpGa$(NMe_2)_2$ sind noch weitere Signale von mindestens einer bislang unbekannten Spezies zu erkennen. Das Lösungsmittel wurde daraufhin im Vakuum entfernt und die Reaktionsrückstände in wenigen Milliliter Hexan gelöst. Nach Lagerung für weitere 24 Stunden bei 0 °C wurde die Bildung eines orangen, kristallinen Feststoffs beobachtet, welcher vollständig spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden konnte. Die Thermolyse von $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17**

führt unter Eliminierung von ddpGa und ddpGa(NMe$_2$)$_2$ zur Bildung von [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20**, eines galliumsubstituierten-Antimonanalogons von Bicyclo[1.1.0]butan.

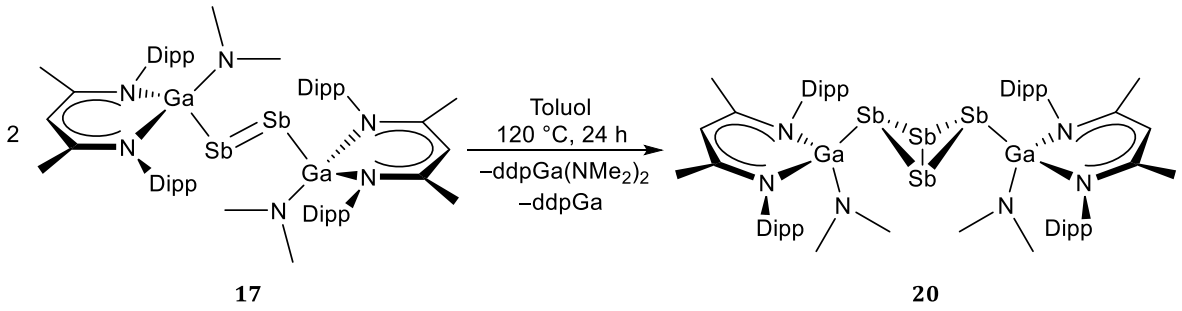


Abb. 75: Thermolyse von **17** zu [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20**.

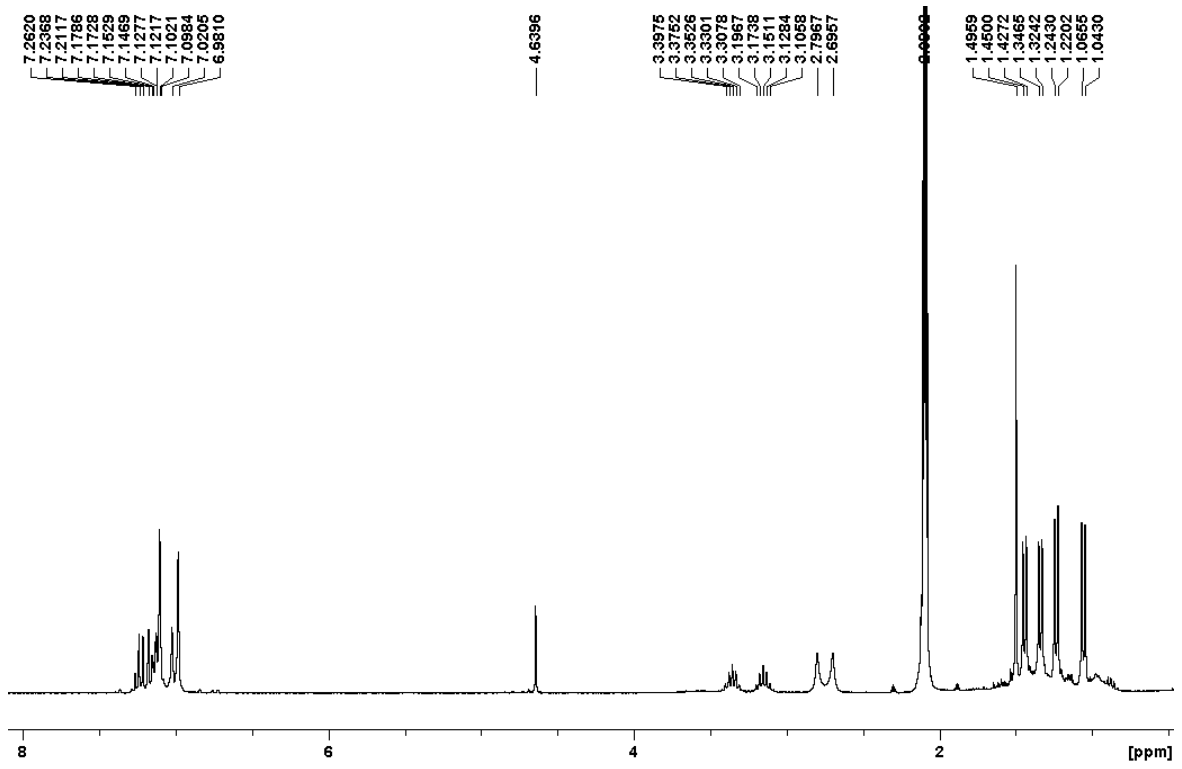


Abb. 76: ^{1}H-NMR-Spektrum von [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** in Toluol-d$_8$.

Das NMR-Spektrum zeigt aufgrund der schlechten Löslichkeit von **20** nur Signale geringerer Intensität gegenüber dem Referenzsignal von Toluol-d$_8$. Die Signale der aromatischen Dipp-Ringe überlagern sich teils mit den Signalen des Lösungsmittels. Ein Singulett bei δ = 4.64 ppm kann dem γ-C*H*-Proton des Ligandenrückgrats zugeordnet werden, während die beiden Septetts bei δ = 3.35 und 3.15 ppm den beiden C*H*(CH$_3$)$_2$-Protonen der *iso*-Propylgruppen zuzuordnen sind. Zwei verbreiterte Singuletts mit einer relativen Intensität von jeweils drei Protonen der N*Me*$_2$-Substituenten bei δ = 2.80 und 2.70 ppm, ein Singulett bei δ = 1.50 ppm für die sechs C*Me*-Protonen des

Ligandenrückgrats sowie vier Dubletts bei δ = 1.44, 1.34, 1.23 und 1.06 ppm mit jeweils sechs Wasserstoffatomen für die magnetisch inäquivalenten *iso*-Propylgruppen des Liganden vervollständigen den Signalsatz. Die Bildung von [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** scheint unter thermolytischen Bedingungen selektiv zu erfolgen, es konnte neben der Eliminierung von ddpGa **4** und ddpGa(NMe$_2$)$_2$ keine Bildung von grauen oder metallischen Niederschlägen beobachtet werden, welche für eine vollständige Zersetzung zu elementarem Gallium bzw. Antimon sprechen würden. Daher wurden auch die Verbindungen **18** und **19** thermolytischen Bedingungen ausgesetzt. [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18** wurde in Toluol-d$_8$ auf 120 °C erhitzt, die Farbe der Reaktionslösung änderte sich dabei von Rot zu Orangebraun. Nach drei Tagen konnten keine weiteren Veränderungen im ^{1}H-NMR-Spektrum erkannt werden. Das ohnehin schon sehr komplexe NMR-Spektrum für **18** führt zu einem noch komplizierteren Thermolysespektrum, welches dem Reaktionsspektrum von ddpGa **4** und Sb(NMeEt)$_3$ **13** bei der Bildung von [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18** sehr ähnlich ist. Im Thermolysespektrum von **18** ist übereinstimmend zum Thermolysespektrum von **17** die Bildung von ddpGa **4** zu erkennen. Des Weiteren ist die Bildung des Nebenproduktes (ddp)Ga(NMeEt)$_2$ erkennbar, welches bereits im Kontext der Reaktion von **4** mit **13** als mögliches Eliminierungsprodukt diskutiert wurde. Eine Isolierung und Charakterisierung gelang jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht.

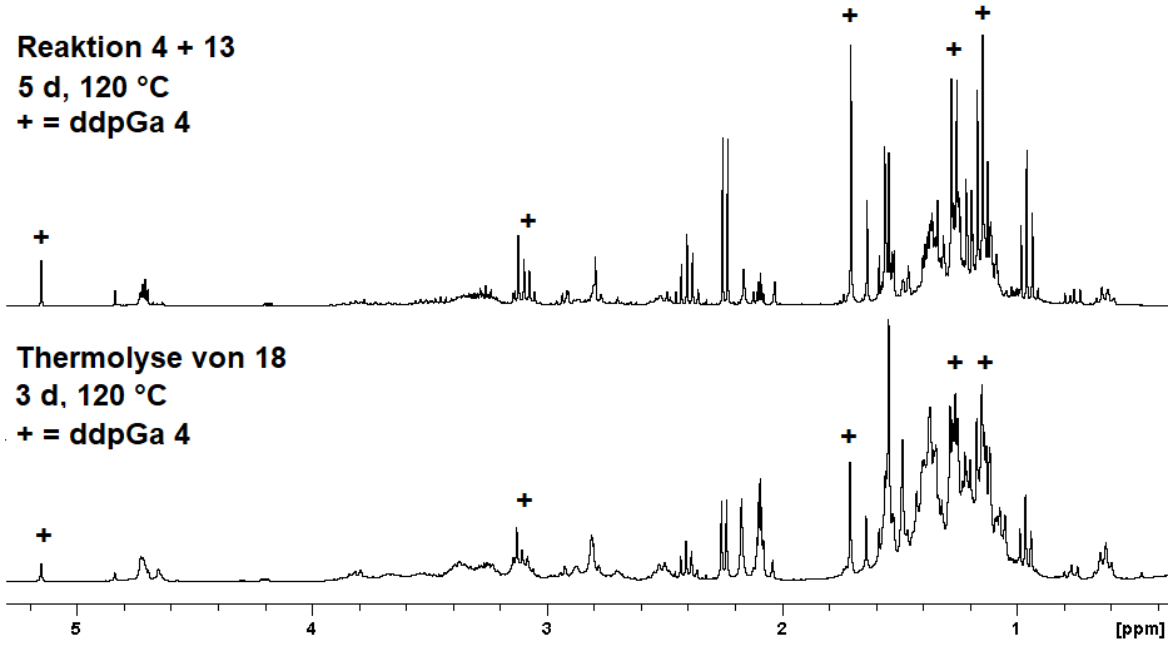


Abb. 77: Thermolysespektrum von **18** im Vergleich zum Reaktionspektrum von ddpGa **4** mit Sb(NMeEt)$_3$ **13** in Toluol-d$_8$.

Das Thermolysespektrum von **18** entspricht im Wesentlichen dem Reaktionsspektrum von **4** mit **13**. Es gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht, ein zu [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** analoges [(ddp(EtMeN)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] zu isolieren, jedoch kann eine mögliche Bildung dieser Spezies mit Blick auf die Thermolyse von **17** nicht zwingend ausgeschlossen werden. Möglicherweise bildet sich [(ddp(EtMeN)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] jedoch auch schon bei der Reaktion von **4** mit **13**, die bereits sehr hohe Temperaturen (120 °C) verlangt.

Im Folgenden wurde auch das Distiben [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** thermolysiert. Im Vergleich zu der Thermolyse von **17** (120 °C, 24 h) benötigt es für **19** eine Reaktionstemperatur von 130 °C in einem Zeitraum von sieben Tagen, bis sich ^{1}H-NMR-spektroskopisch keine Änderung mehr im Thermolysespektrum zeigt. Das Spektrum zeigt die Ausbildung von Resonanzen für ddpGa **4** und ddpGaCl$_2$ neben Signalen für eine weitere Spezies von sehr geringer Signalintensität. Im Verlaufe der Thermolyse von **19** lässt sich eine Farbänderung der Reaktionslösung von grün nach orange erkennen, während der Reaktion fällt dabei ein gelborangefarbener mikrokristalliner Feststoff aus.

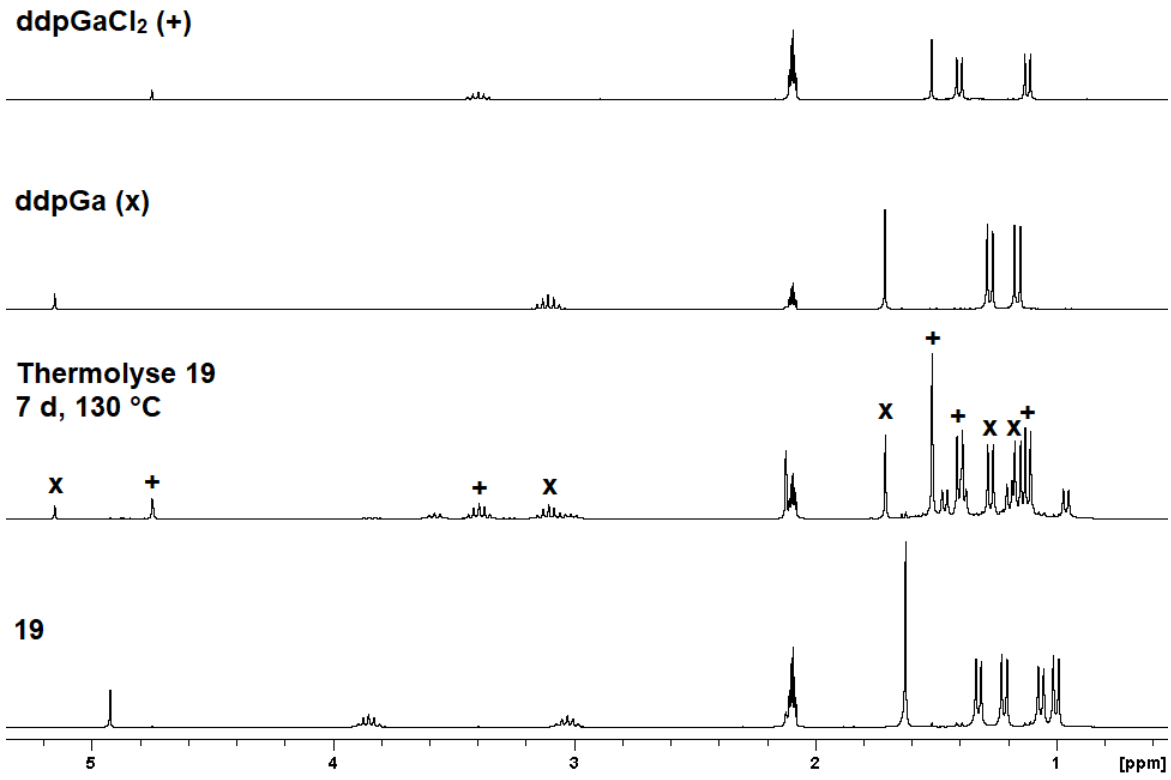
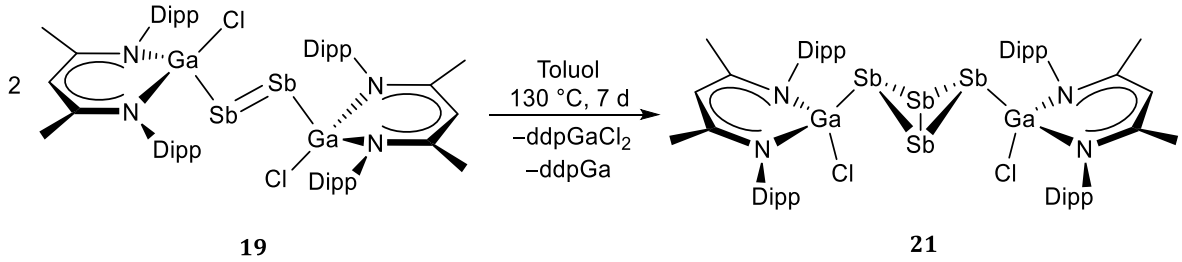


Abb. 78: Thermolysespektrum von **19** im Vergleich mit Spektren von ddpGa **4** und ddpGaCl$_2$ in Toluol-d$_8$.

Der gebildete Feststoff konnte vollständig spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden. Es handelt sich hierbei um [(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21**.



19 **21**

Abb. 79: Thermolyse von **19** zu [(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21**.

Analog zu der Thermolyse von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17** eliminiert **19** unter thermolytischen Bedingungen ddpGa **4** und ddpGaCl$_2$. [(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21** ist neben [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** das zweite Gallium-substituierte-Antimonanalogon von Bicyclo[1.1.0]butan. Es zeigt sich damit möglicherweise ein Trend, dass es durch kontrollierte Thermolysen von Distibenen wie **17** und **19** möglich ist, gezielt Sb$_4$-Strukturen wie **20** und **21** aufzubauen.

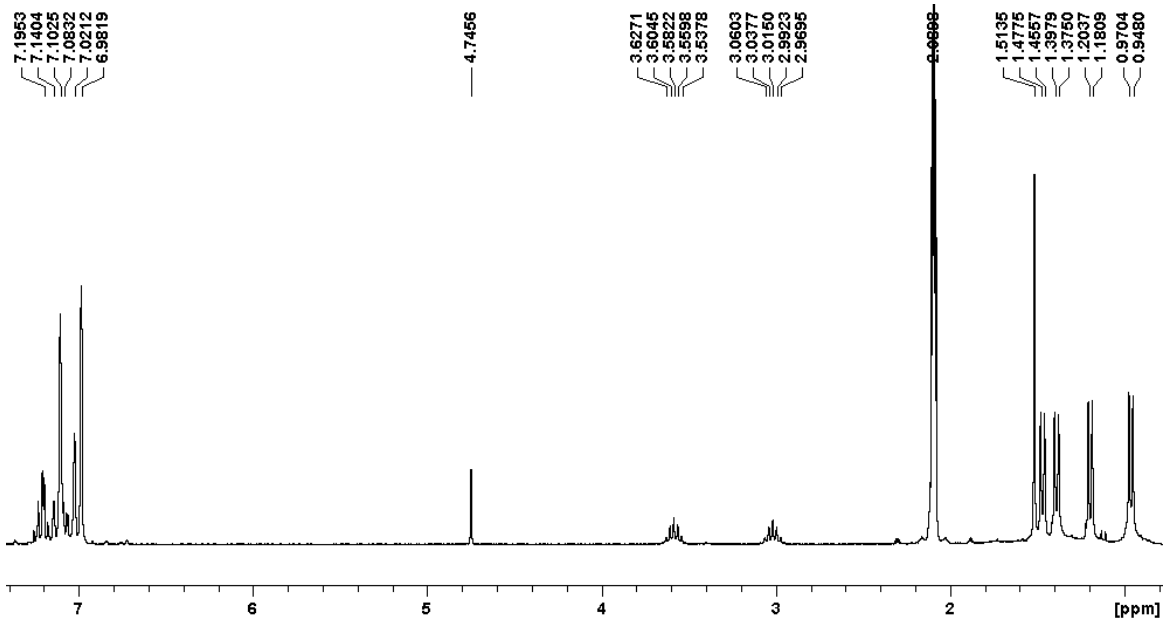


Abb. 80: ^{1}H-NMR-Spektrum von [(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21** in Toluol-d$_8$.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **21** werden im ^{1}H-NMR-Spektrum nur Signale geringer Intensität gegenüber dem Referenzsignal von Toluol-d$_8$ detektiert. Im Bereich von δ = 6.89 – 7.20 ppm überlagern sich die aromatischen Protonen der Dipp-Reste mit den Referenzsignalen von Toluol-d$_8$. Bei δ = 4.75 ppm ist ein Singulett lokalisiert, welches dem γ-C*H*-Proton des Ligandenrückgrats entspricht. Zwei Septetts bei δ = 3.58 und 3.02 ppm entsprechen den C*H*(CH$_3$)$_2$-Protonen der *iso*-Propylgruppen und ein weiteres Singulett bei δ = 1.51 ppm zeigt mit sechs Protonen die C*Me*-Protonen des Ligandenrückgrats an. Vier Dubletts bei δ = 1.46, 1.38, 1.19 und 0.96 ppm mit jeweils

sechs Wasserstoffatomen entsprechen den magnetisch inäquivalenten *iso*-Propylgruppen des ddp-Liganden.

Die beiden isolierten Bicyclo[1.1.0]butan-Analoga [(ddp(Cl)Ga)$_2$($\mu,\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21** und [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$($\mu,\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** zeichnen sich ähnlich wie die Distibene **17**, **18** und **19** durch eher mäßige Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln aus, was mögliche Folgereaktionen zu einer Herausforderung macht. Die Ga-Cl-Bindungen in [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** und [(ddp(Cl)Ga)$_2$($\mu,\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] und **21** erscheinen interessant im Hinblick auf Salzeliminierungsreaktionen. Daher wurde **19** mit LiNMe$_2$ und LiNMeEt und **21** mit LiNMe$_2$ zur Reaktion gebracht und die Reaktion mittels *in situ* ^{1}H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Reaktion von **19** mit zwei Äquivalenten LiNMe$_2$ führt nach drei Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C unter Eliminierung von LiCl zu **17**.

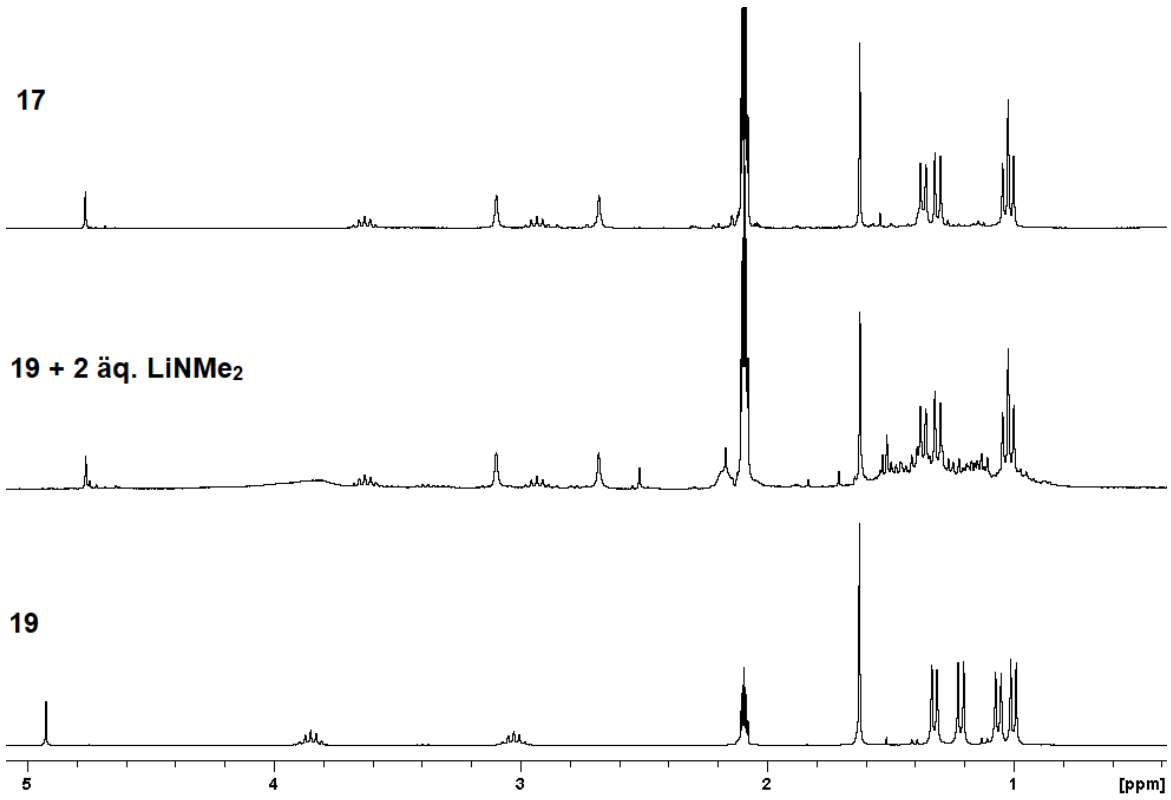


Abb. 81: Reaktion von [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** mit LiNMe$_2$ in Toluol-d$_8$.

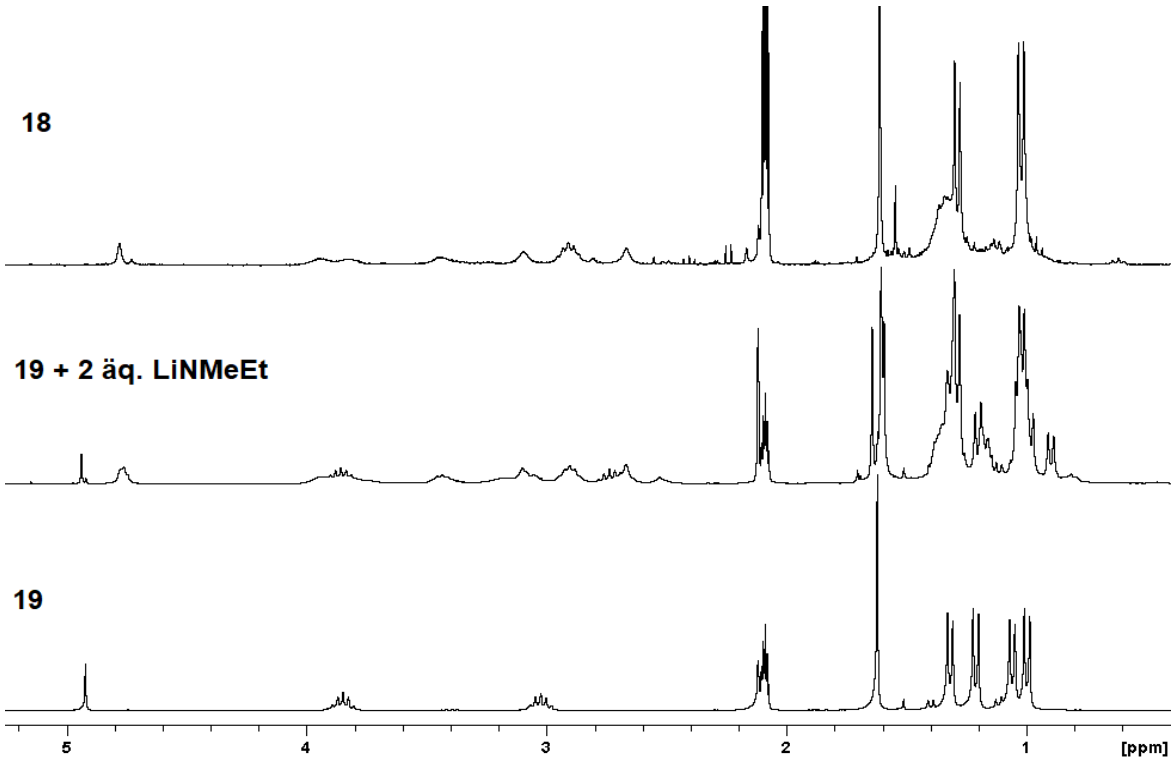


Abb. 82: Reaktion von [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** mit LiNMeEt in Toluol-d$_8$.

Die analoge Reaktion von **19** mit LiNMeEt führt bereits nach zwei Stunden bei 60 °C zu dem entsprechenden Distiben [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18**. Die NMR-Versuche zwischen **19** und LiNR$_2$ zeigen deutlich, dass es unter einfachen Salzeliminierungsreaktionen möglich ist, die entsprechenden amidsubstituierten Distibene [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17** und [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18** zu erhalten. Im Gegensatz dazu verläuft die entsprechende Reaktion von [(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21** mit LiNMe$_2$ nicht unter Bildung von [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20**. Stattdessen wird die Bildung von ddpGa **4** und ddpGa(NMe$_2$)$_2$ detektiert und es treten weitere Signale unbekannter Spezies auf, welche weder isoliert noch genauer charakterisiert werden konnten.

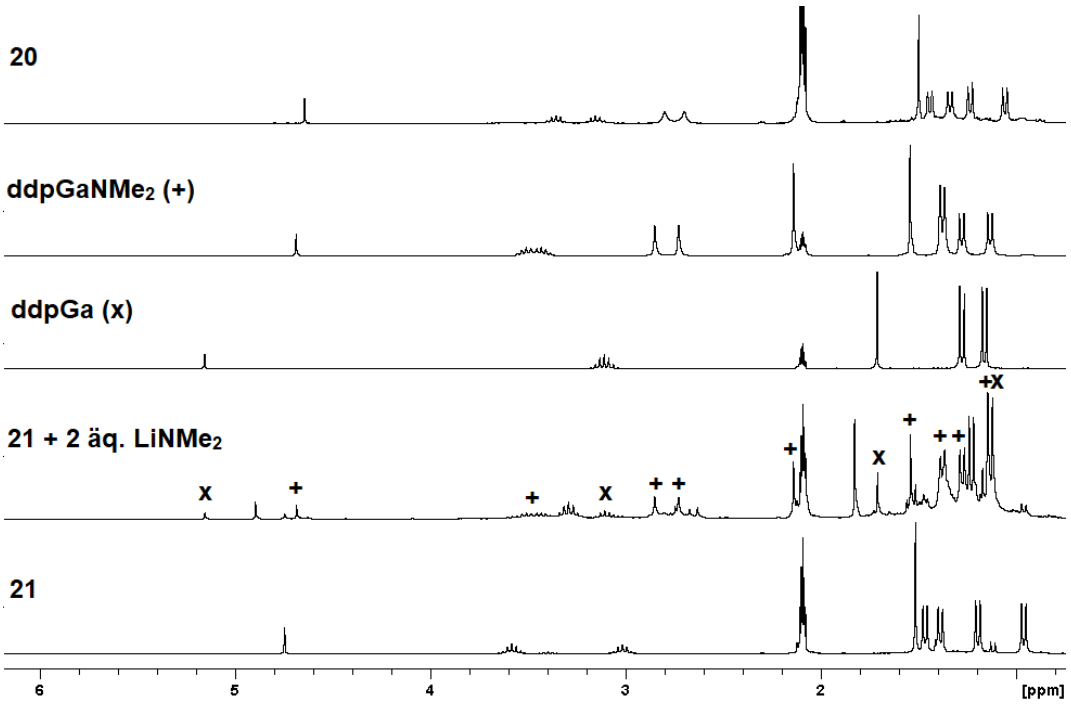


Abb. 83: Reaktion von [(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21** mit LiNMe$_2$ in Toluol-d$_8$.

Reaktionen von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17** und [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** mit Gallium(III)-chlorid zeigen ein umgekehrtes Reaktionsmuster. GaCl$_3$ wirkt als selektives Chlorierungsmittel und die Reaktion von **17** mit zwei Äquivalenten GaCl$_3$ führt nach 24 h bei Raumtemperatur neben der Eliminierung von Me$_2$NGaCl$_2$ zur Bildung [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19**. Mit einem Überschuss an GaCl$_3$ ist zudem die Bildung von ddpGaCl$_2$ sowie eines dunkelgrauen Niederschlagen zu beobachten, was auf die Zersetzung von **17** hindeutet.

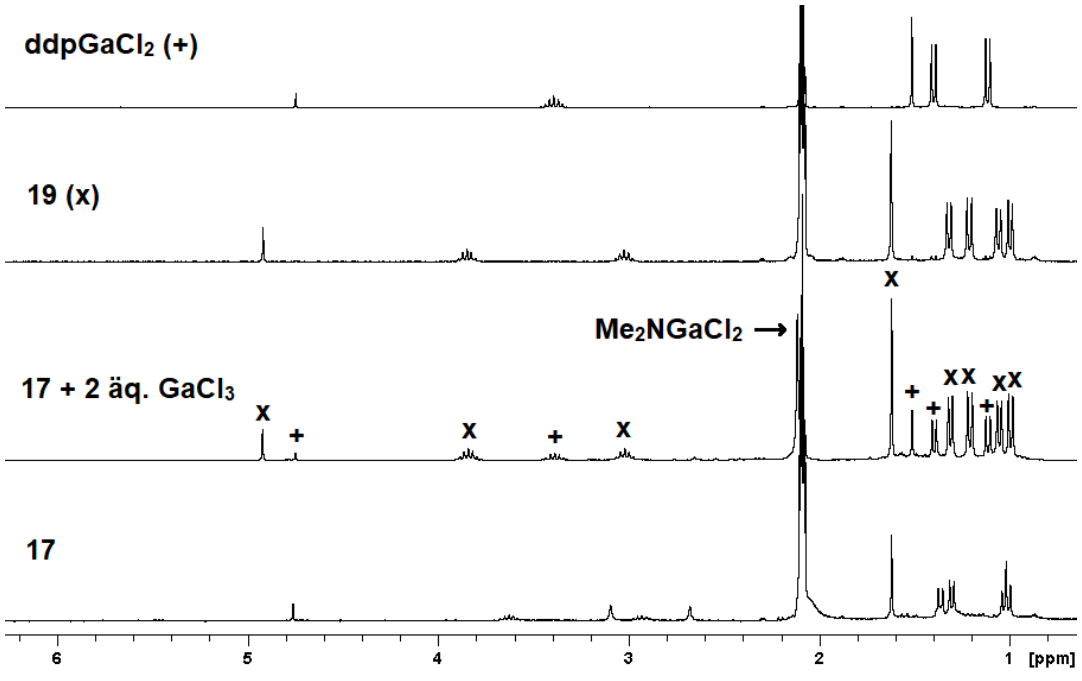


Abb. 84: Reaktion von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17** mit GaCl$_3$ in Toluol-d$_8$.

Bei dieser Reaktion wird Me_2NGaCl_2 eliminiert, welches als NMR-Signal in unmittelbarer Nähe zum Referenzsignal des Lösungsmittels Toluol-d_8 erscheint. Die entsprechende Reaktion von [(ddp(Me_2N)Ga)$_2$($\mu,\eta^{1:1}$-Sb_4)] **20** mit Gallium(III)-chlorid folgt dem gleichen Reaktionsmuster und es treten bereits nach kurzer Zeit nach der Zugabe von $GaCl_3$ Resonanzen für [(ddp(Cl)Ga)$_2$($\mu,\eta^{1:1}$-Sb_4)] **21** und ddp$GaCl_2$ auf.

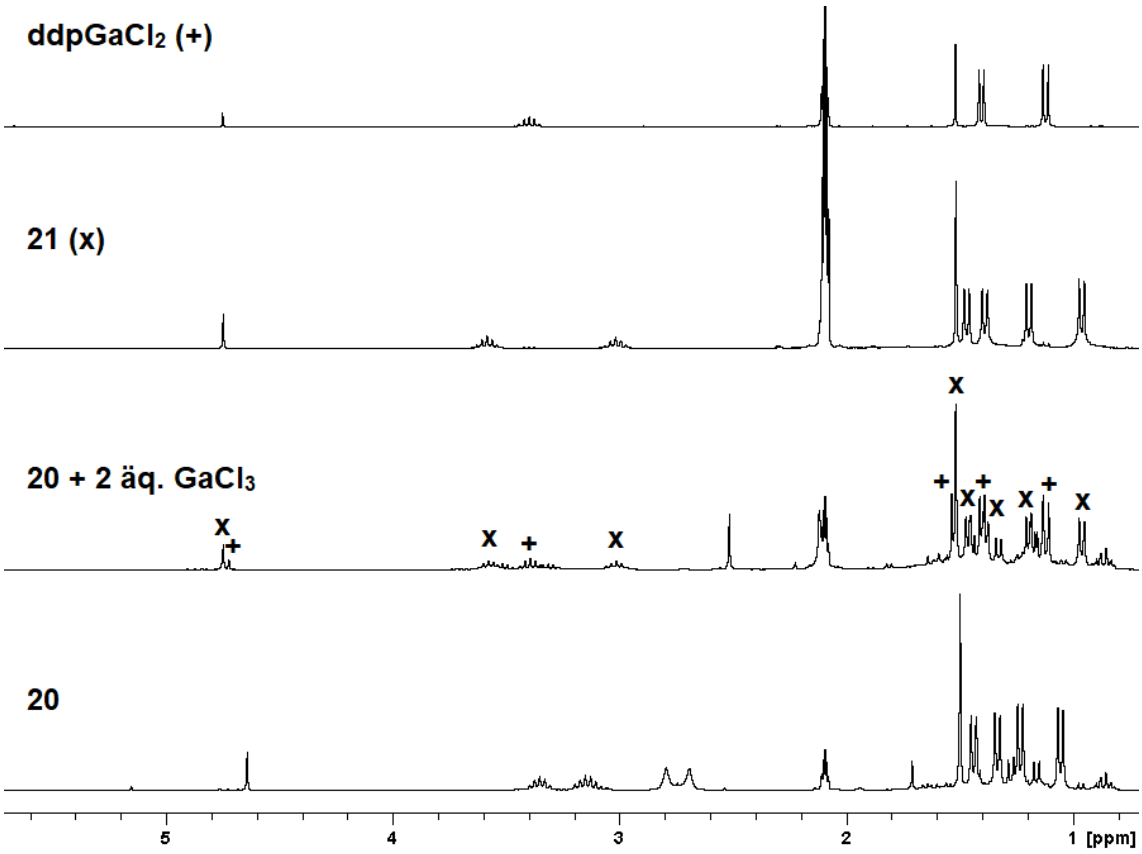


Abb. 85: Reaktion von [(ddp(Me_2N)Ga)$_2$($\mu,\eta^{1:1}$-Sb_4)] **20** mit $GaCl_3$ in Toluol-d_8.

Tabelle 4 fasst die ^{1}H-NMR-Verschiebungen der Distibene **17** – **19** sowie der Tetrastibabicyclo[1.1.0]butan-analoga **20** und **21** zusammen.

Tab. 4: ^{1}H-NMR-Verschiebungen [ppm] für **17** – **21** in Toluol-d_8.

	γ-C*H*	C*H*Me$_2$	CH*Me*$_2$	C*Me*	NR_2
17[a]	4.75	3.62, 2.90	1.35, 1.29, 1.02, 1.00	1.61	3.09, 2.67
18[b]	4.78	3.95, 3.82, 3.43	1.28, 1.01	1.61	3.10, 2.91, 2.67, 1.34
19	4.92	3.85, 3.03	1.32, 1.21, 1.06, 0.99	1.62	–
20[a]	4.64	3.35, 3.15	1.44, 1.34, 1.23, 1.06	1.50	2.80, 2.70
21	4.75	3.58, 3.02	1.46, 1.38, 1.19, 0.96	1.51	–

[a] NMe_2, [b] NMeEt

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Reaktivitätsschema für die Reaktionen von **17** – **21** mit den Amiden $LiNMe_2$, LiNMeEt und $GaCl_3$.

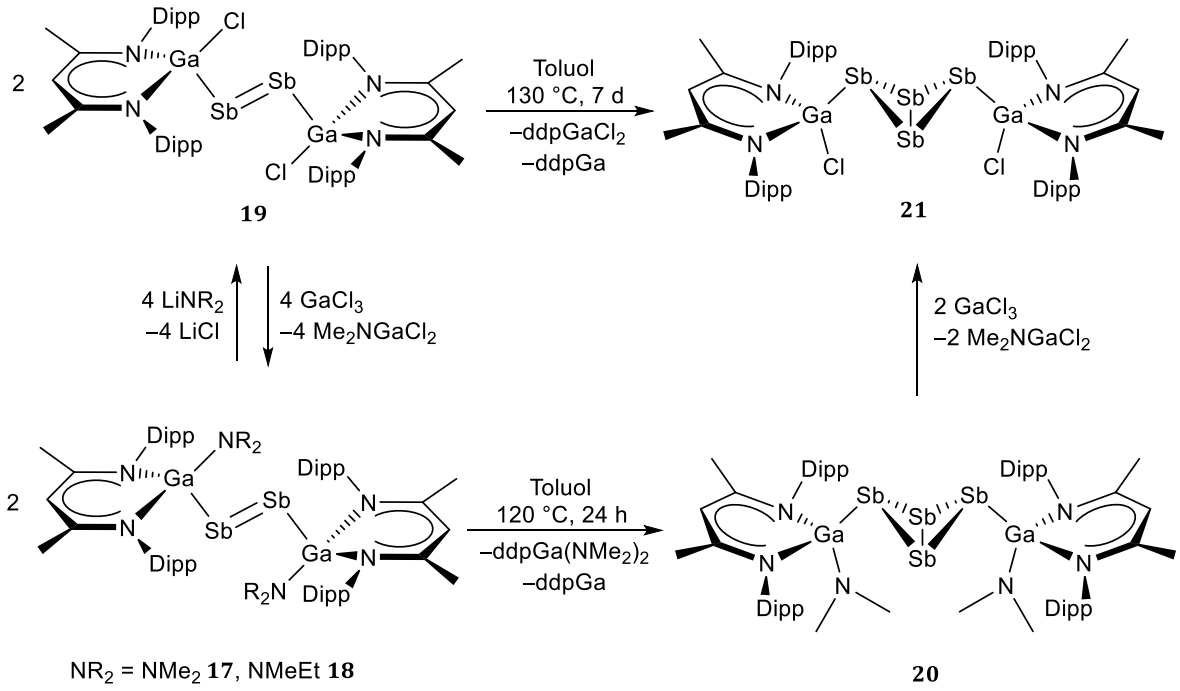


Abb. 86: Reaktivitätsstudien von **17** bis **21** mit Lithiumamiden und $GaCl_3$.

4.4.1.4 Reaktivitätsvergleich

Es zeigt sich, dass es bei Reaktionen zwischen ddpGa **4** und $Sb(NMe_2)_3$ **9**, $Sb(NMeEt)_3$ **13** und $SbCl_3$ zur Ausbildung von Distibenen mit Sb_2-Doppelbindungen und nicht nur zu einfachen Bindungsinsertionsreaktionen kommt, welche bereits für Reaktionen von **4** mit $InEt_3$,[99] Te_2Ph_2 und Te^iPr_2,[100] Sb_2Et_4 und Bi_2Et_4,[97] oder $BiEt_3$[98] von *Schulz et al.* beschrieben werden konnten. Die durchgeführten Reaktionen von **4** mit **9**, **13** und $SbCl_3$ folgen dem nachstehenden Reaktionsschema.

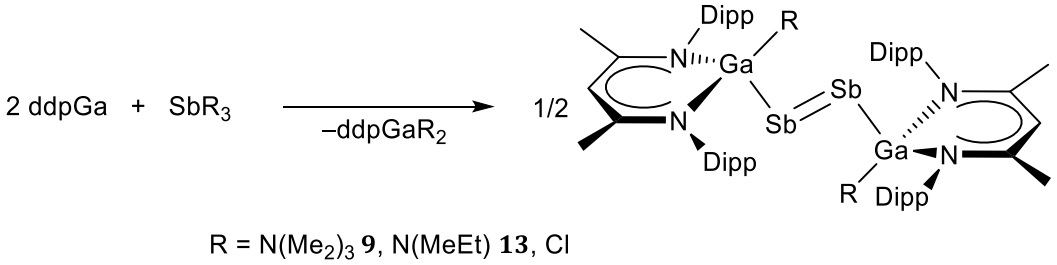


Abb. 87: Allgemeines Reaktionsschema für die Bildung der Distibene **17**, **18** und **19**.

Die Reaktionsbedingungen für Bildung von Distibenen sind neben den Reaktionstemperaturen auch abhängig von den an den Antimonatomen gebundenen

Substituenten. Während für Reaktionen von ddpGa **4** mit $SbMe_3$ **5**, $SbEt_3$ **6** oder Sb^iBu_3 **8** keine Reaktionen beobachtet werden konnten, kommt es bei den Reaktionen von **4** mit den Antimonamiden $Sb(NMe_2)_3$ **9** und $Sb(NMeEt)_3$ **13**, bedingt durch die im Vergleich zu Sb-C schwächere Sb-N-Bindung, zur Bildung von $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17** und $[ddp(EtMeN)Ga]_2Sb_2$ **18**. Hierbei scheint nicht nur die schwächere Sb-N-Bindung sondern auch der sterische Anspruch der Amidsubstituenten eine signifikante Rolle zu spielen. Dies zeigt sich bei Vergleich der Reaktionsbedingungen von ddpGa **4** mit **9** und **13** deutlich an den Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten. Während **4** und **9** bei relativ moderaten Temperaturen von 80 °C, bzw. bei RT (vier Wochen Reaktionsdauer) unter Bildung eines Ga-koordinierten Distibens $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17** zur Reaktion gebracht werden können, benötigt es bei einer Reaktion zwischen **4** und **13** eine Temperatur von 120 °C und sieben Tage Reaktionszeit in Lösung bzw. fünf Tage bei 60 °C unter solvensfreien Bedingungen, um ein analoges Distiben $[ddp(EtMeN)Ga]_2Sb_2$ **18** isolieren zu können. Reaktionen von **4** mit den sterisch anspruchsvolleren Antimonamiden $Sb(NEt_2)_3$ **10**, $Sb(N^iPr_2)_3$ **11** und $Sb(NTMS_2)_3$ **12** können hingegen selbst bei hohen Reaktionstemperaturen bis 120 °C und langen Reaktionszeiten bis hin zu vierzehn Tagen nicht mehr ^{1}H-NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Die Reaktivität von **4** gegenüber $Sb(NR_2)_3$ sinkt also erwartungsgemäß mit steigendem sterischen Anspruch bzw. steigender kinetischer Stabilisierung von Stibans. Bei der Reaktion von **4** mit $SbCl_3$ kommt es dagegen bereits bei Raumtemperatur, aufgrund der im Vergleich zur Sb-N-Bindung relativ schwachen Sb-Cl-Bindung, zu einer Sb-Cl-Bindungsaktivierung, gefolgt von der Bildung des Distibens $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19**. Auch die Reaktion von **4** mit $Sb(NMe_2)_3$ **9** verläuft bei Raumtemperatur, benötigt aber etwa vier Wochen, während der Reaktionsabschluss von **4** mit $SbCl_3$ bereits nach zwei Tagen beobachtet werden kann. Die Reaktionen sind also zum einen abhängig von der Reduktionskraft von **4**, der relativen Stärke der Sb-R-Bindung sowie von der sterischen Zugänglichkeit des Antimon-Zentrums.

Abbildung 88 zeigt einen möglichen Mechanismus für die Bildung der Distibene **17 – 18**. In einem ersten Reaktionsschritt könnte es durch zweifache Insertion von ddpGa **4** in die Sb-R-Bindungen zur Bildung eines doppelten Insertionsproduktes kommen. Hiernach wird $ddpGaR_2$ unter Bildung eines Stibinidens, ein Nitren-Analogon von Antimon, eliminiert. In einem letzten Reaktionsschritt bildet sich anschließend das Distiben durch Dimerisierung zweier Stibiniden-Reaktionsintermediate.

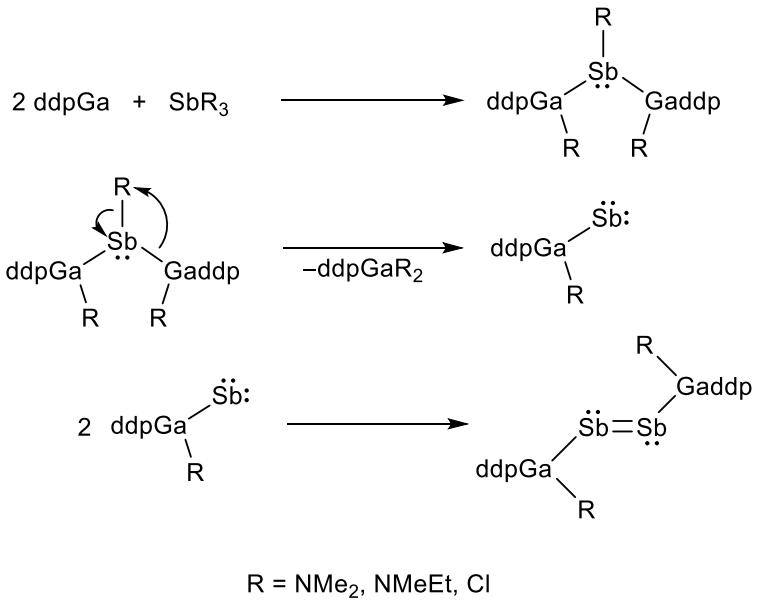


Abb. 88: Möglicher Mechanismus für die Bildung der Distibene **17** – **19**.

Die thermische Behandlung von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17** und [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** führt unter Eliminierung von ddpGa und ddpGaNMe$_2$ bzw. ddpGaCl$_2$ zu den beiden Tetrastibabicyclo[1.1.0]butan-Analoga [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** und [(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21**. Hierbei benötigt die Umwandlung von **17** zu **20** bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C 24 Stunden, während die analoge Thermolyse von **19** zu **21** mit einer Reaktionstemperatur von 130 °C knapp eine Woche benötigt. Eine Isolierung von [(ddp(EtMeN)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] aus der Thermolyse von [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18** gelang nicht. Vergleichbare Sb$_4$-Strukturen gibt es kaum in der aktuellen Literatur, erst vor kurzem konnten *Scheer et al.*[118] mit [{CpMo(CO)$_2$}$_4$(μ_4,η^2:η^2:η^2-Sb$_4$)]$^{2+}$ einen dikationischen bicyclo[1.1.0]butan-analogen Sb$_4$-Komplex veröffentlichen. Weiterhin ist ein gemischtes Diphosphadistibabicyclo[1.1.0]butan-derivat [2,4,6-(^{t}Bu)$_3$C$_6$H$_2$]$_2$P$_2$Sb$_2$ bekannt.[119] Die Darstellung erfolgte durch Reaktion von Cp*SbCl$_2$ mit 2,4,6-(^{t}Bu)$_3$C$_6$H$_2$P(SiMe$_3$)Li unter Bildung eines Stibaphosphenintermediates 2,4,6-(^{t}Bu)$_3$C$_6$H$_2$P=SbCp*, gefolgt von einer homolytischen Bindungsspaltung der Sb-Cp*-Bindung und der nachfolgenden Rekombination zweier Äquivalente der Sb-Radikalspezies unter Sb-Sb-Bindungsbildung zu [2,4,6-(^{t}Bu)$_3$C$_6$H$_2$]$_2$P$_2$Sb$_2$.[119] Bicyclo-[1.1.0]butan-Analoga sind in der fünften Hauptgruppe vor allem für die leichteren Homologen bekannt, insbesondere für das Element Phosphor. Erste Vertreter waren das im Jahre 1982 von *Niecke et al.*[120] dargestellte [(Me$_3$Si)$_2$N]$_2$P$_4$ oder das von *Fluck et al.*[121] dargestellte [2,4,6-^{t}Bu$_3$-C$_6$H$_2$]$_2$P$_4$ im Jahre 1985. Phosphor- und Arsen-Analoga von Bicyclo[1.1.0]butan sind insbesondere durch Aktivierung von elementaren P$_4$- und As$_4$-

Tetraedern zugänglich,[121,122] wobei selektiv eine E-E-Bindung (E = P, As) des entsprechenden Tetraeders gebrochen wird oder über Reduktionsreaktionen geeigneter Precursoren wie z. B. cyclische Tetraphosphane.[123] Versuche, Tetrastibabicyclo[1.1.0]butan-derivate oder generelle Sb_4-Analoga durch kontrollierte Reduktion von NHC-$SbCl_3$-Addukten darzustellen, schlugen im Gegensatz zum leichteren Phosphorhomologon NHC-PCl_3 fehl,[124] während die stufenweise Reduktion eines CAAC-$Sb^{III}Cl_3$-Komplexes (CAAC = cyklische Alkyl-(amino)carbene) zu $CAAC_2Sb^0_2$ (Dreielektronen-reduktion), einer carben-stabilisierten diatomaren Antimonspezies mit einer Sb-Sb-Einfachbindung, sowie zu $CAACSb^{I}Cl$ (Zweielektronenreduktion) und zu $CAACSb^{II}Cl_2$, einer radikalischen Spezies (Einelektronenreduktion) führt.[125]

4.4.1.5 Vergleichende Strukturdiskussionen

Von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17**, [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18** und [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** sowie [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** und [(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21** konnten jeweils geeignete Kristalle für die Charakterisierung mittels Röntgenbeugung isoliert werden. Die Kristallstrukturen der Distibene **17** – **19** sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

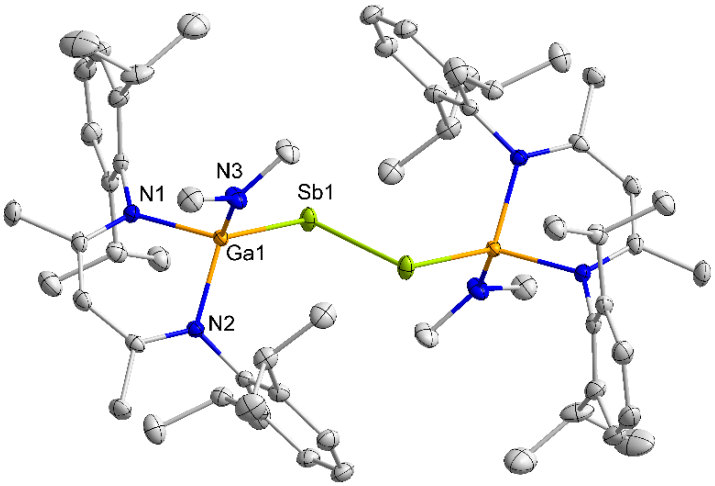


Abb. 89: Molekülstruktur von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17** im Festkörper. Die Thermalellipsoide besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Der unbeschriftete Teil im zentralen Strukturmotiv wird durch Inversion (–x,-y+1,–z) erzeugt.

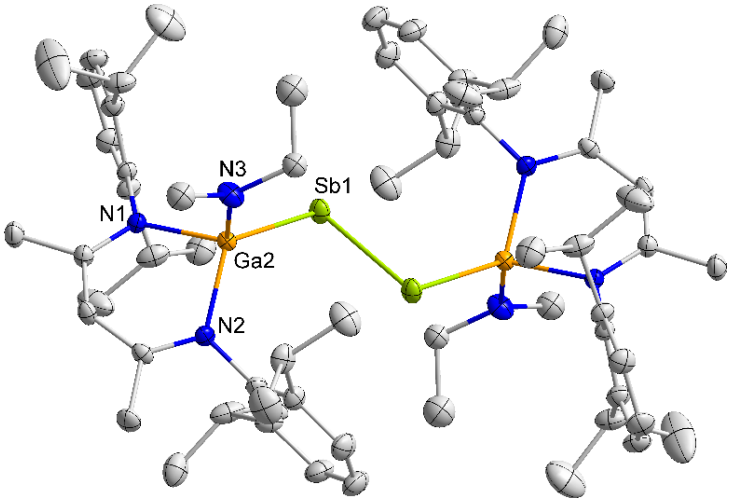


Abb. 90: Molekülstruktur von [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18** im Festkörper. Die Thermalellipsoide besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome, sowie fehlgeordnete Teile des NMeEt-Restes sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Der unbeschriftete Teil im zentralen Strukturmotiv wird durch Inversion (–x,-y+1,–z) erzeugt.

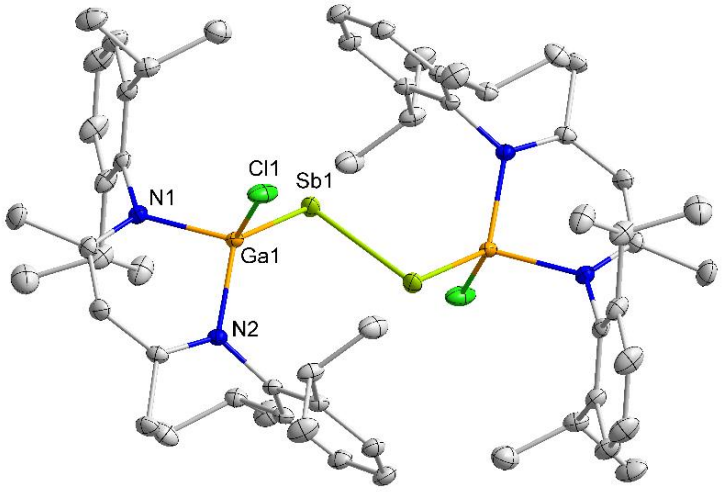


Abb. 91: Molekülstruktur von [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** im Festkörper. Die Thermalellipsoide besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome, sowie ein mitkristallisiertes Toluolmolekül sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Der unbeschriftete Teil im zentralen Strukturmotiv wird durch Inversion (–x,-y,–z+1) erzeugt.

17 und **19** kristallisieren jeweils in einem triklinen Kristallsystem in den Raumgruppen $P\bar{1}$, **18** hingegen liegt in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ vor, wobei der NMeEt-Ligand über zwei Positionen fehlgeordnet ist, so dass seine Alkylreste nicht anisotrop verfeinert werden konnten. Alle drei Strukturen zeigen ein planares zentrales Ga-Sb=Sb-Ga Strukturmotiv, bei welchem die Sb=Sb-Bindungen Doppelbindungscharakter aufweisen. Innerhalb dieser zentralen Distibeneinheiten (Sb$_2$) ist jeweils ein Inversionszentrum lokalisiert, in der asymmetrischen Einheit von **19** ist zudem ein Toluolmolekül des Lösungsmittels enthalten. Die centro-symmetrischen Distibeneinheiten sind jeweils von zwei ddpGaX-Einheiten koordiniert (X = NMe$_2$ **17**, NMeEt **18**, Cl **19**), die eine *trans*-ständige Konformation zueinander einnehmen.

20 und **21** kristallisieren jeweils in einem monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen $P2_1/m$ **20** und $P2_1/c$ **21**. Zentrales Strukturmotiv ist in beiden Verbindungen eine schmetterlingsförmige Sb$_4$-Einheit, welche jeweils an zwei Seiten von ddpGaX-Einheiten (X = NMe$_2$ (**20**), Cl (**21**)) koordiniert wird. **20** besitzt im Gegensatz zu **21** ein Inversionszentrum in der zentralen Sb$_4$-Einheit. Beide Strukturen kristallisieren jeweils mit einem Lösungsmittelmolekül (fehlgeordnetes Hexan in **20** und Benzol in **21**).

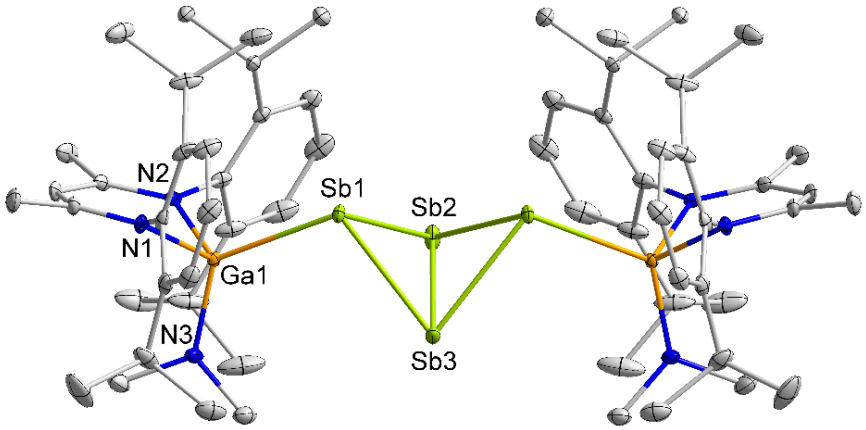


Abb. 92: Molekülstruktur von [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** im Festkörper. Die Thermalellipsoide besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 20 %. Wasserstoffatome sowie ein mitkristallisiertes, fehlgeordnetes Hexanmolekül sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Der unbeschriftete Teil im zentralen Strukturmotiv wird durch Inversion (x,–y+1/2,z) erzeugt.

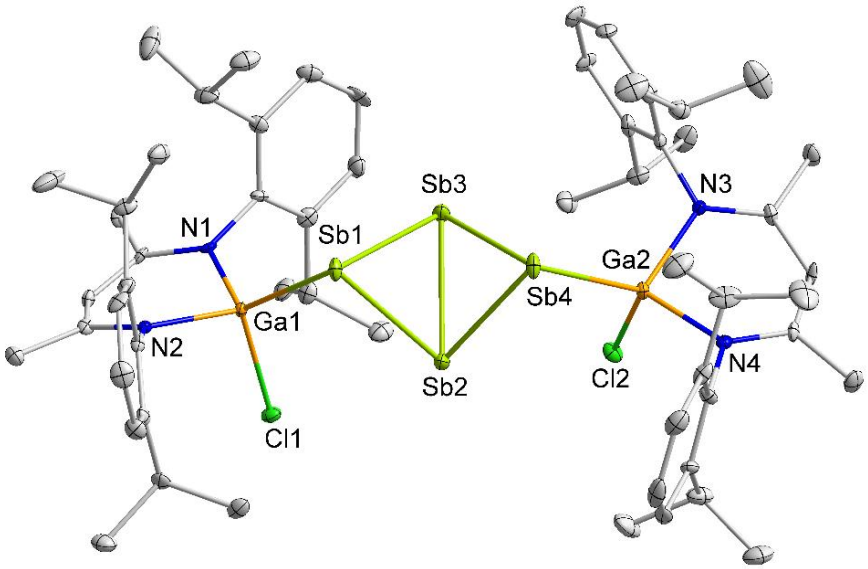


Abb. 93: Molekülstruktur von [(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21** im Festkörper. Die Thermalellipsoide besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sowie ein mitkristallisiertes, fehlgeordnetes Benzolmolekül sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Galliumatome sind in allen Strukturen verzerrt-tetraedrisch koordiniert und die sechsgliedrigen C_3N_2Ga-Ringe nehmen im Gegensatz zu dem planaren C_3N_2Ga-Ring in ddpGa **4** jeweils eine leichte Bootkonformation ein, welche neben anderen möglichen Konformationen für β-Diketiminat-Metall Komplexe in der Literatur beschrieben wird.[11,12f,102] Die Galliumatome in **17** - **21** liegen jeweils leicht außerhalb der C_3N_2-Ringebene des ddp-Liganden (**17** = 0.647 Å, **18** = 0.678 Å, **19** = 0.612 Å, **20** = 0.665 Å, **21** = 0.512 und 0.600 Å) und die mit den C_3N_2-Ringebenen aufgespannten N-Ga-N-Bindungswinkel betragen 93.15(5)° **17**, 93.27(12)° **18**, 96.40(5)° **19**, 93.05(13)° **20** und 97.2(3)° sowie 96.4(4) **21**. Sie sind gegenüber des entsprechenden Bindungswinkels in ddpGa **4** (87.53(5)°)[11] deutlich aufgeweitet, was durch die Vierfachkoordination an den Galliumatomen und der damit einhergehenden verzerrten Tetraedergeometrie bedingt ist. Die Sb=Sb-Bindungslängen von **17** (2.6477(3) Å), **18** (2.6433(6) Å) und **19** (2.6461(2) Å) sind nahezu identisch und stimmen gut mit berechneten Sb=Sb-Bindungslängen für HSb=SbH (2.608 Å[82], 2.653 Å[75,126]) und der Summe der Doppelbindungskovalenzradien[126] ($\Sigma_{r(kov.)}$Sb=Sb = 2.66 Å; (Sb = 1.33 Å)) überein. Weiterhin liegen sie in guter Übereinstimmung mit den Sb=Sb-Bindungslängen der bisher sechs literatur-bekannten Distibenen des Typs RSb=SbR (2.642(1) – 2.7104(5) Å),[83a,85,89–91] und sind damit deutlich kürzer als die Sb-Sb-Bindungslängen (2.827 – 2.919 Å)[2] in Distibanen des Typs R_2Sb-SbR_2, was den Doppelbindungscharakter der Sb=Sb-Bindungen in **17** – **19** belegt. Die Sb-Sb-Bindungslängen in den Tetrastibabicyclo[1.1.0]butan-Analoga **20** (2.7920(5)-2.8299(4) Å) und **21** (2.7850(11)-2.8480(11) Å) sind deutlich länger als die Sb=Sb-Bindungen in **17** – **19**. Sie stimmen gut mit der Summe der Kovalenzradien einer Sb-Sb-Einfachbindung (2.80 Å)[37,126] sowie den oben aufgeführten Sb-Sb-Bindungslängen in Distibanen des Typs R_2Sb-SbR_2 sowie auch mit den Sb-Sb-Bindungslängen für Cyclostibane des Typs $(RSb)_x$[3] (2.8120, 2.8870 Å) überein.

[2] 22 Distibane des Typs R_2Sb-SbR_2 (R = Nichtmetall, Sb nicht in cyclische Systeme eingegliedert) mit Sb-Sb-Einfachbindungslängen sind über *ConQuest* Version 1.19 in der *Cambridge Structural Database* Version 5.38 zu finden, in denen die Sb-Sb-Einfachbindungslängen in einem Bereich von 2.827 – 2.919 Å liegen.

[3] 16 symmetrische und neutrale Cyclostibane $(RSb)_x$ (x = 3-6; R = Nichtmetall) mit Sb-Sb-Einfachbindungslängen sind über *ConQuest* Version 1.19 in der *Cambridge Structural Database* Version 5.38 zu finden, in denen die Sb-Sb-Einfachbindungslängen in einem Bereich von 2.8120 – 2.9970 Å liegen.

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **17**, **18** und **19**.

	[ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17**	[ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18**	[ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19**
Sb1-Sb1‘	2.6477(3)	2.6433(6)	2.6461(2)
Ga1-Sb1	2.6200(4)	2.6169(5)	2.58178(19)
Ga1-N1	1.9894(13)	2.005(3)	1.9439(11)
Ga1-N2	1.9826(13)	1.991(3)	1.9564(10)
Ga1-N3	1.8558(13)	1.864(3)	–
Ga1-Cl1	–	–	2.2319(4)
Ga1-Sb1-Sb1‘	94.710(8)	95.839(16)	89.476(6)
N1-Ga1-N2	93.16(5)	93.27(12)	96.40(5)
Cl1-Ga1-Sb1	–	–	117.383(13)
N3-Ga1-Sb1	116.37(4)	115.29(11)	–

Die Tabelle gibt die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel für **17**, **18** und **19** wieder. Die Ga-Sb-Bindungslängen in **17** (2.6200(4) Å) und **18** (2.6169(5) Å) sind fast identisch und entsprechen der Summe ihrer Kovalenzradien (Ga = 1.24 Å, Sb = 1.40 Å).[37] Die Ga-Sb-Bindung in **19** (2.58178(19) Å) ist hingegen etwas kürzer, was vermutlich an dem elektronenziehenden Charakter des am Gallium gebundenen Chloratoms liegt, welches dessen Lewis-Acidität erhöht. Die Ga-Sb-Bindungslängen in den beiden Tetrastibabicyclo[1.1.0]butan-Analoga sind mit 2.5975(5) Å **20** und 2.6008(13) bzw. 2.6044(14) Å **21** nahezu identisch und ebenfalls im Vergleich zur Summe ihrer Kovalenzradien (2.64 Å)[37] etwas verkürzt. Experimentell ermittelte Ga-Sb-Bindungslängen in dem basenstabilisierten [(dmap)Et$_2$Ga-Sb(SiMe$_3$)$_2$] (2.648(1) Å)[127] und in Ga-Sb-Heterocyclen [Me$_2$Ga-SbR$^I_2$]$_2$ (R^I = SiMe$_3$, 2.6773(5) – 2.71445(5) Å,[128] R^I = Me, 2.666(1) – 2.682(1) Å[129], R^I = ^{i}Pr, 2.669(1) – 2.694(1) Å[129]) sind im Vergleich zu den Ga-Sb-Bindungslängen von **17** – **21** etwas länger. Die Ga-Sb-Bindungslängen des kürzlich von *Schulz et al.* durch Reaktion von **4** mit Cp*SbCl$_2$ dargestellten antimonzentrierten Radikals [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb· (2.5899(4) Å, 2.5909(3) Å)[130] liegen ebenfalls im vergleichbaren Rahmen. Die Sb=Sb-Ga-Bindungswinkel sind in **17** (94.710(8)°) und **18** (95.839(16)°) nahezu identisch, der entsprechende Winkel in **19** (89.476(6)°) ist nahezu rechtwinklig. Die beobachteten Sb=Sb-Ga-Bindungswinkel in **17**, **18** und **19** stimmen gut mit dem H-Sb=Sb-Bindungswinkel für ein theoretisch berechnetes H-Sb=Sb-H (93.0°)[82] überein. Verglichen mit bereits experimentell ermittelten Bindungswinkeln von Distibenen (94.1(1)° - 105.38(10)°)[83a,85,89–91] zeigt sich, dass die Bindungswinkel von **17**, **18** und **19** in einer ähnlichen Größenordnung liegen, allerdings eher in Richtung eines rechten

Winkels tendieren. Damit weichen die Sb=Sb-Ga-Bindungswinkel alle sehr deutlich von einem idealen 120°-Bindungswinkel eines *sp*^{2}-hybridisierten Systems für klassische Doppelbindungen ab und zeigen deutlich eine geringe Hybridisierungstendenz von Antimon, so dass die Bindungselektronen überwiegend *p*-Orbitalcharakter haben.

Die zentralen Sb_4-Strukturfragmente in [(ddp(Me_2N)Ga)$_2$($\mu,\eta^{1:1}$-Sb_4)] **20** und [(ddp(Cl)Ga)$_2$($\mu,\eta^{1:1}$-Sb_4)] **21** sind schmetterlingsförmig aufgebaut und bestehen aus zwei bilateralen Sb_3-Dreiecken, welche sich jeweils eine gemeinsame Kante (Sb2-Sb3) teilen. Sie erinnern dabei an einer Tetraederstruktur mit einer fehlenden Kante. Die endocyclischen Sb-Sb-Sb-Bindungswinkel in **20** (59.300(13)° - 60.635(11)°) und **21** (58.67(3)° - 60.95(3)°) entsprechen fast genau dem idealen Innentetraederwinkel von 60°, wohingegen die exocyclischen Sb-Sb-Sb-Bindungswinkel zwischen den Sb_3-Dreiecksflächen mit 75.084(14)° und 75.585(14)° in **20** sowie 79.20(3)° und 79.75(3)° in **21** wesentlich größer sind. **20** und **21** besitzen somit zwischen den jeweiligen Sb_3-Dreicksflächen dihedrale Faltungswinkel von 89.36° (**20**) und 94.39° (**21**), woraus Sb1···Sb1'- bzw. Sb1···Sb4-Abstände von 3.449 Å für **20** sowie 3.628 Å für **21** resultieren, welche somit zu lang für eine Bindung kovalenter Natur sind. Die Sb2-Sb3-Bindungslängen der gemeinsamen Kante zwischen den beiden Sb_3-Dreiecken in **20** (2.7920(5) Å) und **21** (2.7850(11) Å) sind jeweils leicht verkürzt gegenüber den übrigen Sb-Sb-Bindungslängen in **20** (2.8139(4) Å, 2.8298(4) Å) sowie **21** (2.8215(11) Å - 2.8480(11) Å). Eine vergleichbare Bindungslänge zeigt sich im Diphosphadistibabicyclo[1.1.0]butan-derivat [2,4,6-(^{t}Bu)$_3$$C_6H_2$]$_2$$P_2Sb_2$ von *Jutzi* und *Power et al.*,[119] die Bindungslänge der gemeinsamen Kante zwischen den beiden PSb_2-Dreiecken beträgt 2.723(1) Å und ist somit etwas kürzer als die entsprechenden Bindungslängen in **20** und **21**.

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **20** und **21**.

	[(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20**	[(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21**
Ga1-N1	1.985(3)	1.965(8)
Ga1-N2	1.989(3)	1.948(8)
Ga2-N3	–	1.952(8)
Ga2-N4	–	1.938(9)
Ga1-N3	1.851(3)	–
Ga1-Cl1	–	2.241(3)
Ga2-Cl2	–	2.224(3)
Ga1-Sb1	2.5975(5)	2.6008(13)
Ga2-Sb4	–	2.6044(14)
Sb1-Sb2	2.8298(4)	2.8368(11)
Sb1-Sb3	2.8139(4)	2.8480(11)
Sb2-Sb3	2.7920(5)	2.7850(11)
Sb2-Sb4	–	2.8215(11)
Sb3-Sb4	–	2.8434(11)
Ga1-Sb1-Sb2	101.704(14)	89.86(4)
Ga1-Sb1-Sb3	105.770(14)	96.40(4)
Ga2-Sb4-Sb2	–	91.80(4)
Ga2-Sb4-Sb3	–	93.58(4)
Sb2-Sb1-Sb3	59.300(13)	58.67(3)
Sb1-Sb2-Sb3	60.065(11)	60.87(3)
Sb1-Sb3-Sb2	60.635(11)	60.47(3)
Sb2-Sb4-Sb3	–	58.89(3)
Sb4-Sb2-Sb3	–	60.95(3)
Sb4-Sb3-Sb2	–	60.16(3)
Sb1-Sb2-Sb4	75.084(14)[a]	79.75(3)
Sb1-Sb3-Sb4	75.585(14)[a]	79.20(3)

[a] Sb4 = Sb1‘

Kürzlich veröffentlichten *Scheer et al.*[118] den dikationischen bicyclo[1.1.0]butan-analogen Sb$_4$-Komplex [{CpMo(CO)$_2$}$_4$(μ_4,η^2:η^2:η^2-Sb$_4$)]$^{2+}$, in welchem die schmetterlingsförmige Sb$_4$-Einheit von vier [CpMo(CO)$_2$]-Fragmenten stabilisiert ist. Die Sb-Sb-Bindungslängen liegen zwischen 2.8711(4) Å und 3.2920(4) Å und sind somit deutlich länger als in **20** und **21**. Weitere vergleichbare Bindungslängen zeigen sich in den phosphanstabilisierten, polykationischen Sb$_4$-Ringen [(Me$_3$P)$_4$Sb$_4$][OTf]$_4$ (Sb-Sb: 2.8411(6) – 2.8607(5) Å),[131] [(Et$_3$P)$_4$Sb$_4$][OTf]$_4$ (Sb-Sb: 2.838(2) – 2.884(2) Å),[132] und [(Me$_3$P)$_3$Sb$_4$(ddp)][OTf]$_3$ (Sb-Sb: 2.8209(5) – 2.8612(5) Å),[132] sowie in den homoatomaren Polyanionen Sb$_4^{2-}$ (Sb-Sb: 2.749(1) – 2.751(1) Å),[133] und Sb$_7^{3-}$ (Sb-Sb: 2.717(2) – 2.906(2) Å).[133] Sb-Sb-Bindungslängen in einem neutralen Sb$_4$-Tetraeder können hinsichtlich seiner Instabilität und damit einhergehenden Neigung zur Bildung

von amorphem Antimon experimentell nicht bestimmt werden. Quantenchemisch berechnete Sb-Sb-Bindungslängen in einem neutralen Sb_4-Tetraeder von *Zhang et al.*[134] (2.87 Å) sind etwas länger als die Bindungen in **20** und **21**. *Kumar et al.*[135] berechneten hingegen neben einem neutralen Sb_4-Tetraeder auch ein Tetrastibabicyclo[1.1.0]butan-Analogon. Die berechneten Bindungslängen liegen hier für den Sb_4-Tetraeder bei 2.69 Å und sind somit kürzer als die Bindungen in **20** und **21**. Die für das Tetrastibabicyclo[1.1.0]butan-Analogon berechneten Bindungslängen sind ebenfalls im Vergleich mit **20** und **21** kürzer und liegen für die gemeinsame Sb-Sb-Kante der beiden Sb_3-Dreiecke bei 2.83 Å, die weiteren Sb-Sb-Bindungslängen betragen 2.63 Å.

4.4.1.6 Quantenchemische Studien

Für die Distibene [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18** und [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** sowie für die beiden Tetrastibabicyclo[1.1.0]butan-Analoga [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$($\mu,\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** und [(ddp(Cl)Ga)$_2$($\mu,\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21** wurde quantenchemische Rechnungen durchgeführt, um genauere Informationen zu den jeweiligen Bindungseigenschaften der Ga_2Sb_2- und Ga_2Sb_4-Molekülfragmente zu erhalten. Dabei erfolgte die Geometrieoptimierung aller Strukturen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des BP86-Funktionals.[136] Mit D3[137] wurde eine Dispersionskorrektur dritter Ordnung in die jeweiligen Rechnungen miteinbezogen, als Basissatz wurde def2-SVP[138] verwendet. Die mittels BP86-D3/def2-SVP berechneten Ga-Sb- und Sb-Sb-Bindungslängen (s. Anhang) von **18** – **21** liegen alle in sehr guter Übereinstimmung mit den entsprechenden experimentell ermittelten Bindungslängen, die Bindungslängendifferenzen Δr betragen für **18** – **21** insgesamt 0.006 – 0.09 Å (Δr = 0.006 – 0.03 Å **18**; 0.03 – 0.04 Å **19**; 0.05 – 0.09 Å **20**; 0.03 – 0.08 Å **21**). AIM-[139], ELF-[140] und NBO-Analysen[141] zeigen bei allen Strukturen in den jeweiligen Ga_2Sb_2- und Ga_2Sb_4-Molekülfragmenten kovalente Bindungen. Für die Distibene **18** und **19** zeigt die NBO-Analyse jeweils zwei Zweizentren Zweielektronen Bindungen $\sigma_{Sb\text{-}Sb}$ und $\pi_{Sb\text{-}Sb}$ mit Besetzungsnummern zwischen 1.89 und 1.95 $|e|$, während für die beiden Tetrastibabicyclo[1.1.0]butan-Analoga **20** und **21** lediglich nur $\sigma_{Sb\text{-}Sb}$ Bindungen mit Besetzungszahlen zwischen 1.95 und 1.97 $|e|$ gefunden werden. Alle Antimonatome in **18** – **21** besitzen freie Elektronenpaare mit Besetzungszahlen zwischen 1.9 und 2.0 $|e|$.

Die Elektronenverteilung nach der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF ergibt für **18** und **19** jeweils zwei disynaptische V(Sb,Sb) Valenzbassins mit $\bar{N}[V(\mathrm{Sb,Sb})] = 1.1 - 1.3\ |e|$, bei **20** und **21** hingegen ergeben sich jeweils fünf disynaptische V(Sb,Sb) Valenzbassins, welche mit 1.1 – 1.5 $|e|$ besetzt sind. Die folgende Abbildung zeigt die Verteilung der Elektronenlokalisierungsfunktion der Ga_2Sb_2-Fragmente in **18** (oben) und **19** (unten). Die disynaptischen V(Ga,Sb)- und V(Sb,Sb)-Valenzbassins sind mit weißen bzw. schwarzen Pfeilen markiert, die monosynaptischen V(Sb)-Valenzbassins hingegen mit gelben Pfeilen.

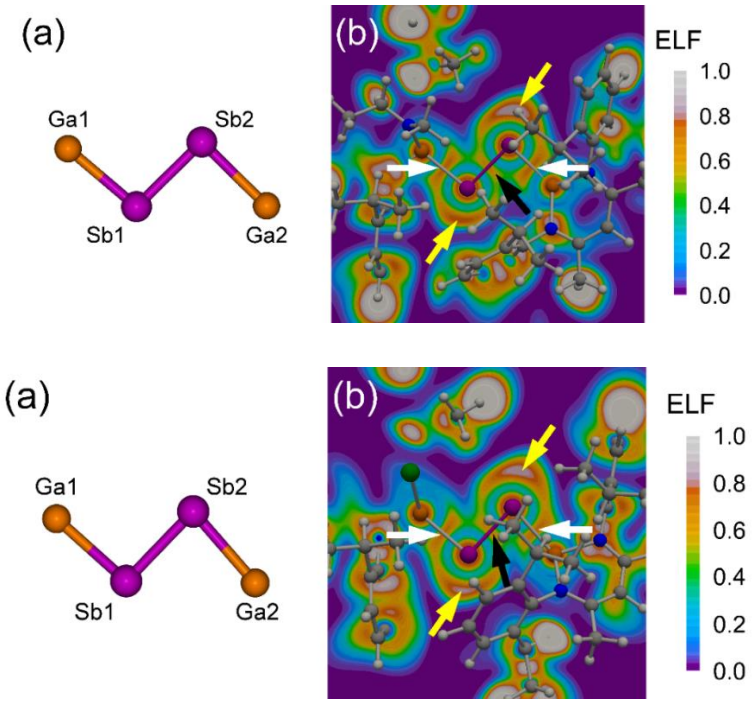


Abb. 94: ELF-Verteilung für **18** (oben) und **19** (unten).

Die monosynaptischen V(Sb)-Valenzbassins sind in **18** – **21** mit einer Elektronendichte zwischen 2.8 und 3.4 $|e|$ populiert. Die Ga-Sb-Bindungen in **18** – **21** sind ebenfalls kovalenter Natur, NBO-Analysen zeigen $\sigma_{\mathrm{Ga\text{-}Sb}}$-Bindungen mit Besetzungszahlen zwischen 1.96 – 1.97 $|e|$. Die Polarisationskoeffizienten dieser Bindungen betragen 41 – 45 % ($|c_{\mathrm{Ga}}|^2$), weiterhin liegt der Beitrag der Elektronendichte des Galliumatoms im disynaptischen Subbassin, das disynaptische V(Ga,Sb)-Valenzbassin ist hier mit dem atomaren Bassin von Ga überlagert, bei $\bar{N}[V(\mathrm{Ga,Sb})|\mathrm{Ga}] = 1.2 - 1.3\ |e|$.[142] Die folgende Abbildung zeigt die Verteilung der Elektronenlokalisierungsfunktion der Ga_2Sb_4-Fragmente in **20** (oben) und **21** (unten). Die disynaptischen V(Ga,Sb)- und V(Sb,Sb)-Valenzbassins sind mit weißen bzw. schwarzen Pfeilen markiert, die monosynaptischen V(Sb)-Valenzbassins hingegen mit gelben Pfeilen.

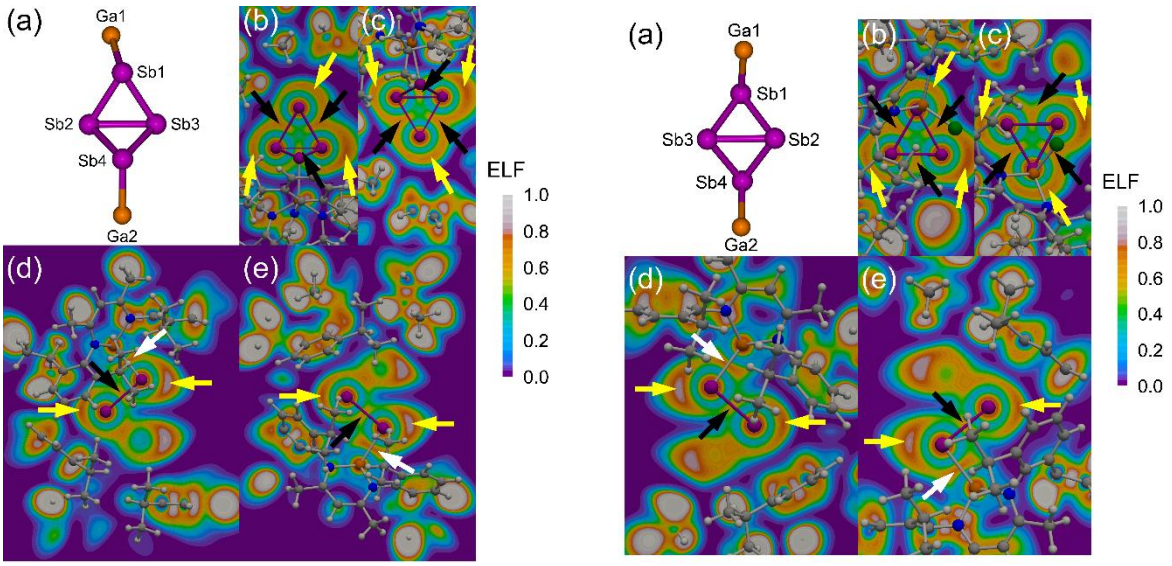


Abb. 95: ELF-Verteilung für **20** (links) und **21** (rechts).

Die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen zeigen zusammenfassend kovalent gebundene Spezies mit Sb=Sb-Doppelbindungen (**18**, **19**) bzw. Sb-Sb-Einfachbindungen (**20**, **21**) und polarisierte Ga-Sb-Einfachbindungen.

4.4.2 Reaktivität gegenüber Arsenverbindungen

Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen der Reaktivitätsstudien zwischen ddpGa **4** und den verschiedenen Antimonverbindungen stellt sich die Frage, ob ähnliche Reaktivitätsmuster und analoge Reaktionsprodukte auch bei Reaktionen mit entsprechenden Arsenverbindungen auftreten. Die Reaktionen wurden dabei zunächst alle im NMR-Maßstab in J.-Young-NMR-Röhrchen durchgeführt, um den Reaktionsverlauf via *in situ* ^{1}H-NMR-Spektroskopie verfolgen zu können. Systematische Reaktivitätsdiskussionen und Strukturvergleiche über isolierte Molekülstrukturen erfolgen vergleichend am Ende dieses Unterkapitels.

4.4.2.1 Reaktivität gegenüber Arsenamiden

In Analogie zu der Reaktion von ddpGa **4** mit $Sb(NMe_2)_3$ **9** wurden ddpGa **4** und $As(NMe_2)_3$ **14** in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in einem J.-Young-NMR-Röhrchen in Toluol-d_8 gelöst. Bei Raumtemperatur konnte via ^{1}H-NMR-Spektroskopie keine Reaktion zwischen **4** und **14** beobachtet werden, so dass die Reaktionstemperatur sukzessive bis auf 120 °C erhöht wurde. Selbst bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C konnte spektroskopisch kein Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Daher wurde die Reaktion zwischen **4** und **14** im gleichen stöchiometrischen Verhältnis in Mesitylen-d_{12} wiederholt, welches aufgrund des höheren Siedepunkts in Vergleich zu Toluol höhere Reaktionstemperaturen erlaubt. Die Reaktionslösung wurde auf 160 °C erhitzt und nach etwa zwei Stunden trat eine zunehmende Orangefärbung der zunächst gelben Reaktionslösung auf, bis die Reaktionslösung nach 24 h rot gefärbt war. Während der Reaktion fiel ein roter, scheinbar unlöslicher Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Nach fünf Tagen konnte mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Das Reaktionsspektrum zeigt anhand der Signale im typischen *γ*-CH-Signalbereich (δ = 4 – 5 ppm) ein Produktgemisch von zwei verschiedenen Spezies. Ein dritter Signalsatz kann leichten Verunreinigungen von ddpGa **4** zugesprochen werden, dessen Signalintensität im Laufe der Reaktion etwas größer geworden ist, jedoch bereits im initialen Spektrum zu Beginn der Reaktion nach Vorlage von **4** beobachtet werden konnte. Diese Signale sind in der folgenden Abbildung durch rote Längsstriche markiert.

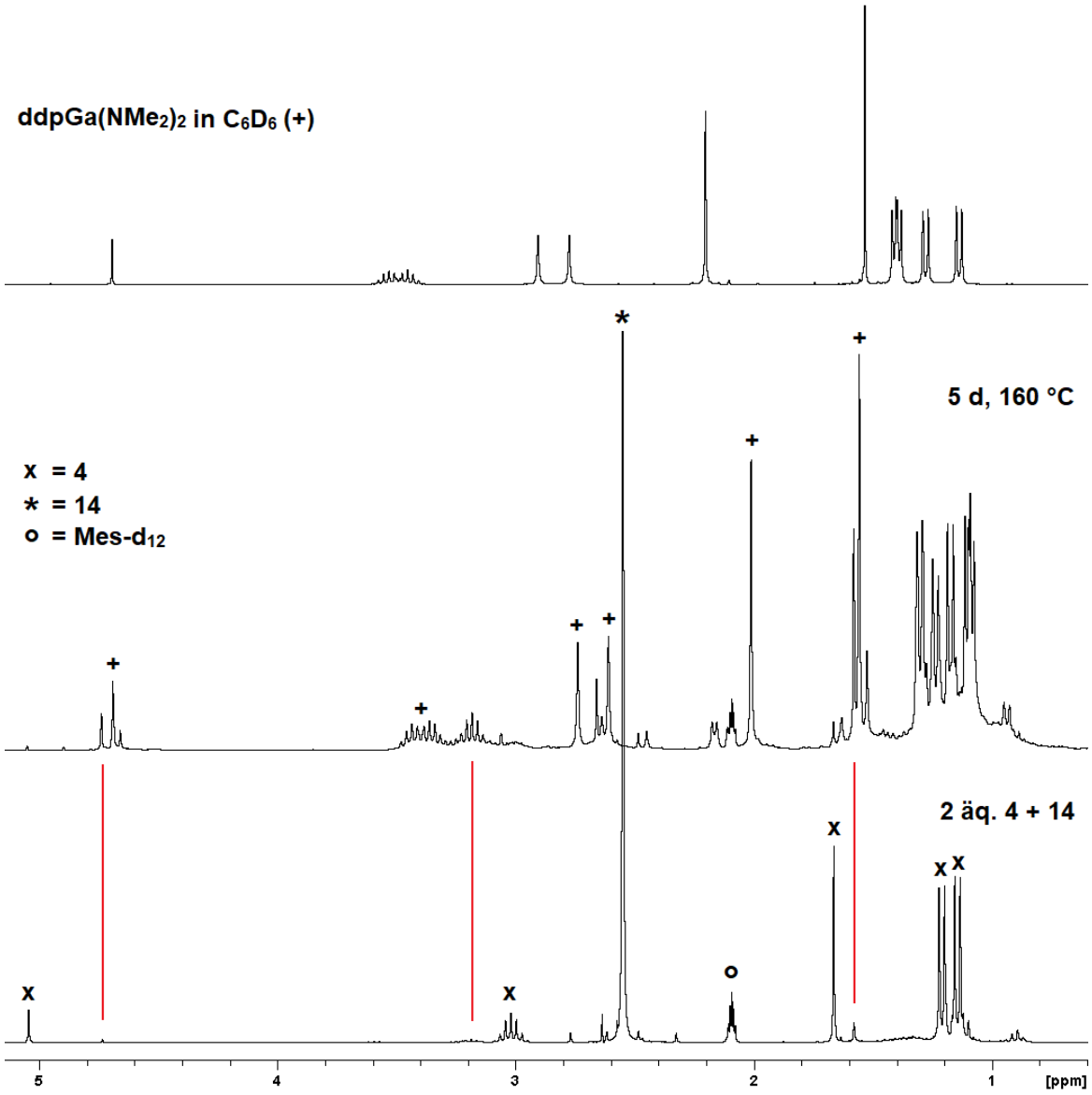


Abb. 96: Reaktion von ddpGa **4** mit $As(NMe_2)_3$ **14** in Mesitylen-d_{12} und Vergleich mit $ddpGa(NMe_2)_2$.

Das Reaktionsspektrum zeigt, dass $ddpGa(NMe_2)_2$ analog zu der Reaktion von ddpGa **4** mit $Sb(NMe_2)_3$ **9** als Nebenprodukt in der Reaktion zwischen **4** und $As(NMe_2)_3$ **14** eliminiert wird. Des Weiteren ist ein Signalsatz geringerer Intensität zu erkennen, welcher mehrheitlich, besonders im Bereich von δ = 1 – 1.5 ppm, von den dominierenden Signalen des $ddpGa(NMe_2)_2$ überlagert wird. Der ausgefallene rote Feststoff wurde durch einfache Filtration aus der Reaktionslösung isoliert und anschließend mit Hexan gewaschen. In Analogie zu der Reaktion von ddpGa **4** mit $Sb(NMe_2)_3$ **9** sollte es sich bei dem roten Feststoff um ein Gallium-substituiertes Diarsen $[ddp(Me_2N)Ga]_2As_2$ **22** handeln. Leider ist die Verbindung praktisch unlöslich in den gängigen organischen Lösungsmitteln, und zahlreiche Lösungsversuche in Benzol, Toluol, Mesitylen, Fluorbenzol, Hexan und anderen Lösungsmitteln scheiterten. Weder

durch Umkristallisation noch durch wiederholte Ansätze mit variierenden Eduktkonzentrationen konnten geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Elementaranalyse bestätigt jedoch die Bildung von $[ddp(Me_2N)Ga]_2As_2$ **22** und das aufgenommene Infrarotspektrum (s. Anhang) zeigt zudem eine gute Vergleichbarkeit mit dem von $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb$ **17**.

Die Studie zeigt, dass die As-N-Bindung in $As(NMe_2)_3$ **14** scheinbar deutlich stärker als die entsprechende Sb-N-Bindung in $Sb(NMe_2)_3$ **9** ist, und nur unter relativ drastischen Bedingungen durch Reaktionen mit ddpGa **4** aktiviert werden kann.

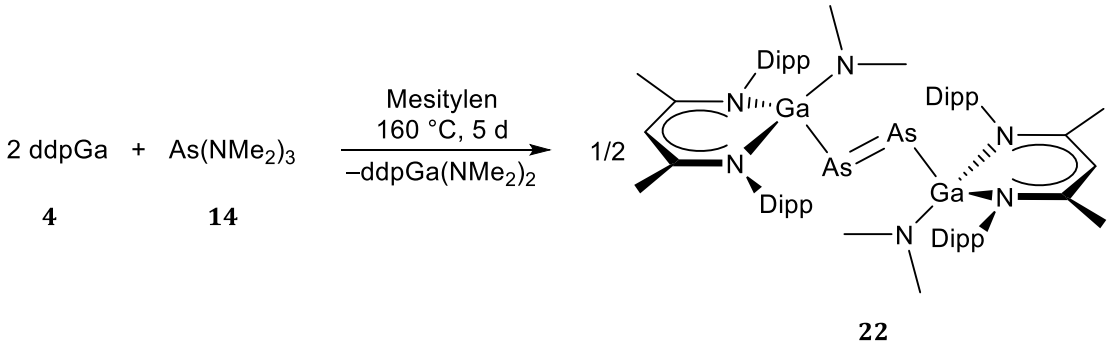


Abb. 97: Reaktion von **4** mit **14** unter Bildung von $[ddp(Me_2N)Ga]_2As_2$ **22**.

Um von $[ddp(Me_2N)Ga]_2As_2$ **22** möglicherweise dennoch eine Kristallstruktur zu erhalten, wurde mit $AsCl_2NMe_2$ **15** das Arsenedukt mit der Substitution von zwei Me_2N-Resten durch Cl-Substituenten modifiziert. Die Stärke der Cl-Bindungen sollte gegenüber der Bindungsstärke der As-N-Bindung etwas schwächer sein, sodass es sich bei den As-Cl-Bindungen um gezielte Sollbruchstellen handelt. Hintergrund ist der Gedanke, dass es im Laufe der Reaktion von **4** mit $AsCl_2NMe_2$ **15** unter wesentlich milderen Reaktionsbedingungen zur Eliminierung von $ddpGaCl_2$ (bereits als Eliminierungsprodukt aus der Reaktion von **4** mit $SbCl_3$ bekannt) sowie zur Bildung des Diarsens $[ddp(Me_2N)Ga]_2As_2$ **22** kommt. In einem J.-Young-NMR-Röhrchen wurden ddpGa **4** und $AsCl_2NMe_2$ **15** in einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 2:1 in Toluol-d_8 gelöst. Bereits nach kurzer Zeit ist eine Farbänderung der zunächst gelben Reaktionslösung zu orange beobachtbar. Nach 24 Stunden konnte via *in situ* ^{1}H-NMR-Spektroskopie kein weiterer Reaktions-fortschritt festgestellt werden. In diesem Zeitraum färbte sich die zunächst klare Reaktionslösung rötlichbraun und ein tiefroter Feststoff fiel aus. Das ^{1}H-NMR-Spektrum ist deutlich gegenüber dem ^{1}H-NMR-Spektrum bei Reaktionsstart verändert, **4** sowie **15** sind vollständig abreagiert und das finale Reaktionsspektrum legt die Bildung von drei Reaktionsprodukten nahe, was sich anhand der Signale im typischen γ-CH-Signalbereich (δ = 4 – 5 ppm) zeigt.

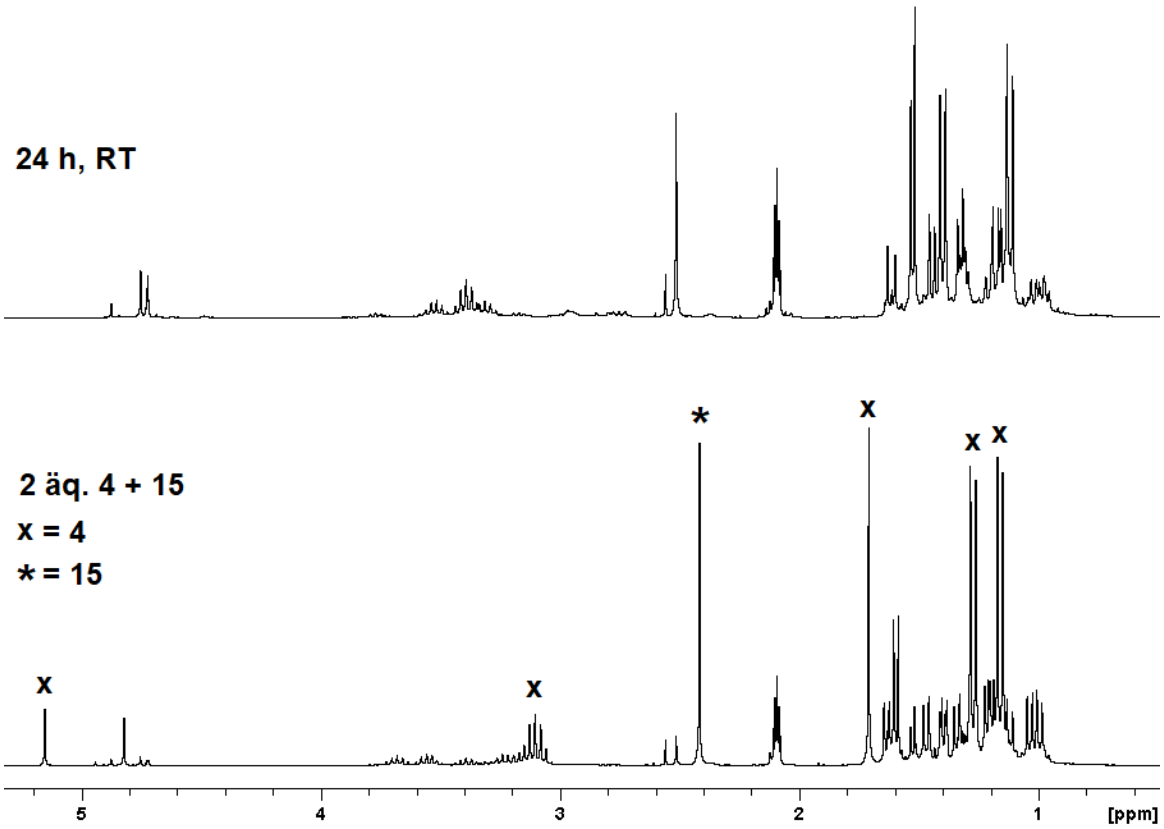


Abb. 98: Reaktion von ddpGa **4** mit $AsCl_2NMe_2$ **15** in Toluol-d_8.

Der rote Feststoff wurde von der Reaktionslösung abfiltriert und in Toluol umkristallisiert. Es konnten braunorange Kristalle erhalten werden, welche eine genügend hohe Qualität besaßen, um eine vollständige spektroskopische und strukturelle Charakterisierung durchzuführen. Es handelt sich hierbei allerdings entgegen der Erwartung und dem eigentlichen Ziel nicht um $[ddp(Me_2N)Ga]_2As_2$ **22**, sondern um ein gemischtsubstituiertes Diarsen $[ddp(Me_2N)Ga]As_2[Ga(Cl)ddp]$ **23**.

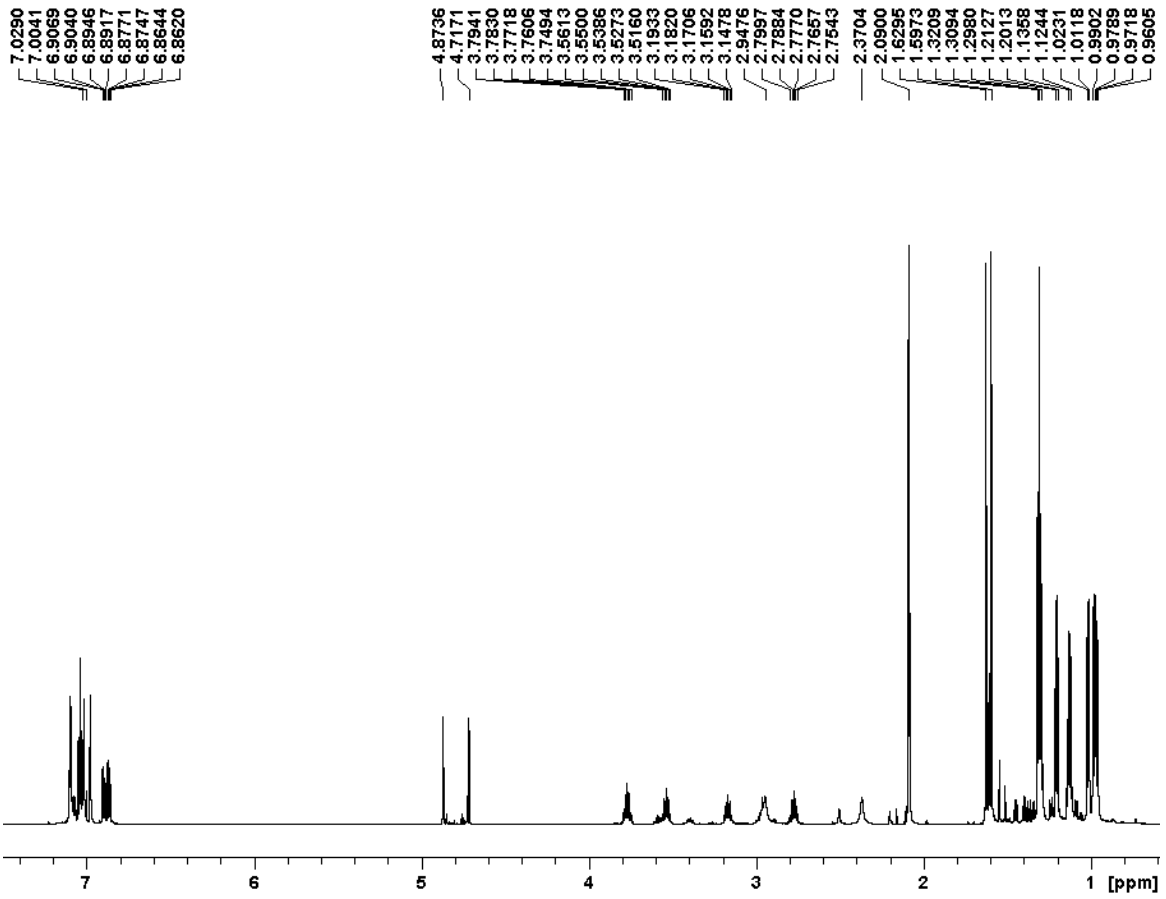


Abb. 99: ^{1}H-NMR-Spektrum von [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] **23** in Toluol-d$_8$.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt durch die Signalaufspaltungen deutlich das unsymmetrische Substitutionsmuster von **23**. Im Bereich von δ = 4.87 und 4.72 ppm werden zwei Singulettsignale, die den beiden γ-C*H*-Protonen der ddp-Liganden entsprechen, sowie vier Septetts bei δ = 3.77, 3.54, 3.17 und 2.78 ppm, die für jeweils zwei C*H*-Protonen der *iso*-Propylgruppen der ddp-Liganden stehen, zwei breitere Singuletts mit jeweils drei Protonen bei δ = 2.94 und 2.37 ppm des *Me*$_2$N-substituierten ddp-Liganden und zwei Singuletts für die C*Me*-Protonen mit jeweils sechs Protonen bei δ = 1.63 und 1.60 ppm detektiert. Zwischen δ = 1.31 und 0.96 ppm liegen mehrere, sich teils überlagernde Dubletts der CH*Me*$_2$-Protonen der *iso*-Propylgruppen mit einer relativen Intensität von 48 Wasserstoffatomen.

Das unsymmetrische Substitutionsmuster überrascht und wirft die Frage nach einem möglichen Eliminierungsprodukt bei der Bildung von [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] **23** auf. Hierzu wurde das finale ^{1}H-NMR-Spektrumder Reaktion von ddpGa **4** und AsCl$_2$NMe$_2$ **15** mit den ^{1}H-NMR-Spektren von ddpGaCl$_2$, ddpGa(NMe$_2$)$_2$ und einem *in situ* ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktion von ddpGaCl$_2$ mit einem Äquivalent LiNMe$_2$, welches im γ-C*H*-Bereich des Ligandenrückgrates drei verschiedene Signale für

ddpGaCl$_2$ (+), ddpGa(NMe$_2$)$_2$ und ddpGa(Cl)NMe$_2$ (*) zeigt, verglichen. Der Vergleich zeigt, dass [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] **23** unter Eliminierung von ddpGaCl$_2$ und ddpGa(Cl)NMe$_2$ gebildet wird, ddpGa(NMe$_2$)$_2$ hingegen konnte als Eliminierungsprodukt ausgeschlossen werden.

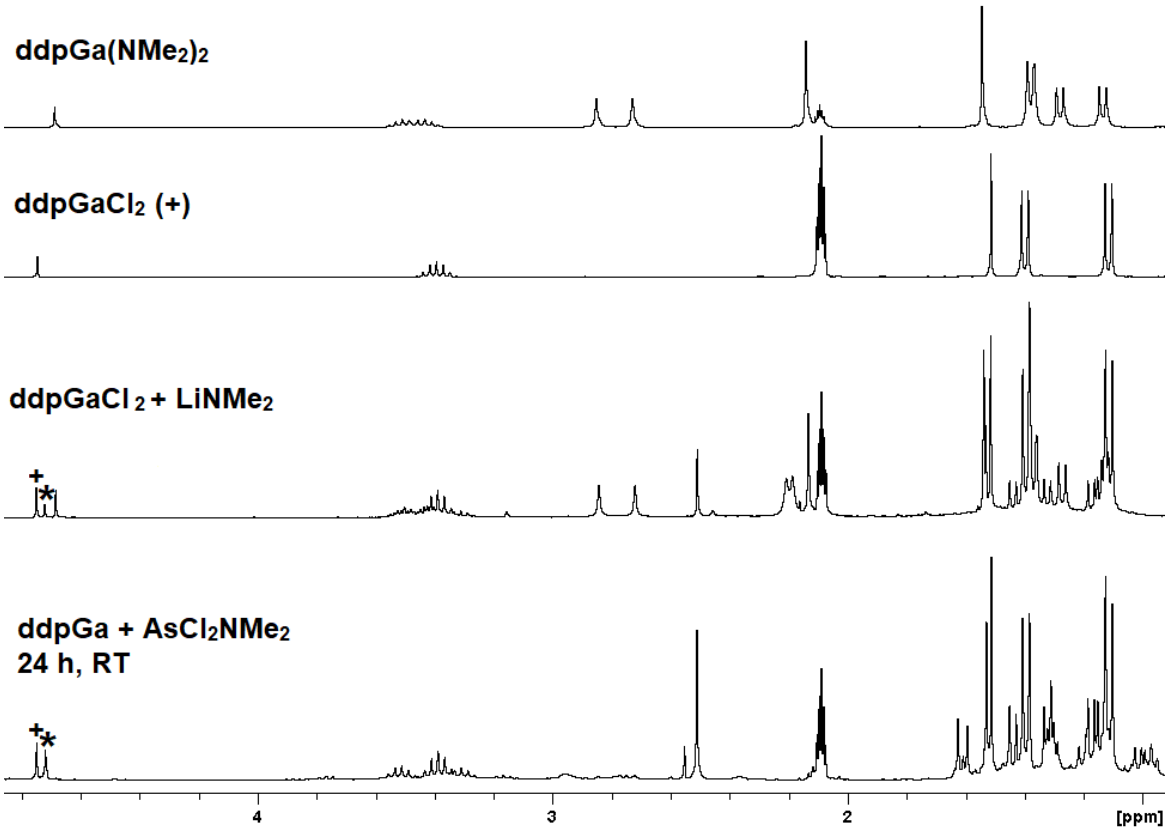
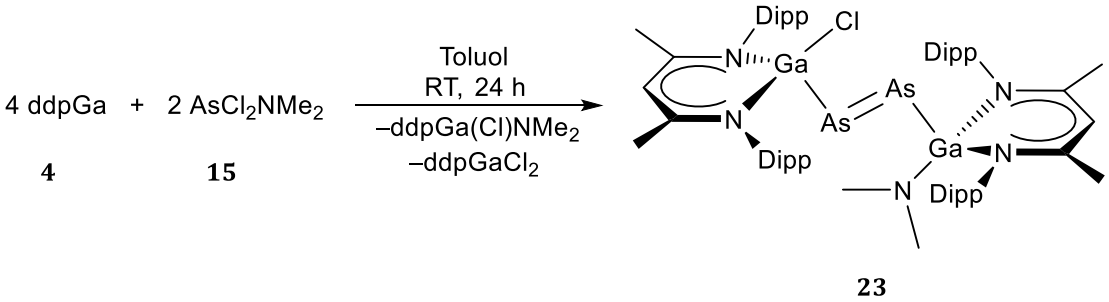


Abb. 100: Vergleich des Reaktionsspektrums zwischen **4** und **15** mit möglichen Eliminierungsprodukten.

Die folgende Abbildung zeigt die Reaktionsgleichung der Reaktion von ddpGa **4** mit AsCl$_2$NMe$_2$ **15** unter Bildung von [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] **23**.



23

Abb. 101: Bildung von [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] **23**.

Offenkundig sind die As-N-Bindungen im Vergleich zu den Sb-N-Bindungen wesentlich stärker, was die Reaktionen mit ddpGa **4** zeigen. Um die As-N-Bindungen in As(NMe$_2$)$_3$ **14** dennoch bei relativ moderaten Temperaturen aktivieren zu können, erfolgte eine

weitere Reaktivitätsstudie mit dem im Vergleich zu ddpGa stärkeren Reduktionsmittel ddpAl **3**. Analog zu der Reaktion von ddpGa **4** mit $As(NMe_2)_3$ **14** wurden ddpAl **3** und **14** in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in einem J.- Young-NMR-Röhrchen in Toluol-d_8 gelöst. Im Gegensatz zu der ersteren Reaktion lässt sich bei der Reaktion von **3** mit **14** bereits bei relativ milden Reaktionstemperaturen von 80 °C optisch ein Reaktionsfortschritt erkennen. Die durch ddpAl rotgefärbte Reaktionslösung färbte sich zunehmend bräunlicher und nach etwa vier Stunden scheint die Reaktion beendet, denn ein weiterer Reaktionsfortschritt war ^{1}H-NMR-spektroskopisch nicht mehr beobachtbar. Das Reaktionsspektrum ist gegenüber dem Startspektrum stark verändert. Signale für ddpAl **3** sind nicht mehr zu erkennen, während weiterhin ein Signal für $As(NMe_2)_3$ **14** auftritt, welches eventuell durch Ungenauigkeit beim Pipettieren von **14** (Überschuss) hervorgerufen wird. Nach Lagerung für drei Tage bei Raumtemperatur konnte ein blassgelber, kristalliner Feststoff aus der Reaktionslösung isoliert werden, bei dem es sich nach ^{1}H-NMR-spektroskopischer Charakterisierung um das Al-stabilisierte Diarsen $[ddp(Me_2N)Al]_2As_2$ **24** handelt. Das Nebenprodukt dieser Reaktion konnte röntgenspektroskopisch nicht charakterisiert werden, jedoch handelt es sich hierbei höchstwahrscheinlich in Analogie zu $ddpGa(NMe_2)_2$, dem charakterisierten Nebenprodukt aus der Reaktion von ddpGa **4** mit $Sb(NMe_2)_3$ **9** um $ddpAl(NMe_2)_2$.

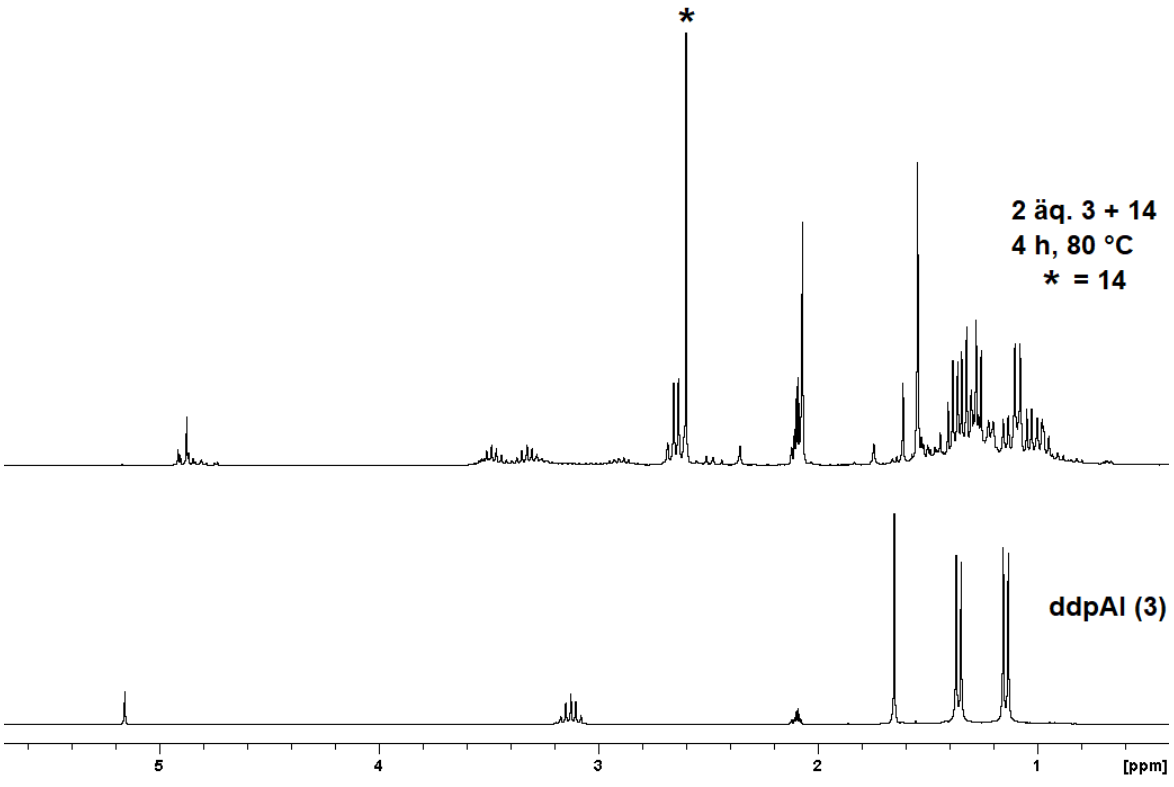


Abb. 102: Reaktion von ddpAl **3** mit $As(NMe_2)_3$ **14** in Toluol-d_8.

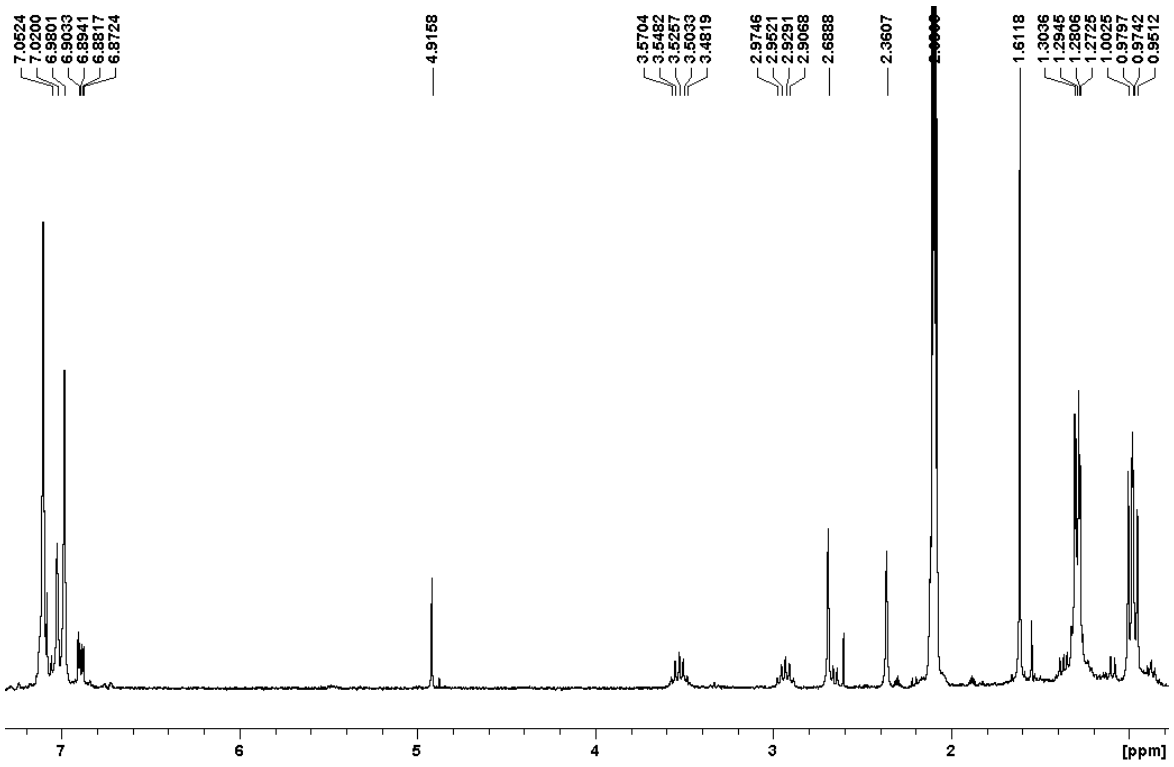


Abb. 103: ^{1}H-NMR-Spektrum von [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ **24** in Toluol-d$_8$.

Das NMR-Spektrum von [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ **24** zeigt aufgrund der schlechten Löslichkeit von **24** geringe Signalintensitäten im Vergleich zu den Lösungsmittelsignalen von Toluol-d$_8$. Es weist das typische Signalmuster für Ga-koordinierte Dipnictene auf, und zwar ein Singulett bei δ = 4.92 ppm des γ-C*H*-Protons, zwei Septetts bei δ = 3.53 und 2.93 ppm der beiden C*H*-Protonen der *iso*-Propylgruppen, zwei Singuletts bei δ = 2.69 und 2.36 ppm mit je drei Protonen für den NMe$_2$-Liganden sowie ein weiteres intensives Singulett bei δ = 1.61 ppm für die sechs C*Me*-Protonen des Ligandenrückgrats. Die magnetisch inqäquivalenten CH*Me*$_2$-Protonen der *iso*-Propylgruppen spalten in ein Multiplett bei δ = 1.28 ppm mit zwölf Protonen, sowie zwei Dubletts zu je sechs Protonen bei δ = 0.99 und 0.96 ppm auf.

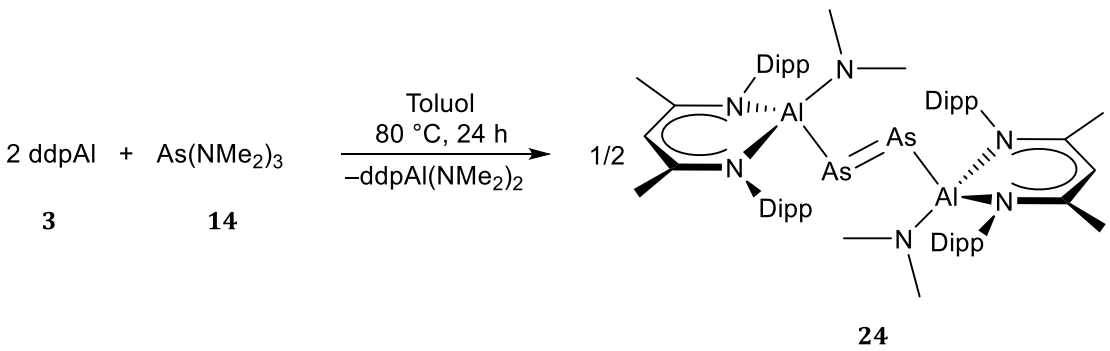


Abb. 104: Reaktion von **3** mit **14** unter Bildung von [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ **24**.

4.4.2.2 Reaktivität gegenüber $AsCl_3$

Im Folgenden wurde das Reduktionspotential von ddpGa **4** gegenüber $AsCl_3$ untersucht. Im Gegensatz zu den vergleichsweise starken As-N-Bindungen sollten die entsprechenden As-Cl-Bindungen schwächer sein, sodass hier bei wesentlich geringeren Temperaturen eine Bindungsaktivierung erfolgen sollte. Die *in situ* NMR-Verfolgung der Reaktion von ddpGa **4** mit $AsCl_3$ in einer stöchiometrischen Zusammensetzung von 2:1 in Toluol-d_8 zeigte nach 2 h bei Raumtemperatur keine Signale mehr für **4**. Die Reaktionslösung färbte sich von gelb nach rötlich-braun und das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signalsätze für zwei Reaktionsprodukte. Nach Lagerung der Reaktionslösung für 24 Stunden bei 0 °C konnten grüne Kristalle isoliert werden, welche vollständig spektroskopisch und strukturell charakterisiert wurden. Analog zu der Reaktion von ddpGa **4** mit $SbCl_3$ kommt es bei der Reaktion von **4** mit $AsCl_3$ unter Eliminierung von $ddpGaCl_2$ zur Bildung des Diarsens $[ddp(Cl)Ga]_2As_2$ **25**. Die folgende Abbildung zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von **25**.

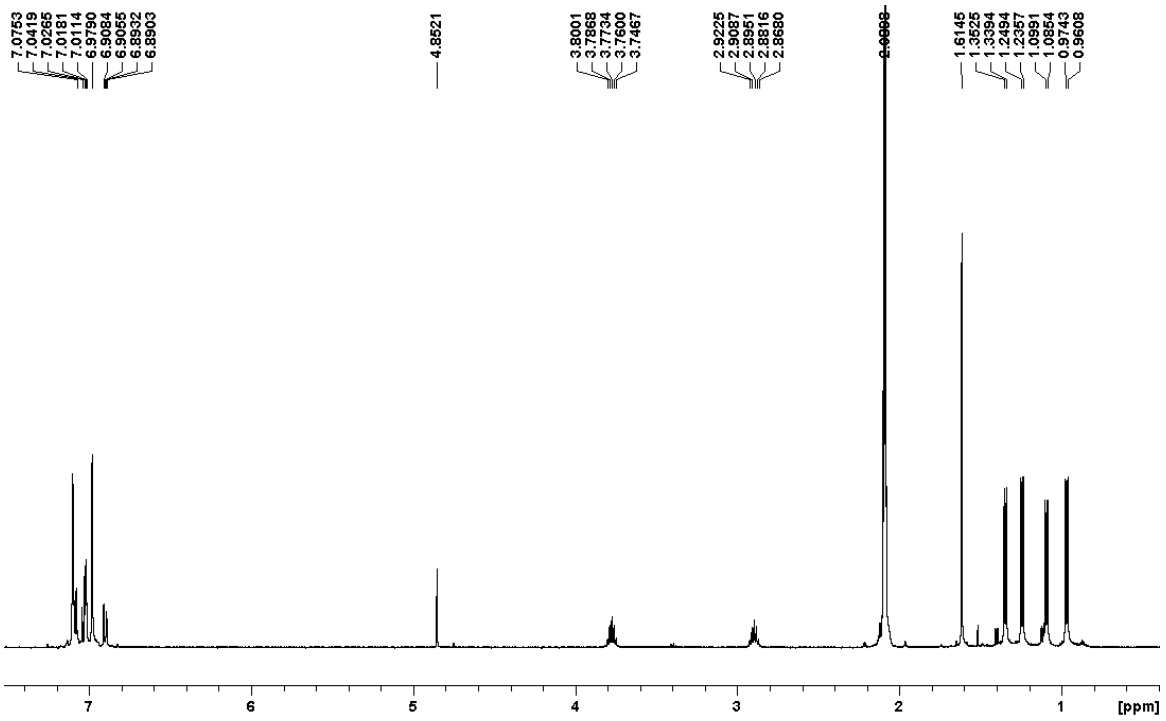
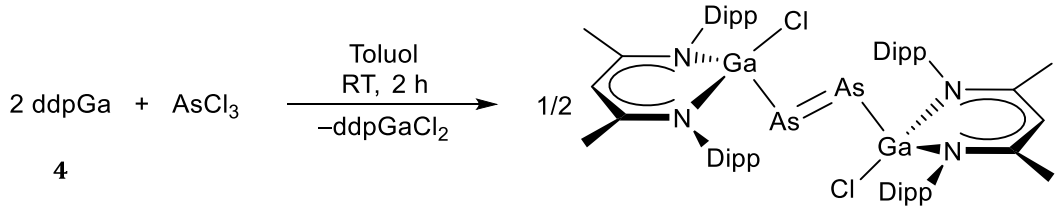


Abb. 105: ^{1}H-NMR-Spektrum von $[ddp(Cl)Gal]_2As_2$ **25** in Toluol-d_8.

Im NMR-Spektrum von **25** zeigen sich die typischen, bereits bei den zuvor analysierten Distibenen und Diarsenen beobachteten Signalaufspaltungen. Das *γ*-C*H*-Proton des ddp-Ligandenrückgrats ergibt ein Singulett bei δ = 4.89 ppm, gefolgt von den beiden Septetts bei δ = 3.77 und 2.90 ppm mit jeweils zwei C*H*-Protonen der magnetisch inäquivalenten *iso*-Propylgruppen des ddp-Liganden. Ein intensives Singulett bei δ = 1.61 ppm mit sechs C*Me*-Protonen des Ligandenrückgrats und die magnetisch

inäquivalenten CH*Me*$_2$-Protonen der *iso*-Propylgruppen spalten in vier Dubletts zu je sechs Protonen bei δ = 1.35, 1.24, 1.09 und 0.97 ppm auf.



25

Abb. 106: Reaktion von **4** mit $AsCl_3$ unter Bildung von [ddp(Cl)Ga]$_2$As$_2$ **25**.

Tabelle 7 fasst die ^{1}H-NMR-Verschiebungen der Diarsene **23** – **25** zusammen. Die Angabe der ^{1}H-NMR-Verschiebungen von **22** ist aufgrund der Unlöslichkeit von **22** in organischen Lösungsmitteln nicht möglich.

Tab. 7: ^{1}H-NMR-Verschiebungen [ppm] für **23** – **25** in Toluol-d$_8$.

	γ-C*H*	C*H*Me$_2$	CH*Me*$_2$	C*Me*	N*Me*$_2$
23	4.87, 4.72	3.77, 3.54, 3.17, 2.78	1.31, 1.21, 1.13 1.02, 0.98, 0.96	1.63, 1.60	2.94, 2.37
24	4.92	3.53, 2.92	1.28, 0.99, 0.96	1.61	2.69, 2.36
25	4.89	3.77, 2.90	1.35, 1.24, 1.09, 0.97	1.61	–

4.4.2.3 Reaktivitätsvergleich

Die Reaktionen von ddpAl **3** und ddpGa **4** mit As(NMe$_2$)$_3$ **14**, AsCl$_2$NMe$_2$ **15** und $AsCl_3$ verlaufen in allen Fällen unter Bildung von Diarsenen mit einer zentralen As=As-Doppelbindung. Es zeigt sich damit eine deutliche Analogie zu den Reaktionen von **4** mit den Antimonverbindungen Sb(NMe$_2$)$_3$ **9**, Sb(NMeEt)$_3$ **13** und $SbCl_3$, aus denen die Bildung entsprechender Distibene resultieren. Analog zu den bereits diskutierten Reaktionsbedingungen der Reaktionen von **4** mit den Antimonverbindungen zeigt sich, dass die am Arsenatom gebundenen Substituenten einen erheblichen Einfluss auf die Reaktivität gegenüber **3** und **4** haben. Während die Reaktionen von **4** mit **15** und $AsCl_3$ bereits bei Raumtemperatur ablaufen und die Bildung der Diarsene [ddp(Cl)Ga]$_2$As$_2$ **25** und [ddp(Cl)Ga]As$_2$[Ga(NMe$_2$)ddp] **23** innerhalb von zwei bis 24 Stunden abgeschlossen ist, benötigt die Reaktion von **4** mit **14** eine Reaktionstemperatur von 160 °C bei einer langen Reaktionszeit von fünf Tagen zur Bildung von

[ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$As$_2$ **22**. Die analoge Reaktion von **3** mit **14** führt dagegen bereits bei relativ milden Reaktionstemperaturen von 80 °C zur Bildung von [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ **24** innerhalb von 24 Stunden. Es zeigt sich in diesen Reaktionsstudien nicht nur deutlich das höhere Reduktionspotential von ddpAl **3** im Vergleich zu ddpGa **4**, sondern ebenfalls eine vergleichsweise schwache As-Cl-Bindung gegenüber einer As-N-Bindung.

4.4.2.4 Vergleichende Strukturdiskussion

Von [ddp(Cl)Ga]As_2[Ga(NMe_2)ddp] **23**, [ddp(Me_2N)Al]$_2As_2$ **24** und [ddp(Cl)Ga]$_2As_2$ **25** konnten jeweils geeignete Kristalle für die Charakterisierung mittels Röntgenbeugung isoliert werden. Die Kristallstrukturen der Diarsene **23** - **25** sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

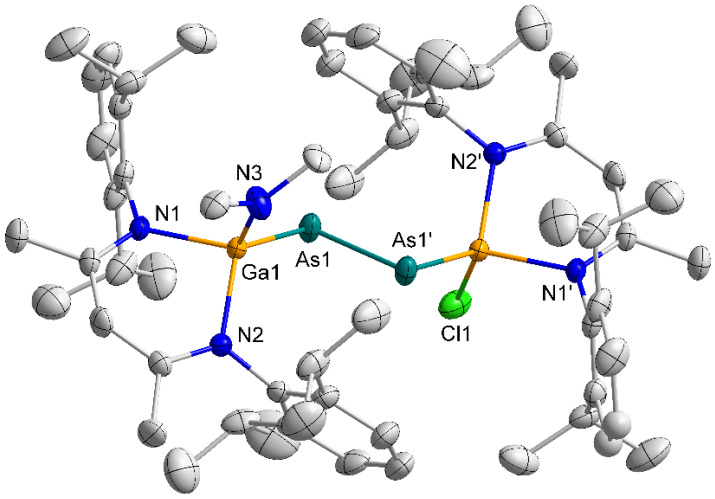


Abb. 107: Molekülstruktur von [ddp(Cl)Ga]As_2[Ga(NMe_2)ddp] **23** im Festkörper. Die Thermalellipsoide besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Cl- und NMe_2-Substituenten sind über Inversionssymmetrie (‘ -x+1,-y+1,-z) fehlgeordnet, die Abbildung zeigt jeweils nur eine Position.

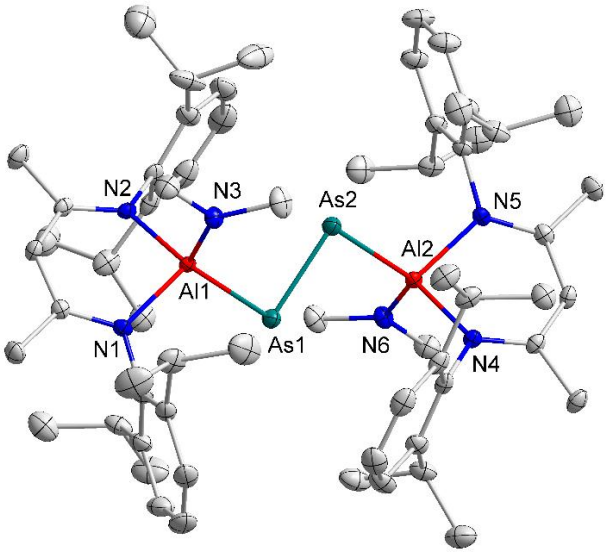


Abb. 108: Molekülstruktur von [ddp(Me_2N)Al]$_2As_2$ **24** im Festkörper. Die Thermal-ellipsoide besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

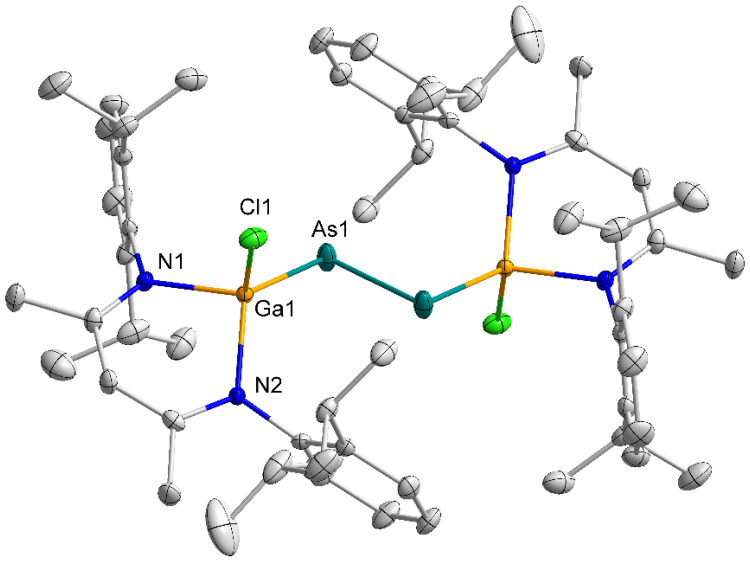


Abb. 109: Molekülstruktur von [ddp(Cl)Ga]$_2$As$_2$ **25** im Festkörper. Die Thermalellipsoide besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Der unbeschriftete Teil im zentralen Strukturmotiv wird durch Inversion (–x,-y+2,–z) erzeugt.

23 und **24** kristallisieren jeweils in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$, **25** liegt hingegen in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$ vor. Alle drei Verbindungen weisen eine planare M-As=As-M Einheit (M = Al, Ga) als zentrales Strukturmotiv auf mit einer As=As-Doppelbindung. Innerhalb dieser zentralen Diarseneinheiten ist bei **23** und **25** ein Inversionszentrum lokalisiert, im Falle von **23** sind der Cl- und NMe$_2$-Substituent über dieses Inversionszentrum fehlgeordnet. Die zentralen Diarseneinheiten sind jeweils von zwei ddpMX-Einheiten (M = Ga, X = Cl/NMe$_2$ **23**, Cl **25**; M = Al, X = NMe$_2$ **24**) in einer *trans*-ständigen Molekülkonformation koordiniert. Analog zu den Distibenen **17** – **19** nehmen die beiden Galliumatome in **23** und **25** sowie das Aluminiumatom in **24** eine verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie an. Die Galliumatome in **23** und **25** sowie das Aluminiumatom in **24** liegen jeweils leicht außerhalb der Ringebene des ddp-Liganden (**23** = 0.611 Å, **24** = 0.626 und 0.634 Å, **25** = 0.633 Å) und die innerhalb der C_3N_2-Ringebenen liegenden N-M-N-Bindungswinkel betragen für **23** 95.28(12)° und für **25** 96.98(9)° (M = Ga), sowie 94.91(9)° und 94.51(8)° für **24** (M = Al). Diese sind damit deutlich gegenüber den entsprechenden Winkeln in ddpAl **3** (89.86(8)°)[10] und ddpGa **4** (87.53(5)°)[11] aufgeweitet. Entsprechende Beobachtungen wurden bereits für **17** – **21** gemacht und sind auf die Vierfachkoordination von M zurückzuführen. Die Bindungslängen der As=As-Bindungen sind für **23** (2.2554(8) Å) und **25** (2.2556(6) Å) nahezu identisch, für **24** (2.2707(4) Å) ist diese etwas länger. Sie sind deutlich kürzer

als entsprechende As-As Bindungslängen (2.4170 – 2.5920 Å) in Diarsanen des Typs $R_2As\text{-}AsR_2$[4], was den Doppelbindungscharakter der As=As-Bindungen in **23** – **25** zeigt. Die As=As-Bindungslängen liegen in guter Übereinstimmung mit theoretisch berechneten Werten für HAs=AsH (2.268 Å,[75] 2.287 Å,[143] 2.227 Å[82]), und stimmen ebenfalls gut mit der Summe der Doppelbindungskovalenzradien überein (As=As = 2.28 Å (As = 1.14 Å)).[126]

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **23**, **24** und **25**.

	23[a]	**24**[b]	**25**[a]
As1-As1‘	2.2554(8)	2.2707(4)	2.2556(6)
M1-As1	2.4217(6)	2.4554(7)	2.3957(5)
M2-As2	–	2.4501(7)	–
M1-Cl1	2.190(9)	–	2.2247(8)
M1-N1	1.974(3)	1.918(2)	1.936(2)
M1-N2	1.978(3)	1.9277(19)	1.944(2)
M1-N3	1.84(2)	1.802(2)	–
M2-N4	–	1.9214(19)	–
M2-N5	–	1.926(2)	–
M2-N6	–	1.806(2)	–
M1-As1-As1‘	95.23(3)	95.640(19)	92.69(2)
M2-As2-As1	–	95.694(19)	–
N1-M1-N2	95.28(12)	94.91(9)	96.98(9)
N4-M2-N5	–	94.51(8)	–
[a] M = Ga, [b] M = Al			

Weiterhin zeigt sich eine gute Vergleichbarkeit mit den bisher fünf literaturbekannten, neutralen Diarsenen des Typs RAs=AsR, die As=As-Bindungslängen zwischen 2.224(2) – 2.285(3) Å aufweisen.[81,85–88] Die Ga-As-Bindungslängen in **23** (2.4217(6) Å) und **25** (2.3957(5) Å) liegen in einer ähnlichen Größenordnung und sind ein wenig kürzer als die Summe ihrer Kovalenzradien (2.45 Å, Ga = 1.24 Å, As = 1.21 Å),[37] zeigen aber dennoch eine gute Vergleichbarkeit mit bereits bekannten Ga-As-Bindungen von Arsinogallanen wie $[(Me_3Si)_2As]_3Ga$ (2.4171(23) – 2.4250(2) Å)[144] oder $PhAs[Ga(Trip)_2]_2$ (2.401(1) – 2.418(1) Å).[145]

[4] 12 Diarsane des Typs $R_2As\text{-}AsR_2$ (R = Nichtmetall, As nicht in cyclische Systeme eingegliedert) mit As-As-Einfachbindungslängen sind über *ConQuest* Version 1.19 in der *Cambridge Structural Database* Version 5.38 zu finden, in denen die As-As-Einfachbindungslängen in einem Bereich von 2.4170 – 2.5920 Å liegen.

Auch die von *Schulz et al.*[146] dargestellten basenstabilisierten Arsinogallane [(dmap)Me_2Ga-As($SiMe_3$)] (2.455(1) Å) und [(dmap)Me_2Ga-As($SiMe_3$)-Ni$(CO)_3$] (2.464(1) Å) zeigen vergleichbare Ga-As-Bindungslängen. Die Al-As-Bindungslängen in **24** (2.4501(7) – 2.4554(7) Å) liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die Summe ihrer Kovalenzradien (2.47 Å, Al = 1.26 Å, As = 1.21 Å),[37] und lassen sich gut mit den basenstabilisierten Arsinoalanen von *Schulz et al.* [(dmap)R_2Al-As($SiMe_3$)] (R = Me, 2.472(2) Å; R = Et, 2.472(2) Å),[127] [(dmap)Me_2Al-As($SiMe_3$)-Ni$(CO)_3$] (2.479(1) Å)[147] als auch mit Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)Al-$AsPh_2$ (2.485(2) Å)[148] vergleichen.

Der As=As-Ga-Bindungswinkel ist in **23** (95.23(3)°) etwas größer als in **25** (92.69(2)°), die entsprechenden Winkel in **24** (95.640(19)° und 95.694(19)°) sind nahezu identisch. Die experimentell ermittelten Bindungswinkel liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie der Bindungswinkel für das theoretisch berechnete H-As=As-H (92.07°),[143] weiterhin zeigt sich eine gute Vergleichbarkeit mit den Bindungswinkeln der literaturbekannten Diarsene (93.6(3)° – 106.4(2)°).[81,85–88] Diese Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit den experimentell ermittelten Ergebnissen der entsprechenden Bindungswinkel in den Distibenen **17** – **19** (89.476(6)° - 95.839(16)°) und zeigen damit ebenso deutlich wie die Antimon-Verbindungen die geringe Hybridisierungstendenz des Arsens, was in der Abweichung von dem idealen 120°-Bindungswinkel eines sp^2-hybridisierten Systems für klassische Doppelbindungen resultiert.

In der nachstehenden Tabelle 9 werden die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel der zentralen Strukturmotive der Distibene **17** – **19** sowie Diarsene **23** – **25** zur besseren Übersicht nochmals zusammengefasst.

Tab. 9: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Dipnictene **17 – 19** und **23 – 25**.

	17[a]	**18**[a]	**19**[a]	**23**[b]	**24**[c]	**25**[b]
E=E	2.6477(3)	2.6433(6)	2.6461(2)	2.2554(8)	2.2707(4)	2.2556(6)
M-E	2.6200(4)	2.6169(5)	2.58178(19)	2.4217(6)	2.4554(7) 2.4501(7)	2.3957(5)
M-N_L	1.9826(13) 1.9894(13)	2.005(3) 1.991(3)	1.9564(10) 1.9439(11)	1.978(3) 1.974(3)	1.9277(19) 1.918(2) 1.9214(19) 1.926(2)	1.944(2) 1.936(2)
M-NR	1.8558(13)	1.864(3)	–	1.84(2)	1.806(2) 1.802(2)	–
M-Cl	–	–	2.2319(4)	2.190(9)	–	2.2247(8)
M-E=E	94.710(8)	95.839(16)	89.476(6)	95.23(3)	95.640(19) 95.694(19)	92.69(2)
N_L-M-N_L	93.16(5)	93.27(12)	96.40(5)	95.28(12)	94.91(9) 94.51(8)	96.98(9)

[a] E = Sb, M = Ga. [b] E = As, M = Ga. [c] E = As, M = Al.
N_L = N des ddp-Liganden. R = Me_2 **17**, **23**, **24**; R = MeEt **18**

4.4.2.5 Quantenchemische Studien

Analog zu den theoretischen Rechnungen an den Distibenen **17** – **19** und den beiden Tetrastibabicyclo[1.1.0]butan-Analoga **20** und **21** wurden quantenchemische Rechnungen an den Diarsenen [ddp(Cl)Ga]As_2[Ga(NMe_2)ddp] **23** und [ddp(Me_2N)Al]$_2As_2$ **24** mittels BP86-D3/def2-SVP (s. Anhang) durchgeführt.[136,137,138] Die berechneten Bindungslängen der M_2As_2-Molekülfragmente (M = Al **24**, Ga **23**) liegen in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Bindungslängen (Δr = 0.03 – 0.05 Å). Untersuchungen der Bindungsverhältnisse in den M_2As_2-Fragmenten in **23** und **24** mittels NBO[141], ELF[140] und AIM[139] zeigen jeweils kovalente Bindungen, die NBO-Analyse ermittelt jeweils zwei Zweizentren-Zweielektronen Bindungen $\sigma_{As\text{-}As}$ und $\pi_{As\text{-}As}$ mit Besetzungsnummern zwischen 1.89 und 1.96 $|e|$, die Arsenatome besitzen zudem freie Elektronenpaare, die mit 1.92 – 1.94 $|e|$ besetzt sind. Die $\sigma_{M\text{-}As}$-Bindungen zeigen Besetzungszahlen zwischen 1.96 und 1.97 $|e|$, welche in Richtung der Arsenatome polarisiert sind. Die Polarisationskoeffizienten dieser Bindungen betragen 34.4 – 37.8 % ($|c_{Ga}|^2$, **23**) und

27.2 – 27.7 % ($|c_{Al}|^2$, **24**), der Beitrag der Elektronendichte des Gallium- sowie des Aluminiumatoms im disynaptischen Subbassin (das jeweilige disynaptische V(M,As)-Valenzbassin ist hier mit dem atomaren Bassin von M überlagert) liegt bei $\bar{N}[V(\text{Ga,As})\,|\,\text{Ga}] = 1.0 - 1.2$ |e| **23**, bei $\bar{N}[V(\text{Al,As})\,|\,\text{Al}] = 0.3$ |e|.[142] Die Elektronenverteilung nach der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF ergibt für **23** und **24** jeweils zwei disynaptische V(As,As)-Valenzbassins mit $\bar{N}[V(\text{As,As})] = 1.1 - 1.3$ |e|. Die monosynaptischen V(As)-Valenzbassins in **23** und **24** sind mit einer Elektronendichte zwischen 2.8 und 2.9 |e| populiert, die disynatptischen V(M,As)-Valenzbassins zeigen eine Besetzung von 2.4 |e| (M = Ga, **23**) und 2.3 – 2.4 |e| (M = Al, **24**). Die folgenden Abbildungen zeigen die Verteilung der Elektronenlokalisierungsfunktion der M_2As_2-Fragmente in **23** (oben) und **24** (unten). Die disynaptischen V(M,As)- und V(As,As)-Valenzbassins sind mit weißen bzw. schwarzen Pfeilen markiert, die monosynaptischen V(As)-Valenzbassins hingegen mit gelben Pfeilen.

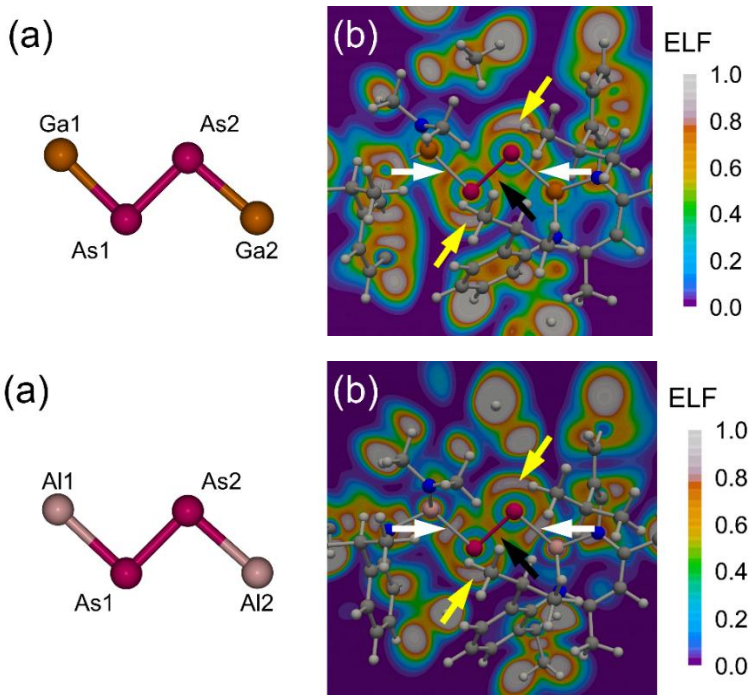


Abb. 110: ELF-Verteilung für **23** (oben) und **24** (unten).

Die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen zeigen zusammenfassend kovalent gebundene Spezies mit As=As-Doppelbindungen und polarisierte M-As-Einfachbindungen (M = Al, Ga).

4.4.3 Reaktivität gegenüber Phosphorverbindungen

Reaktionen von Amiden und Halogeniden des Antimons und Arsens mit ddpAl **3** und insbesondere ddpGa **4** zeigen deutlich die Tendenz zur Bildung von Element-Element-Doppelbindungen in Form von Dipnictenen. Abschließend wurde das Reaktivitätsverhalten von ddpGa **4** gegenüber $P(NMe_2)_3$, PBr_3 und PCl_3 im Hinblick auf analoge Reaktivitätsmuster und Reaktionsprodukte untersucht. Die Reaktionen wurden wieder zunächst im NMR-Maßstab in J.-Young-NMR-Röhrchen durchgeführt, um den Reaktionsverlauf via *in situ* ^{1}H-NMR-Spektroskopie verfolgen zu können.

4.4.3.1 Reaktivität gegenüber $P(NMe_2)_3$

Eine NMR-Untersuchung zur Reaktion von ddpGa **4** mit $P(NMe_2)_3$ in dem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in Toluol-d_8 zeigte bei Raumtemperatur keine Reaktion. Daraufhin wurde die Reaktionslösung auf 125 °C erhitzt. Auch nach 24 Stunden wurde keine Reaktion zwischen **4** und $P(NMe_2)_3$ beobachtet. Dieses Ergebnis kam nicht gänzlich unerwartet, denn in den Reaktionsbedingungen der Reaktionen von **4** mit $Sb(NMe_2)_3$ **9** und $As(NMe_2)_3$ **14** zeigte sich bereits deutlich der Trend von ansteigenden Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten (80 °C, 24 h, **4** + **9**; 165 °C, 5 d, **4** + **14**) in Richtung von Antimon zu Arsen. Hier zeigt sich deutlich die Zunahme der Bindungsstärke von E-N in $E(NMe_2)_3$ (E = Sb, As, P) in Richtung von Antimon zu Phosphor. Weitere Untersuchungen mit höheren Reaktionstemperaturen zwischen **4** und $P(NMe_2)_2$ erfolgten nicht. Stattdessen wurde das Hauptaugenmerk auf die Verwendung reaktiverer Phosphorspezies gelegt. Da die Substitution der Amidreste durch Halogenid-substituenten im Falle der Antimon- und Arsen-Verbindungen zu deutlich reduzierten Reaktionstemperaturen führte, wurde PX_3 (X = Cl, Br) in den Reaktionen eingesetzt werden.

4.4.3.2 Reaktivität gegenüber PCl_3 und PBr_3

Eine NMR-Reaktion von ddpGa **4** mit frisch destilliertem PCl_3 in der stöchiometrischen Zusammensetzung 2:1 in Toluol-d_8 führte direkt bei Raumtemperatur zu einer Reaktion und nach 24 Stunden konnte ^{1}H-NMR-spektroskopisch keine Veränderung mehr beobachtet werden. Die gelbe Reaktionslösung wurde im Laufe der Reaktionszeit zunehmend hellgelber. Die folgende Abbildung zeigt das finale ^{1}H-NMR-Spektrum der

Reaktion von ddpGa **4** mit PCl_3.

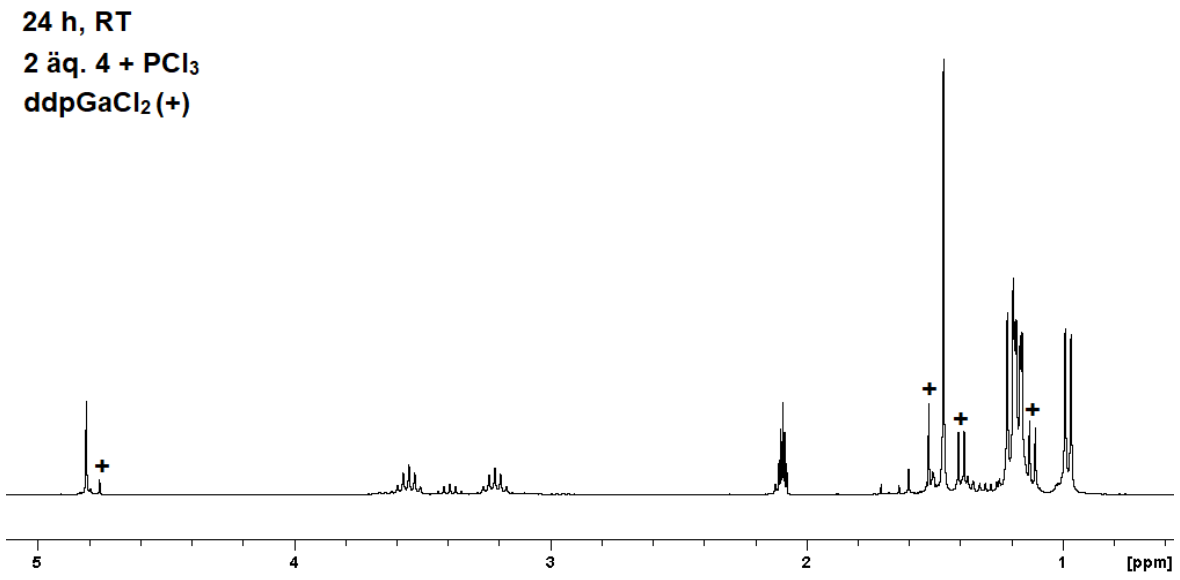


Abb. 111: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktion von ddpGa **4** mit PCl_3 in Toluol-d_8.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt die Bildung von zwei Reaktionsprodukten, was sich an den Signalen der γ-C*H*-Protonen des ddp-Ligandenrückgrats im Bereich um δ = 4.8 ppm zeigt. Dabei fallen die Signale geringerer Intensität auf, welche dem Nebenprodukt $ddpGaCl_2$ zugeordnet werden können und ebenfalls bei den Reaktionen von **4** mit $AsCl_3$ und $SbCl_3$ zu beobachten waren. Neben den Signalen für $ddpGaCl_2$ zeigt sich ein weiterer Signalsatz, welcher das typische Aufspaltungsmuster einer koordinierenden ddpGa-Einheit zeigt. Bei δ = 4.81 ppm ist das γ-C*H*-Proton des Liganden zu finden, es folgen zwei Septetts bei δ = 3.55 und 3.22 ppm mit jeweils zwei Protonen für die magnetisch inäquivalenten C*H*Me$_2$-Protonen der *iso*-Propylgruppen. Das Singulett bei δ = 1.46 ppm zeigt mit sechs Protonen die beiden Methylgruppen des Ligandenrückgrats, gefolgt von einen Dublett (δ = 1.21 ppm), einem Multiplett (δ = 1.18 ppm) und einem weiteren Dublett (δ = 0.98 ppm), welche insgesamt die 24 inäquivalenten CH*Me*$_2$-Protonen ergeben. Das ^{31}P-NMR-Spektrum der Reaktion (Gesamtaufnahme im Bereich von +700 bis –800 ppm) zeigt eine starke Verschiebung des Phosphorsignals (PCl_3 δ = 219.96 ppm) zu δ = 0.52 ppm für das Reaktionsprodukt. Es zeigt sich nur ein scharfes Phosphorsignal, die Reaktion bildet selektiv ein phosphorhaltiges Reaktionsprodukt.

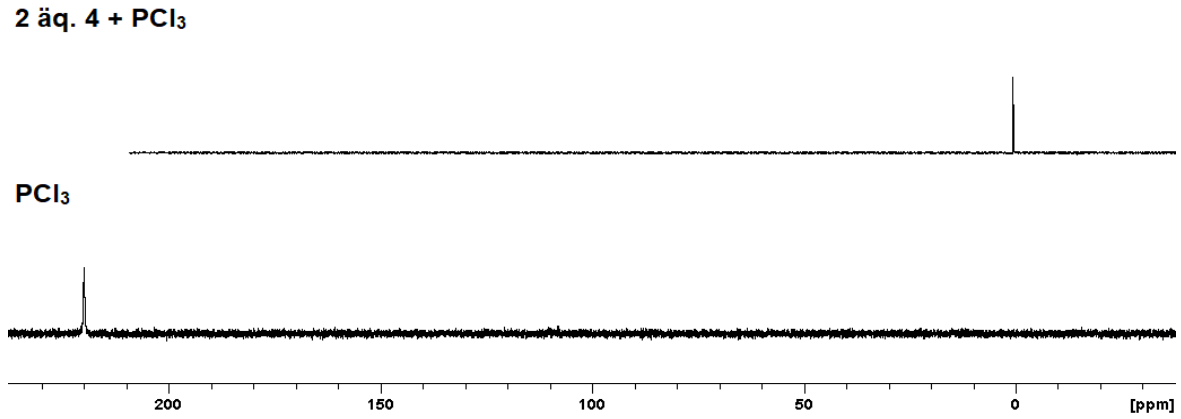


Abb. 112: ^{31}P-NMR-Spektren der Reaktion von ddpGa **4** mit PCl_3 in Toluol-d_8.

Die Analogie der Reaktion von ddpGa **4** mit PCl_3 zu den entsprechenden Reaktionen von **4** mit $SbCl_3$ und $AsCl_3$ wirft die Frage auf, ob es sich hierbei um ein Gallium-substituiertes Diphosphen $[ddp(Cl)Ga]_2P_2$ handeln könnte. Die ^{31}P-Resonanzen einiger literaturbekannter Diphosphene, darunter auch metallsubstituierte Diphosphene, reichen von δ = 440 bis 735 ppm[149] und zeigen damit keine Vergleichbarkeit mit dem Signal bei δ = 0.52 ppm des Reaktionsprodukts. Die Bildung eines zu $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19** und $[ddp(Cl)Ga]_2As_2$ **25** analogen Diphosphens $[ddp(Cl)Ga]_2P_2$ schließt sich damit aus. Das Reaktionsprodukt konnte im Rahmen dieser Arbeit nur als blass gelb/grüner Feststoff isoliert und spektroskopisch untersucht werden. Geeignete Kristalle für einer röntgendiffraktometrische Untersuchung wurden nicht erhalten.

Die Reaktion wurde daher mit PBr_3 wiederholt. Eine NMR-Reaktion von zwei Äq. ddpGa **4** mit PBr_3 in Toluol-d_8 zeigt ein analoges Reaktionsverhalten und nach 24 Stunden konnte keine Veränderung mehr im ^{1}H-NMR-Spektrum festgestellt werden. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich im Reaktionszeitraum von gelb zu dunkelorange und das ^{1}H-NMR-Reaktionsspektrum zeigt wieder die Bildung zweier Reaktionsprodukte. Dabei lässt sich ein Signalsatz dem $ddpGaBr_2$ zuordnen, der andere Signalsatz zeigt mit einer vergleichbaren Aufspaltung zu der Reaktion von **4** mit PCl_3 ein analoges Reaktionsprodukt an.

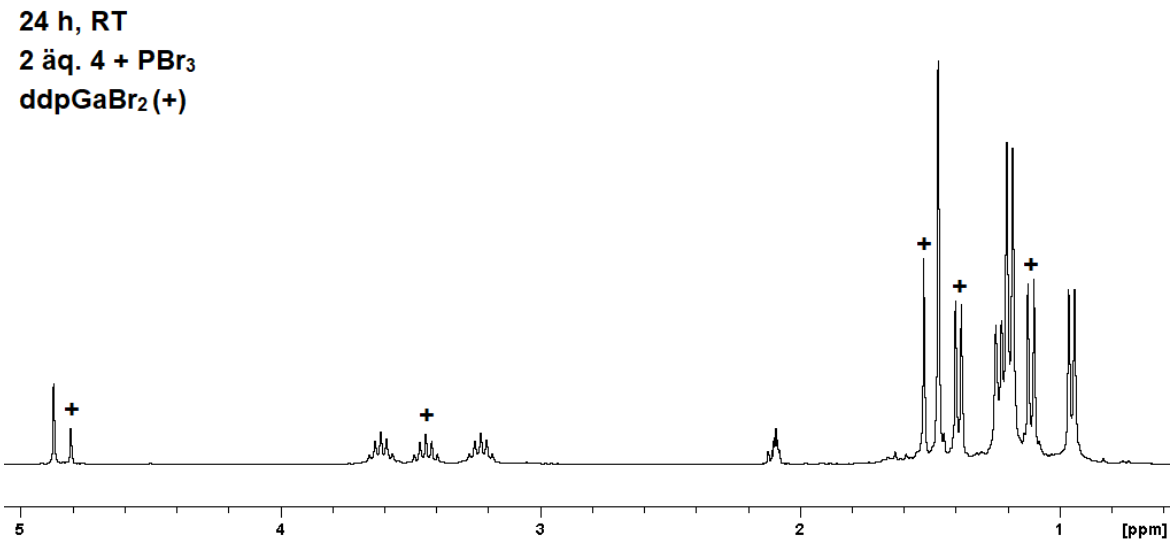


Abb. 113: ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktion von ddpGa **4** mit PBr_3 in Toluol-d_8.

Nach Lagerung der Reaktionslösung für drei Tage bei −30 °C wurden blass gelbe Kristalle isoliert und sowohl spektroskopisch als auch röntgenographisch charakterisiert. Es handelt sich hierbei um ein Ga-substituiertes Phosphan $[ddp(Br)Ga]_2PBr$, welches durch Insertion von zwei Äquivalente ddpGa **4** in zwei PBr-Bindungen von PBr_3 resultiert. Die gute Vergleichbarkeit der ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren sowie der IR-Spektren (s. Anhang) der Reaktionsprodukte der Reaktionen von **4** mit PCl_3 und PBr_3 bestätigt $[ddp(Cl)Ga]_2PCl$ **26** als analoges Phosphan zu $[ddp(Br)Ga]_2PBr$ **27**.

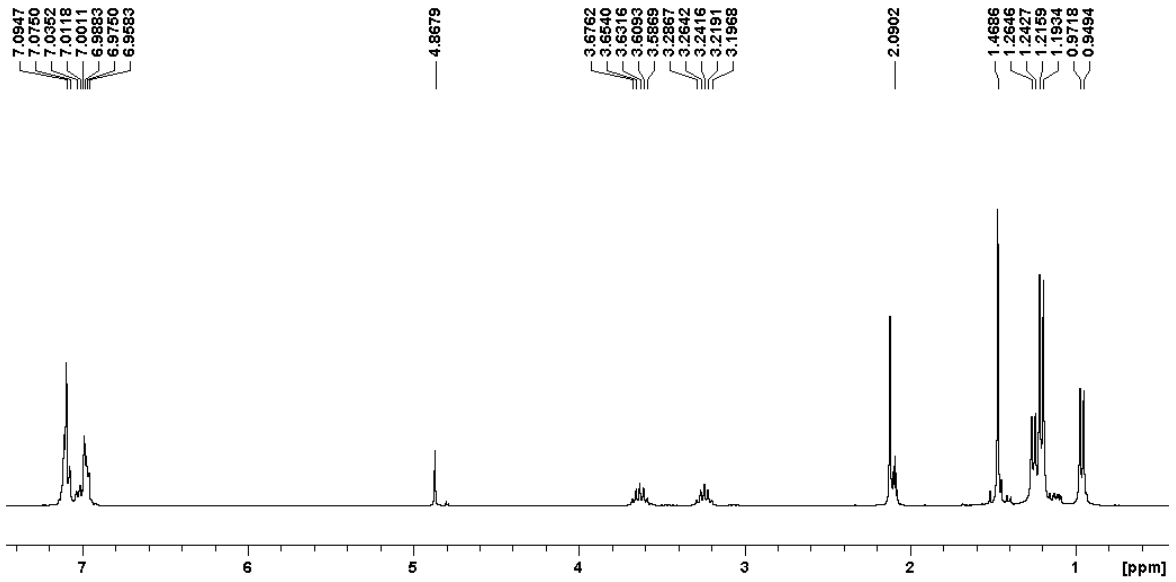


Abb. 114: ^{1}H-NMR-Spektrum von $[ddp(Br)Ga]_2PBr$ **27** in Toluol-d_8.

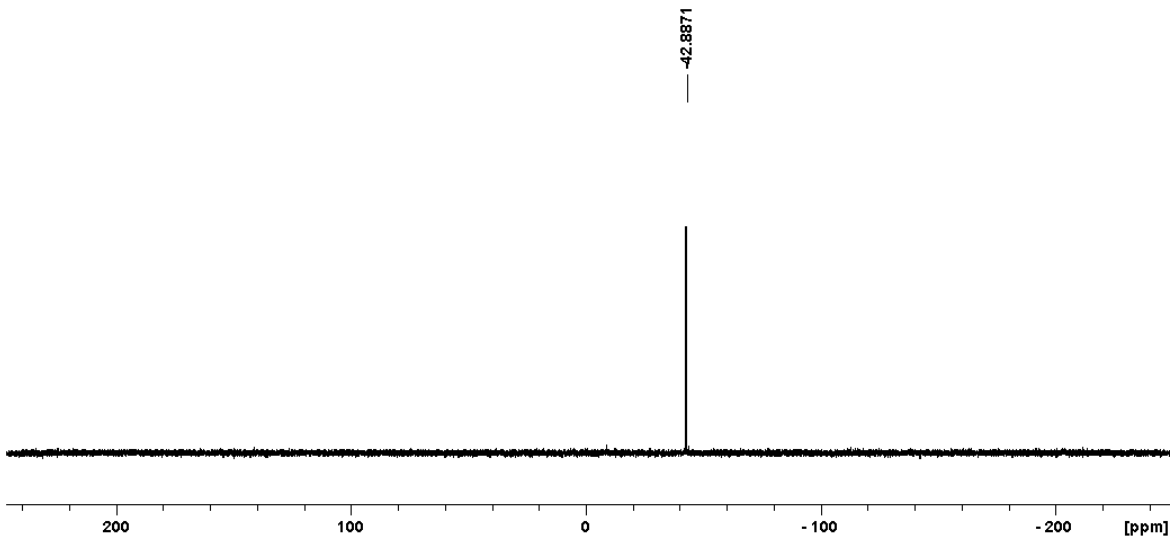


Abb. 115: ^{31}P-NMR-Spektrum von [ddp(Br)Ga]$_2$PBr **27** in Toluol-d$_8$.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **27** folgt dem typischen Aufspaltungsmuster der bereits diskutierten NMR-Spektren dieser Arbeit. Es kommt es im Bereich von δ = 6.96 – 7.10 ppm zu Überlagerungen der aromatischen Protonen mit den Signalen des Referenzsignals Toluol-d$_8$. Das γ-C*H*-Proton des Ligandenrückgrats ergibt ein Singulett bei δ = 4.87 ppm, gefolgt von zwei Septetts bei δ = 3.63 und 3.24 ppm mit jeweils zwei Protonen für die inäquivalenten C*H*(CH$_3$)$_2$-Protonen der *iso*-Propylgruppen. Es folgen ein Singulett bei δ = 1.47 ppm mit den sechs Protonen der Methylgruppen des Ligandenrückgrats, drei Dubletts bei δ = 1.25, 1.20 und 1.19 ppm zeigen die 24 Protonen der inäquivalenten *iso*-Propylgruppen des ddp-Liganden. Das ^{31}P-Signal liegt bei –42.9 ppm und ist im Vergleich zu dem ^{31}P-Signal von PBr$_3$ (227.2 ppm) ähnlich stark verschoben, wie es schon in der Reaktion von **4** mit PCl$_3$ beobachtet werden konnte.

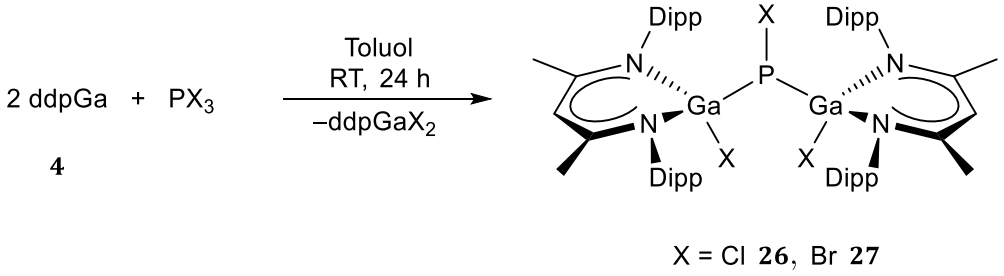


Abb. 116: Reaktion von **4** mit PX$_3$ unter Bildung von [ddp(X)Ga]$_2$PX **26** und **27**.

Die doppelte Bindungsinsertion von ddpGa **4** in PX$_3$ (X = Cl, Br) unter Bildung der beiden Phosphane [ddp(Cl)Ga]$_2$PCl **26** und [ddp(Br)Ga]$_2$PBr **27** liefert ein klares Bild von den Reaktionsmechanismen der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen. Analoge Reaktionen mit den höheren Elementhalogeniden AsCl$_3$ und SbCl$_3$ sowie mit den

entsprechenden Amiden zeigten mit der Bildung von Distibenen und Diarsenen einen allgemeinen Trend zur Bildung von Dipnictenen des Typs Al/Ga-E=E-Ga/Al (E = Sb, As). Die Reaktionen verlaufen vermutlich ebenfalls unter doppelter Insertion von ddpAl **3** und ddpGa **4** in die E-X-Bindungen (E = Sb, As; X = NMe_2, NMeEt, Cl). Allerdings stellen die gebildeten Produkte des Typs $[ddp(X)M]_2EX$ (M = Al, Ga) relativ instabile, kurzlebige Reaktionsintermediate dar, während sie im Falle der entsprechenden Reaktionen mit PCl_3 und PBr_3 stabil sind. Um eine eventuelle Umwandlung von **26** in das entsprechende Diphosphen zu untersuchen wurde $[ddp(Cl)Ga]_2PCl$ **26** für fünf Tage auf 125 °C in Toluol-d_8 erhitzt.

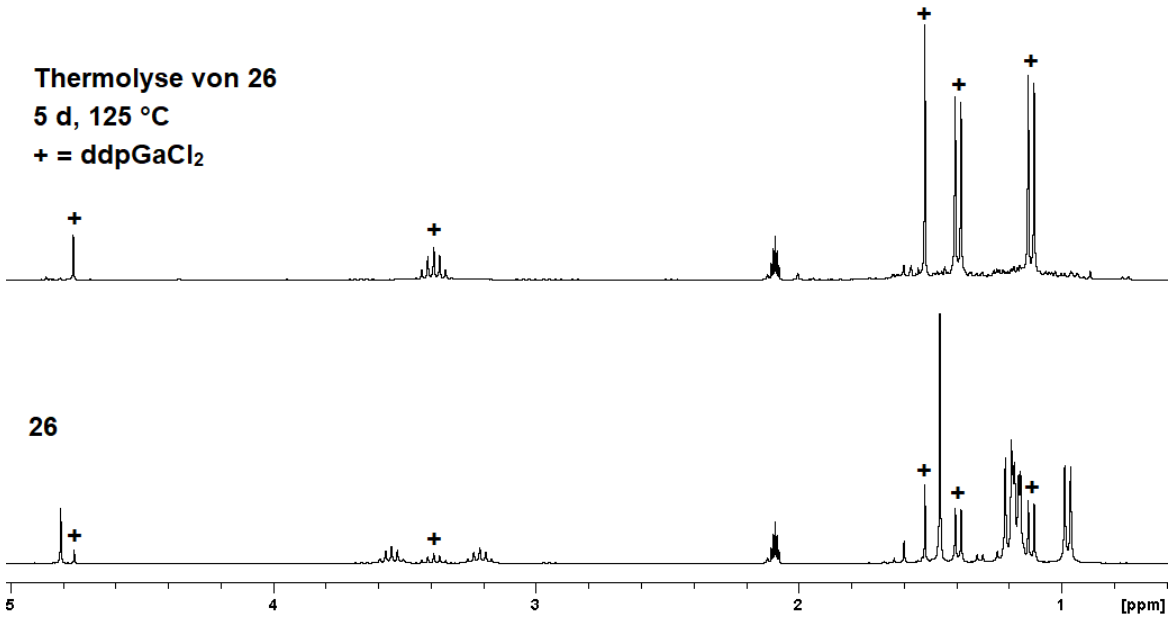


Abb. 117: ^{1}H-NMR-Spektren der Thermolyse von **26**.

Es zeigt sich eine deutliche Zunahme der Signalintensität von $ddpGaCl_2$. Die Signale von **26** hingegen verschwinden völlig, jedoch ist im alipahtischen Bereich von δ = 0.80 bis 1.60 ppm ein starkes Untergrundrauschen zu erkennen, was möglicherweise auf neue Produktspezies schließen lässt. Eine thermolytisch induzierte Eliminierung von $ddpGaX_2$ (X = NMe_2, Cl) konnte bereits bei dem Erhitzen der Distibene $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17** und $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19** beobachtet werden, und führte selektiv zu der Bildung der beiden Tetrastibabicyclo[1.1.0]butan-Analoga $[(ddp(Me_2N)Ga)_2(\mu,\eta^{1:1}\text{-}Sb_4)]$ **20** und $[(ddp(Cl)Ga)_2(\mu,\eta^{1:1}\text{-}Sb_4)]$ **21**.

Das ^{31}P-NMR-Spektrum (Aufnahmen im Bereich von +600 bis –800 ppm) der Thermolyse von **26** zeigt jedoch im Gegensatz zu den Thermolysen von **17** und **19** keine selektive Bildung eines definierten, neuen Phosphorreaktionsprodukts, sondern eine Vielzahl an neuen ^{31}P-Signalen.

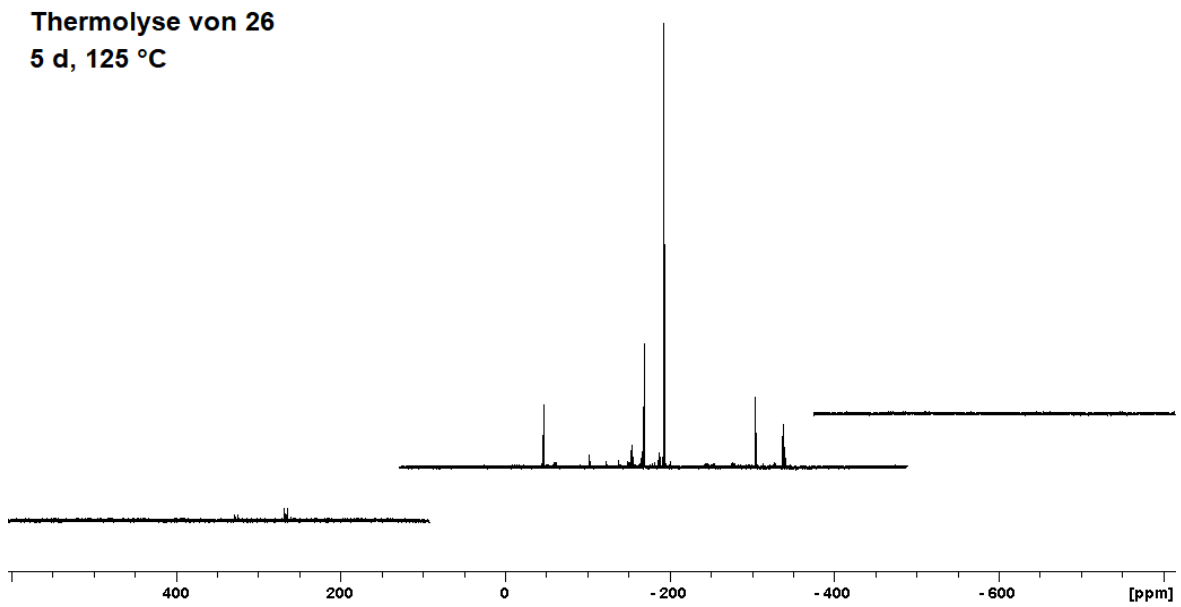


Abb. 118: ^{31}P-NMR-Spektren der Thermolyse von [ddp(Cl)Ga]$_2$PCl **26**.

Eine Zuordnung aller Signale gelang nicht, jedoch zeigt sich, dass es im Signalbereich zwischen δ = 440 und 735 ppm[149] für typische literaturbekannte Diphosphene zu keinen Resonanzen kommt.

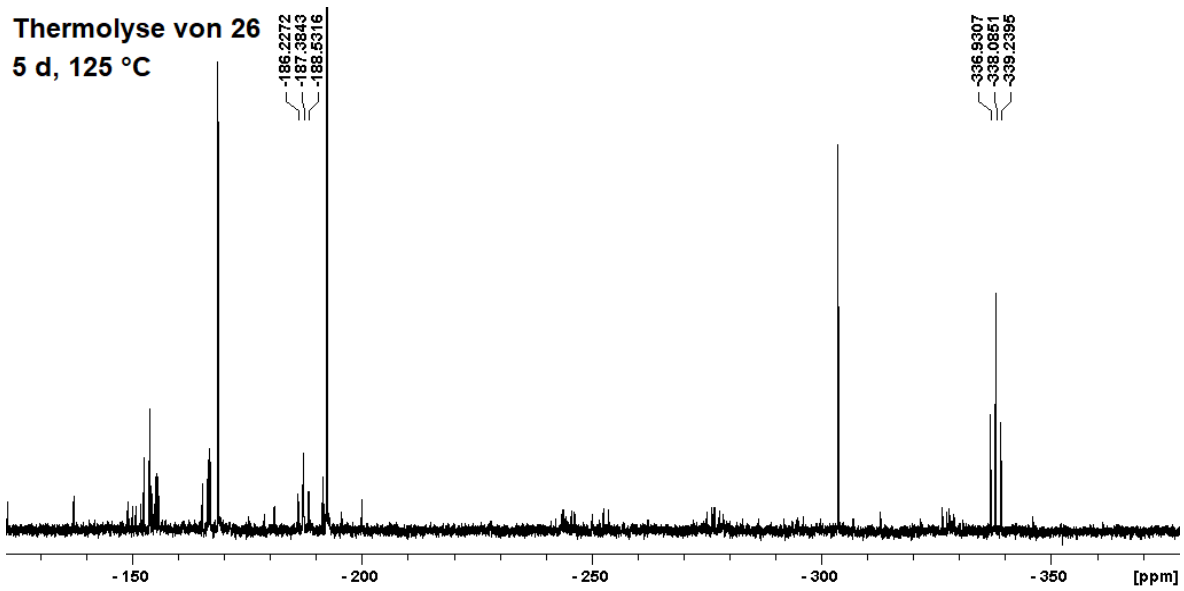


Abb. 119: Ausschnitt des ^{31}P-Thermolysespektrums zwischen δ = –130 und –320 ppm.

Es zeigen sich bei δ = –187.4 und –338.1 ppm zwei neue Tripletts ($^1J_{PP}$ = 140 Hz) mit relativen Intensität von 1:1. Vergleichbare Verschiebungen wurden für Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Analoga des Typs R_2P_4 berichtet.[120,121,122e] Scheinbar führt die Thermolyse von **26** analog zu den Thermolysen von **17** und **19** zur Bildung eines Bicyclo[1.1.0]butan-Analogons, jedoch verläuft diese im Gegensatz zu den Thermolysen von **17** und **19** nur unselektiv, wie das ^{31}-P-NMR-Spektrum der

Thermolyse von **26** zeigt. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund interessant, dass entsprechende Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Analoga in der Regel nur durch P_4-Aktivierung dargestellt werden können.[121,122] Hier bietet sich eventuell die Möglichkeit, Verbindungen solchen Typs gezielt aufzubauen.

4.4.3.4 Strukturdiskussion

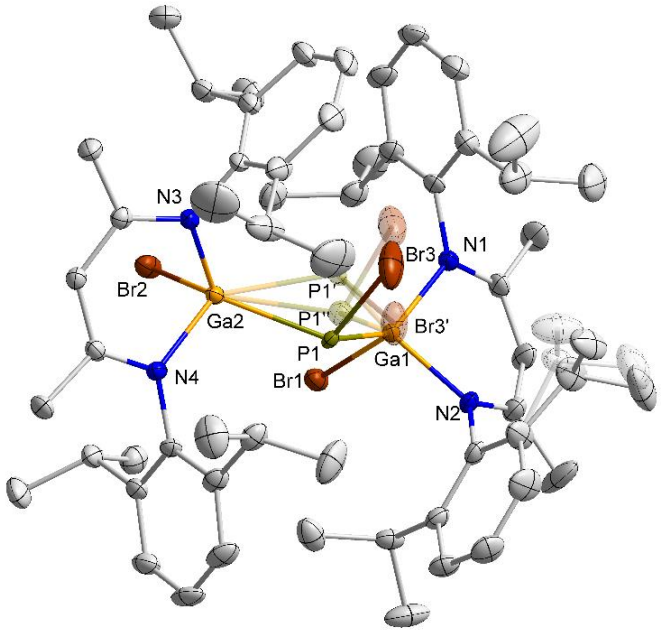


Abb. 120: Molekülstruktur von [ddp(Br)Ga]$_2$PBr **27** im Festkörper. Die Thermalellipsoide besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome, sowie zwei, jeweils Fehlgeordnete mitkristallisierte Toluolmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die zentrale PBr-Einheit ist über drei Positionen fehlgeordnet, die zweite und dritte Komponente der Fehlordnung ist transparent dargestellt.

[ddp(Br)Ga]$_2$PBr **27** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils zwei fehlgeordneten Toluolmolekülen. Das zentrale Strukturfragment von **27** ist eine PBr-Brücke zwischen den beiden Galliumatomen, welche über drei Positionen fehlgeordnet ist. Wie bei den bereits diskutierten Strukturen nehmen die Galliumatome in **27** eine jeweils verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie ein, und stehen mit 0.751 Å und 0.768 Å jeweils leicht aus der Ebene des C_3N_2-Rings heraus. Die beiden C_3N_2Ga-Ringe von **27** sind mit 35.03° gegeneinander verdreht, die N-Ga-N-Bindungswinkel betragen 95.99(10)° und 95.93(10)° und sind damit gegenüber des entsprechenden Bindungswinkels in ddpGa **4** (87.53(5)°) aufgeweitet.[11]

Tab. 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **27**.

	[ddp(Br)Ga]$_2$PBr **27**
Ga1-P1	2.346(2)
Ga1-P1‘	2.2786(19)
Ga1-P1“	2.388(5)
Ga2-P1	2.295(2)
Ga2-P1‘	2.3373(18)
Ga2-P1“	2.355(5)
P1-Br3	2.201(3)
P1‘-Br3‘	2.235(2)
P1“-Br3“	1.969(6)
Ga1-P1-Ga2	118.94(8)
Ga1-P1‘-Ga2	120.01(8)
Ga1-P“-Ga2	114.9(2)
N1-Ga1-N2	95.99(10)
N3-Ga2-N4	95.93(10)

Aufgrund der Fehlordnung ist die Diskussion der zentralen PBr-Einheit nur eingeschränkt möglich. Die Differenz der Ga-P-Ga-Bindungswinkel beträgt 5.1°, der mittlere Ga-P-Ga-Bindungswinkel in **27** liegt bei 117.95°. Die Ga-P-Bindungslängen weisen eine Differenz von 0.11 Å auf und betragen im Mittel 2.33 Å. Die Bindungslängendifferenz der PBr-Bindungen beträgt 0.26 Å, die mittlere Bindungslänge der PBr-Bindung liegt bei 2.135 Å. Die Summe der Kovalenzradien für eine Ga-P-Bindung beträgt 2.35 Å[37] und entspricht der mittleren Ga-P-Bindungslänge in **27**, die mittlere PBr-Bindungslänge weicht hingegen etwas von der Summe der Kovalenzradien (2.25 Å)[37] ab. Dennoch zeigt die mittlere Ga-P-Bindungslänge (2.33 Å) in **27** eine gute Vergleichbarkeit mit den entsprechenden Bindungslängen des Bis(phosphido)gallans [2,4,6-^{t}Bu-C$_6$H$_2$(H)P]$_2$Ga^{t}Bu (2.323(5) Å und 2.326(4) Å),[150] ist aber etwas länger als in cyclischen (GaP)$_x$-Systemen wie bspw. dem Diphosphadigalletan [2,4,6-^{t}Bu-C$_6$H$_2$P-Ga^{t}Bu]$_2$ (2.274(4) Å)[150] oder dem Ga$_3$P$_3$-Ringsystem [(2,4,6-Ph$_3$C$_6$H$_2$)Ga-P(*cyclo*-C$_6$H$_{11}$)]$_3$, in dem eine mittlere Ga-P-Bindungslänge von 2.31 Å gefunden wurde.[151] Der Vergleich der mittleren PBr-Bindungslänge (2.135 Å) und des mittleren Ga-P-Ga-Bindungswinkels (117.95 °) von **27** mit den entsprechenden Bindungslängen und -winkeln der beiden symmetrisch substituierten, acyclischen Diorganophosphanbromide Cp*$_2$PBr (2.269(2) Å, 111.8(3)°)[152] und [2,4-CF$_3$-C$_6$H$_3$]$_2$PBr (2.2340(5) Å, 100.51(8)°)[153] zeigt eine verkürzte mittlere PBr-Bindungslänge sowie einen vergrößerten Ga-P-Ga-Bindungswinkel.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit waren Reaktivitätsstudien subvalenter Magnesiumorganyle gegenüber verschiedenen Antimonalkylen sowie vergleichende Reaktionen subvalenter Aluminium- und Galliumorganyle gegenüber des Antimon-, Arsen- und Phosphorsamiden und -halogeniden.

In situ ^{1}H-NMR-Reaktionsstudien der Reaktionen von [ddpMg]$_2$ **1** mit $SbMe_3$ **5**, $SbEt_3$ **6**, Sb^nBu_3 **7** und Sb^iBu_3 **8** sowie entsprechende Reaktionen von [ttpMg]$_2$ **2** mit **5** und **6** zeigten bei Reaktionstemperaturen von 120 °C jeweils die Aktivierung der Antimon-Kohlenstoff-Bindungen, wobei die Reaktionszeiten mit Zunahme des sterischen Einflusses der am Antimonatom gebundenen Alkylreste anstiegen. In allen Reaktionen zeigte sich ein vergleichbarer Reaktionsverlauf, der jeweils zu zwei verschiedenen Reaktionsprodukten führte. In allen Reaktionen wurden die homoleptischen Magnesiumkomplexe ddp_2Mg (**1** + **5** – **8**) bzw. ttp_2Mg (**2** + **5**, **6**), welche bereits literaturbekannt sind, gebildet und eindeutig identifiziert.[35,112] Im Falle der Reaktion zwischen **2** und **5** konnte zudem die alkylverbrückte Magnesiumverbindung [ttpMg(μ-Me)]$_2$ **16** isoliert und strukturell charakterisiert werden.

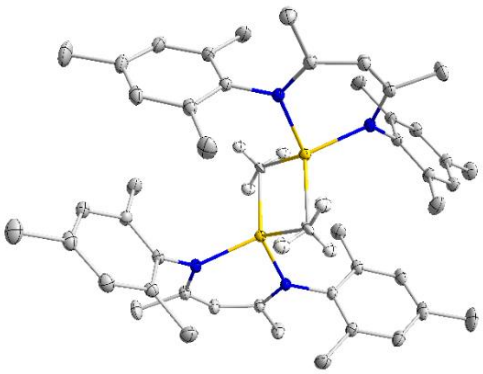


Abb. 121: Festkörperstruktur von [ttpMg(μ-Me)]$_2$ **16**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Analogie der Reaktionsverläufe und der resultierenden ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktionen von **1** mit **5** – **8** sowie **2** mit **5** und **6** legt die Bildung entsprechender alkylverbrückter Magnesiumspezies des Typs [LMg(μ-R)]$_2$ (L = ddp, ttp; R = Me, Et, ^{n}Bu, ^{i}Bu) nahe, konnten aber im Rahmen dieser Arbeit nicht strukturell bewiesen werden. Mit [ddpMg(μ-Me)]$_2$ und [ddpMg(μ-^{n}Bu)]$_2$ sind zwei Produkte bereits literaturbekannt.[113–115] Diese wurden in den ^{1}H-NMR-Reaktionsspektren zwischen **1** und **5** sowie zwischen **1** und **7** neben ddp_2Mg als weitere Reaktionsprodukte eindeutig nachgewiesen. Das Auftreten antimonhaltiger Reaktionsprodukte mit direkten Mg-Sb-

Bindungen konnte im Gegensatz zu den bereits von *Schulz et al.*[96] publizierten Sb_8-Clustern aus Reaktionen zwischen **1** und **2** mit Sb_2Me_4 und Sb_2Et_4 nicht beobachtet werden. Stattdessen wurde die Bildung metallischer Niederschläge beobachtet, die EDX-Analysen zufolge aus Magnesium und Antimon bestehen.

Reaktionen der subvalenten Gruppe 13-Diyle ddpAl **3** und ddpGa **4** mit Antimon-, Arsen- und Phosphoramiden und -halogeniden zeigten klare Trends bezüglich der Reaktivität sowie der Reaktionsverläufe. Während Reaktionen von **4** mit $SbCl_3$ und $AsCl_3$ bereits bei Raumtemperatur unter Eliminierung von $ddpGaCl_2$ zur Bildung der Dipnictene $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19** und $[ddp(Cl)Ga]_2As_2$ **25** führte, zeigte sich bei analogen Reaktionen mit PCl_3 und PBr_3 keine Bildung entsprechender Diphosphene. Die Reaktionen endeten jeweils mit der Bildung der doppelten Insertionsprodukte $[ddp(Cl)Ga]_2PCl$ **26** und $[ddp(Br)Ga]_2PBr$ **27**. Diese sind offenkundig deutlich stabiler als die im Verlaufe der analogen Reaktionen mit $AsCl_3$ und $SbCl_3$ gebildeten Doppelinsertionsprodukte, die als Reaktionsintermediate postuliert werden.

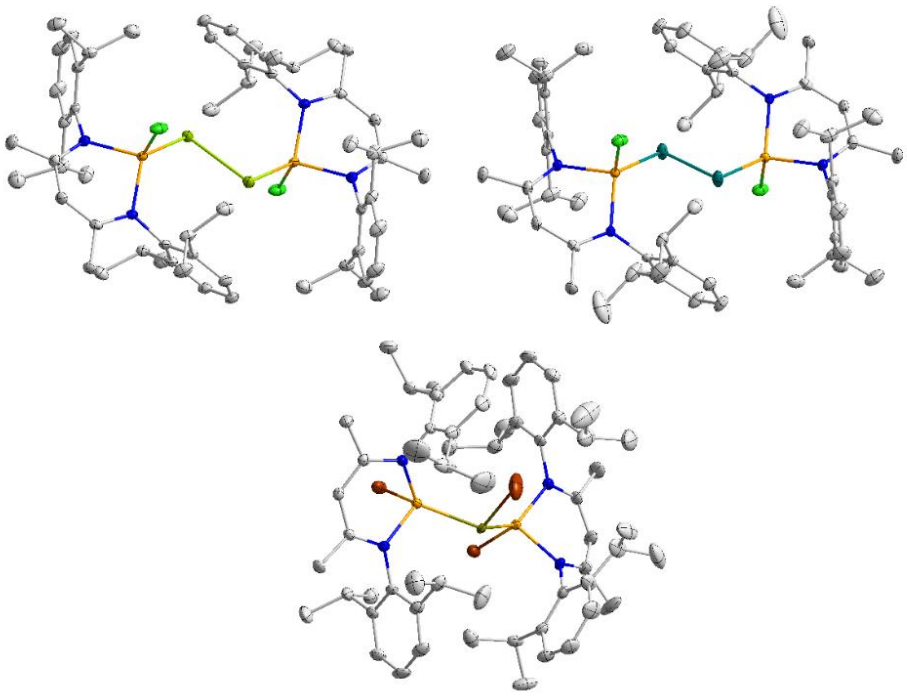


Abb. 122: Festkörperstrukturen von $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19** (links), $[ddp(Cl)Ga]_2As_2$ **25** (rechts) und $[ddp(Br)Ga]_2PBr$ **27** (unten). Wasserstoffatome und Fehlordnungen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Entsprechende Reaktionen von ddpGa **4** Antimon-, Arsen- und Phosphoramiden benötigten deutlich harschere Reaktionsbedingungen. Während die Reaktion von **4** mit $Sb(NMe_2)_3$ **9**, die unter Eliminierung von $ddpGa(NMe_2)_2$ und anschließender Bildung des Distibens $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17** verläuft bei einer Reaktionstemperatur 80 °C

innerhalb von 24 Stunden abgeschlossen ist,[117] benötigte es für die entsprechende Reaktion mit dem sterisch anspruchsvolleren Amid $Sb(NMeEt)_3$ **13** eine Reaktionszeit von fünf Tagen bei 60 °C unter solvensfreien Bedingungen, um das analoge Distiben $[ddp(EtMeN)Ga]_2Sb_2$ **18** darzustellen. Hier zeigte sich deutlich eine Korrelation der Reduktionsstärke von **4** mit dem sterischen Anspruch des Reaktionspartners, Reaktionen von **4** mit $Sb(NEt_2)_3$ **10**, $Sb(N^iPr_2)_3$ **11** und $Sb(NTMS_2)_3$ **12** konnten dagegen selbst bei langen Reaktionszeiten und hohen Reaktionstemperaturen nicht beobachtet werden.

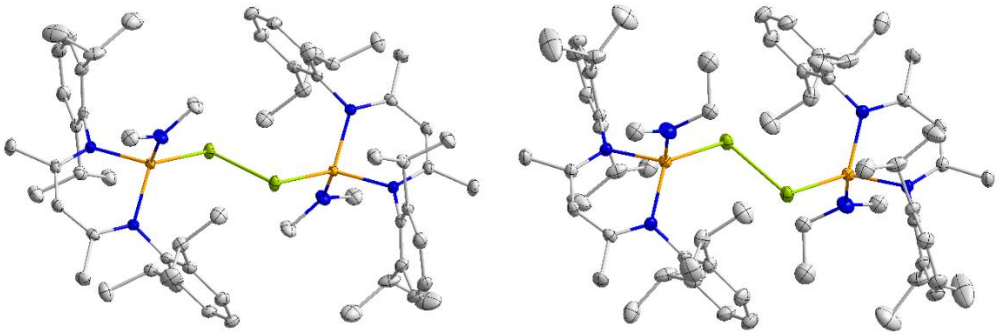


Abb. 123: Festkörperstrukturen von $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17** (links) und $[ddp(EtMeN)Ga]_2Sb_2$ **18** (rechts). Wasserstoffatome und Fehlordnungen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Reaktivitätsstudien von ddpGa **4** mit den leichteren Elementamiden $As(NMe_2)_3$ **14** und $P(NMe_2)_3$ zeigten im Vergleich zu der Reaktion von **4** mit $Sb(NMe_2)_3$ **9** einen Anstieg der E-N-Bindungsstärke (E = Sb, As, P) in Richtung von Antimon zu Phosphor. Während **4** die Sb-N-Bindung in **9** bereits bei 80 °C innerhalb von 24 Stunden unter Eliminierung von $ddpGa(NMe_2)_2$ und der Bildung des Distibens $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17** aktiviert, benötigt die entsprechende Reaktion mit **14** Temperaturen von 160 °C bei einer Reaktionszeit von fünf Tagen, bis die Bildung des analogen Diarsens $[ddp(Me_2N)Ga]_2As_2$ **22** abgeschlossen ist. Eine Aktivierung der P-N-Bindung von $P(NMe_2)_3$ durch **4** konnte dagegen nicht mehr beobachtet werden. Die Reaktion von ddpAl **3** mit $As(NMe_2)_3$ **14** hingegen führte bereits bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C nach 24 Stunden zur Bildung des Aluminium-koordinierten Diarsen $[ddp(Me_2N)Al]_2As_2$ **24**. Dieser Befund belegt das stärkere Reduktionspotential von ddpAl **3** im Vergleich zu ddpGa **4**. Der Versuch, dass Diarsen $[ddp(Me_2N)Ga]_2As_2$ **22** durch Reaktion von **4** mit $AsCl_2NMe_2$ **15** unter Eliminierung von $ddpGaCl_2$ darzustellen, gelang nicht. Stattdessen wurde das unsymmetrisch-substituierte Diarsen $[ddp(Me_2N)Ga]As_2[Ga(Cl)ddp]$ **23** unter Eliminierung von $ddpGaCl_2$ und $ddpGa(Cl)NMe_2$ erhalten.

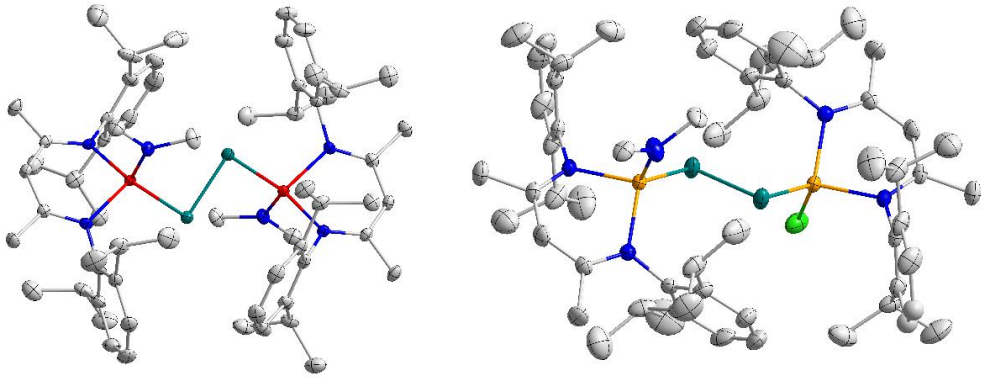


Abb. 124: Festkörperstrukturen von [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ **24** (links) und [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] **23** (rechts). Wasserstoffatome und Fehlordnungen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Thermolyse der Distibene [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17** und [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** führte unter Eliminierung von ddpGa **4** und ddpGa(NMe$_2$)$_2$ bzw. ddpGaCl$_2$ selektiv zur Darstellung der ersten beiden Sb-Analoga von Bicyclo[1.1.0]butan [ddp(Me$_2$N)Ga$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** und [ddp(Cl)Ga$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21**. Diese Verbindungen sind präzedenzlos in der Antimonchemie.

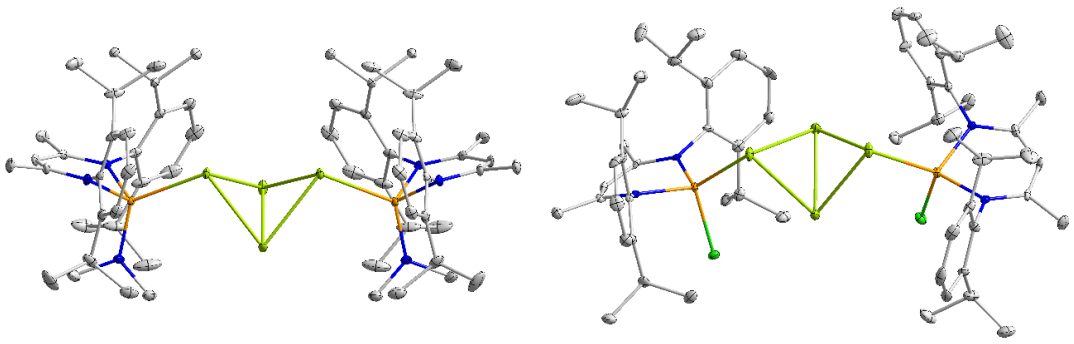


Abb. 125: Festkörperstrukturen von [ddp(Me$_2$N)Ga$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20** (links) und [ddp(Cl)Ga$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21** (rechts). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen zusammenfassend in beeindruckender Weise einen generellen Trend zur Bildung von Dipnictenen durch Reaktionen von ddpAl und ddpGa mit Halogeniden- und Amiden der schwereren Elementhomologen des Phosphors, und belegen das herausragende synthetische Potential von subvalenten Hauptgruppen-metallorganylen. Die Darstellung der Dipnictene durch Insertions-Reduktions-reaktionen von ddpAl und ddpGa zeigt einen klaren Vorteil gegenüber der klassischen Darstellungsweise von Diarsenen und Distibenen. Es bedarf im Vorfeld keiner gezielten Synthese sterisch anspruchsvoller Arsen- und Antimonprecursoren, in welchen die Reste nach anschließender Reduktion eine mögliche As=As- oder Sb=Sb-Doppelbindung stabilisieren sollen. ddpAl und ddpGa wirken gleichzeitig als Reduktionsmittel sowie als koordinierende, sterisch anspruchsvolle Liganden, welche

eine hinreichende kinetische Stabilisierung der in dieser Arbeit dargestellten Dipnictene erlauben. Dibismutene bestätigen diesen Trend durch Bildung von Element-Element-Doppelbindungen innerhalb der Reihe, welche bereits ausgehend von Reaktionen zwischen ddpGa und $Bi(NEt_2)_3$ und den Bismutalkoxiden $Bi(OR_3)_3$ ($R = OSO_2CF_3$, OC_6F_5) dargestellt werden konnten.[93,101] Entsprechende Reaktionen mit Phosphorhalogeniden verliefen unter Bildung von Gallium-disubstituierten Phosphanen des Typs $[ddp(X)Ga]_2PX_2$ (X = Cl, Br), in welchen ddpGa in zwei PX-Bindungen von PX_3 (X = Cl, Br) insertiert.

In Zukunft wäre es interessant, das weitere Reaktionspotential der in dieser Arbeit dargestellten Dipnictene zu untersuchen. Thermolysereaktionen von **17** und **19** zeigten bereits durch Bildung der Bicyclo[1.1.0]butan-Analoga **20** und **21** das Potential zum molekularen Aufbau neuartiger und größerer antimonhaltiger Verbindungen. Weiterhin wären cyclovoltammetrische Untersuchungen interessant, um das Redox-Potential der Dipnictene bzw. der Tetrastiba[1.1.0]butan-Analoga vertiefend zu studieren. Generell zeigt sich, dass subvalente Hauptgruppenelementorganyle fantastische Eigenschaften besitzen, und es durch Element-Heteroatom Bindungsaktivierung möglich ist, interessante neue Moleküle darzustellen. Daher sollten auch in Zukunft weiterhin vertiefende Studien der Bindungsaktivierung, auch mit veränderten Reaktionsstöchiometrien, durchgeführt werden.

5. Summary and Outlook

This work is focused on reactivity studies of low valent magnesium compounds towards various antimony alkyls as well as low valent aluminum and gallium compounds toward antimony-, arsenic- and phosphorus halides and -amides.

In situ ^{1}H-NMR-spectroscopic studies on the reactions of [ddpMg]$_2$ **1** with $SbMe_3$ **5**, $SbEt_3$ **6**, Sb^nBu_3 **7**, and Sb^iBu_3 **8** and reactions of [ttpMg]$_2$ **2** with **5** and **6** showed, that the antimony-carbon bonds are activated at reaction temperatures of 120 °C. The necessary reaction times increased with increasing steric demand of the alkyl groups attached to the antimony atom. All reactions showed a comparable reaction pathway with two different reaction products, including the homoleptic magnesium complexes ddp_2Mg (**1** + **5** – **8**) and ttp_2Mg (**2** + **5**, **6**), which are already known in the literature.[35,112] In the case of the reaction between **2** and **5**, it was possible to isolate and structurally characterize the Me-bridged magnesium compound [ttpMg(μ-Me)]$_2$ **16**. According to the analogy of all reactions between **1** with **5** – **8** and **2** with **5** and **6**, we propose the formation of alkyl-bridged magnesium species of the type [LMg(μ-R)]$_2$ (L = ddp, ttp; R = Me, Et, ^{n}Bu , ^{i}Bu) in addition to the formation of ddp_2Mg and ttp_2Mg. [ddpMg(μ-Me)]$_2$ and [ddpMg(μ-^{n}Bu)]$_2$ are already known in the literature[113–115] and were identified by ^{1}H-NMR-Spectroscopy as another reaction product in the reactions between **1** and **5** as well as **1** and **7**. Antimony-containing reaction products with direct Mg-Sb bonds were neither observed nor characterized, in contrast to published Sb_8-clusters from by *Schulz et al.*[96] from reactions between **1** and **2** with Sb_2Me_4 and Sb_2Et_4.

Reactions of the low valent group 13 diyls ddpAl **3** and ddpGa **4** with antimony-, arsenic- and phosphorus halides and -amides showed clear trends in reactivity and reaction pathways. While reactions of **4** with $SbCl_3$ and $AsCl_3$ occured at room temperature with elimination of $ddpGaCl_2$ and subsequent formation of the dipnictenes [ddp(Cl)Ga]$_2Sb_2$ **19** and [ddp(Cl)Ga]$_2As_2$ **25**, analogous reactions of **4** with PCl_3 and PBr_3 did not result in formation of corresponding diphosphenes. Both reactions occurred with twofold insertion of ddpGa into the P-X bond (X = Cl, Br) and formation of [ddp(Cl)Ga]$_2$PCl **26** and [ddp(Br)Ga]$_2$PBr **27**.

In contrast, reactions of ddpGa **4** with antimony-, arsenic- and phosphorus amides required significantly harsher reaction conditions compared to the corresponding halides. While **4** reacts with $Sb(NMe_2)_3$ **9** at 80 °C within 24 hours with elimination of $ddpGa(NMe_2)_2$ and subsequent formation of the distibene [ddp(Me_2N)Ga]$_2Sb_2$ **17**,[117]

the reaction of **4** with the sterically more demanding amide $Sb(NMeEt)_3$ **13** required a reaction time of five days at 60 °C under solvent-free conditions for the formation of the analogous distibene $[ddp(EtMeN)Ga]_2Sb_2$ **18**. A strong correlation of the reduction strength of **4** with the steric demand of the reaction partner is seen and as a consequence, reactions of **4** with sterically more demanding stibanes $Sb(NEt_2)_3$ **10**, $Sb(N^iPr_2)_3$ **11**, and $Sb(NTMS_2)_3$ **12** were not observed, even after long reaction times and high reaction temperatures.

Reactivity studies of ddpGa **4** with $As(NMe_2)_3$ **14** and $P(NMe_2)_3$ showed an increase in E-N binding strength compared to the reaction of **4** with $Sb(NMe_2)_3$ **9** (E = Sb, As, P) in the direction of antimony to phosphorus. Whiles **4** was found to activate the Sb-N bond in **9** already at 80 °C within 24 hours with elimination of $ddpGa(NMe_2)_2$ and subsequent formation of $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17**, the analogues reaction of **4** with **14** required reaction temperatures of 160 °C and a reaction time of five days to form the analogous diarsene $[ddp(Me_2N)Ga]_2As_2$ **22**, whereas the P-N-bond of $P(NMe_2)_3$ by **4** could not be activated at all. On the other hand, a reaction of ddpAl **3** with $As(NMe_2)_3$ **14** led to an aluminum-coordinated diarsene $[ddp(Me_2N)Al]_2As_2$ **24** after 24 hours at a reaction temperature of 80 °C, clearly demonstrate the stronger reduction potential of ddpAl **3** compared to ddpGa **4**. Any attempts to prepare the diarsene $[ddp(Me_2N)Ga]_2As_2$ **22** by reaction of **4** with $AsCl_2NMe_2$ **15** with elimination of $ddpGaCl_2$ failed, resulting in unsymmetrical substituted diarsene $[ddp(Me_2N)Ga]As_2[Ga(Cl)ddp]$ **23** with elimination of $ddpGaCl_2$ and $ddpGa(Cl)NMe_2$.

Thermolysis of the distibenes $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$ **17** and $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$ **19** occurred with elimination of ddpGa **4**, $ddpGa(NMe_2)_2$ and $ddpGaCl_2$ respectively, and formation of the first two Sb analogues of bicyclo[1.1.0]butane $[ddp(Me_2N)Ga_2(\mu,\eta^{1:1}\text{-}Sb_4)]$ **20** and $[ddp(Cl)Ga_2(\mu,\eta^{1:1}\text{-}Sb_4)]$ **21**.

In summary, the results of this work show in an impressive manner a general trend towards the formation of dipnictenes by reactions of ddpAl and ddpGa with halides- and amides of the heavier element homologues of phosphorus and thus the outstanding synthetic potential of low valent main-group organometallics. The synthesis of dipnictenes by insertion-reduction-reactions of ddpAl and ddpGa shows an clear advantage over the classical synthesis of diarsenes and distibenes. It requires no systematic synthesis of sterically demanding arsenic- and antimony precursors in which the bulky residues should stabilize a possible As=As or Sb=Sb double bond after subsequent reduction. ddpAl and ddpGa act as reducing agents as well as sterically demanding ligands, which allow sufficient kinetic stabilization of the dipnictenes. The

formation of Dibismutenes by reactions between ddpGa and $Bi(NEt_2)_3$ and the bismuth alkoxides $Bi(OR_3)_3$ ($R = OSO_2CF_3$, C_6F_6).[93,101] confirms this trend. In contrast, reactions of phosphorus halides PX_3 (X = Cl, Br) resulted in gallium-disubstituted phosphines of the type $[ddp(X)Ga]_2PX_2$, in which ddpGa reacts with twofold insertion into PX bonds of PX_3. In future investigations it would be interesting to explore the further reaction potential of the dipnictenes presented in this work. The formation of bicyclo[1.1.0]butane analogues **20** and **21** upon thermolysis reactions of **17** and **19** showed the great potential for the molecular construction of novel and larger antimony-containing clusters.

Furthermore, cyclovoltammetric investigations would be interesting in order to study the redox potential of the dipnictenes as well as the tetrastiba[1.1.0]butane-analogues in more detail. In general, low valent main group organometallics show fantastic properties and element-heteroatom bond activation makes it possible to synthesize interesting new molecules. Therefore, more detailed studies of binding activation should be carried out in the future, even with altered reaction stoichiometries.

6. Experimenteller Teil

6.1 Grundlegende Anmerkungen zu den Arbeitstechniken

Aufgrund der hohen Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der meisten eingesetzten Substanzen wurden alle präparativen Arbeiten unter einer Inertgasatmosphäre bestehend aus Argon durchgeführt. Hierfür wurde unter Standard-Schlenktechnik an einer Argon-Vakuumlinie bzw. in Gloveboxen (Fa. *Mbraun*, Fa. *GS*) gearbeitet. Das verwendete Argon (Reinheitsgrad 5.0, Fa. *Air Liquide*) wurde zunächst zentral über eine Trocknungsanlage – bestehend aus Molekularsieb (4 Å), *SICAPENT*® (P_4O_{10} mit Feuchtigkeitsindikator) und BTS-Katalysator[154] (Fa. *BASF*) – und anschließend nochmals direkt vor der Verwendung dezentral über eine Trockensäule mit P_4O_{10} geleitet. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch entgast und entweder mittels einer Trocknungsanlage (Fa. *Mbraun*) getrocknet und direkt verwendet oder nach gängigen Methoden, z. B. über Calciumhydrid oder Natrium/Kalium-Legierung, getrocknet. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (4 Å) gelagert und anschließend entgast. Die Überführung von Lösungsmitteln erfolgte mittels Einwegspritzen oder durch Umdrucktechnik über Septen in die Glasapparaturen. Verwendete Feststoffe wurden in Gloveboxen (Fa. *Mbraun* und Fa. *GS*) gelagert und portioniert. Alle Glasgeräte wurden vor Gebrauch mindestens 24 Stunden bei 140 °C im Trockenschrank gelagert, bei Bedarf heiß zusammengesetzt und im Vakuum bei 10^{-3} mbar weiter mit einer Gasbrennerflamme ausgeheizt und ggfls. mit Hexamethyldisilazan silyliert.[155] NMR-Reaktionen bei Raumtemperatur erfolgten durch Rotation des NMR-Röhrchens um eine ständige Durchmischung der Reaktionslösung zu gewährleisten.

6.2 Verwendete Chemikalien

Die folgend aufgelisteten Chemikalien wurden kommerziell erworben und direkt verwendet, gegebenenfalls erfolgte eine erneute Aufreinigung durch Destillation, Umkondensation oder Sublimation, Trocknung durch Lagerung über Molekularsieb.

Tab. 11: Verwendete Chemikalien.

1-Brombutan	C_4H_9Br	CAS 109-65-9	Acros Organics
1-Brom-2-methylpropan	C_4H_9Br	CAS 78-77-3	Acros Organics
2-Brompropan	C_3H_7Br	CAS 75-26-3	Acros Organics
1,2-Dibromethan	$C_2H_4Br_2$	CAS 106-93-4	Acros Organics
2,6-Di-*iso*-propylanilin	$C_{12}H_{19}N$	CAS 24544-04-5	Sigma-Aldrich
2,4,6-Trimethylanilin	$C_9H_{13}N$	CAS 88-05-1	Acros Organics
Acetylaceton	$C_5H_8O_2$	CAS 123-54-6	Acros Organics
Antimon(III)-chlorid	$SbCl_3$	CAS 10025-91-9	ABCR
Arsen(III)-chlorid	$AsCl_3$	CAS 7784-34-1	Sigma-Aldrich
Bromethan	C_2H_5Br	CAS 74-96-4	Acros Organics
Diethylamin	$C_4H_{11}N$	CAS 109-89-7	Acros Organics
Diisopropylamin	$C_6H_{15}N$	CAS 108-18-9	ABCR
Dimethylamin	C_2H_7N	CAS 124-40-3	ABCR
Ethylmethylamin	C_3H_9N	CAS 624-78-2	Acros Organics
Gallium	Ga	CAS 7440-55-3	Alfa Aesar
Gallium(III)-chlorid	$GaCl_3$	CAS 13450-90-3	ABCR
Graphit	C	CAS 7782-42-5	Alfa Aesar
Hexamethyldisilazan	$C_6H_{19}NSi_2$	CAS 999-97-3	Sigma-Aldrich
Hexamethylphosphortriamid	$C_6H_{18}N_3P$	CAS 1608-26-0	Sigma-Aldrich
Iod	I_2	CAS 7553-56-2	ABCR
Kalium	K	CAS 7440-09-7	Acros Organics
Kaliumhexamethyldisilazid	$C_6H_{18}KNSi_2$	CAS 40949-94-8	ABCR
Magnesium	Mg	CAS 7439-95-4	Alfa Aesar
Magnesiumsulfat	$MgSO_4$	CAS 7487-88-9	AppliChem
Methyliodid	CH_3I	CAS 74-88-4	Sigma-Aldrich
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	CAS 497-19-8	AppliChem
n-Butyllithium (2.5 M/Hexan)	C_4H_9Li	CAS 109-72-8	Acros Organics
Phosphor(III)-bromid	PBr_3	CAS 7789-60-8	ABCR
Phosphor(III)-chlorid	PCl_3	CAS 7719-12-2	ABCR
p-Toluolsulfonsäure	$C_7H_8O_3S$	CAS 6192-52-5	Sigma-Aldrich
Salzsäure	HCl	CAS 7647-01-0	Fisher Scientific
t-Butyllithium (1.6 M/Pentan)	C_4H_9Li	CAS 594-19-4	Acros Organics
Trimethylaluminium	C_3H_9Al	CAS 75-24-1	ABCR
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	CAS 7722-84-1	Carl Roth

Die in der Folge aufgelisteten Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift, gegebenenfalls modifiziert, dargestellt.

Tab. 12: Nach Literaturvorschrift synthetisierte Verbindungen.

$[ddpM]_n$	$M_{(n=1)}$ = Al[10], $AlMe_2$[58], AlI_2[102], Ga[11,102], H[25], Li[25], $Li(OEt_2)$[25], $MgI(OEt_2)$[35,156] $M_{(n=2)}$ = Mg[32]
$[ttpM]_n$	$M_{(n=1)}$ = H[28], $MgI(OEt_2)$[35] $M_{(n=2)}$ = Mg[35]
$AsCl_2NMe_2$[111]	
$E(NMe_2)_3$	E = As[105b,110], Sb[105]
MI	E = Ga[55]
KC_8[157]	
$LiNRR^I$	R, R^I = Me[158], Et[158,159], ^{i}Pr[160], (R = Me, R^I = Et)[109,158]
$Sb(NRR^I)_3$	R, R^I = Me[105a], Et[106], ^{i}Pr[107], $N(TMS)_2$[108], (R = Me, R^I = Et)[109]
SbR_3	R = Me[103], Et[104], ^{n}Bu$_3$[104], ^{i}Bu$_3$[104]

6.3 Analytik

6.3.1 NMR-Spektroskopie

Die Präparation von unempfindlichen Proben erfolgte in Standard-NMR-Röhrchen, wohingegen luft- und hydrolyseempfindliche Substanzen, sowie NMR-Reaktionen in J.-Young-NMR-Röhrchen vorbereitet wurden. Die Aufnahme von ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und ^{31}P-NMR-Spektren erfolgte an einem *Bruker* Avance III HD 600 Spektrometer (^{1}H: 600 MHz, ^{13}C: 150 MHz), einem *Bruker* Avance DRX 500 Spektrometer (^{1}H: 500 MHz, ^{13}C: 125 MHz, ^{31}P: 202 MHz) oder an einem *Bruker* Avance DMX/DPX 300 Spektrometer (^{1}H: 500MHz, ^{13}C: 125 MHz, ^{31}P: 121 MHz). Die Durchführung von temperaturabhängigen NMR-Studien, DEPT-Messungen (*distortionless Enchantement by polarization transfer*) sowie zweidimensionale Messungen wie COSY (*correlated spectroscopy*), HSQC (*heteronuclear single quantum coherence*), HMQC (*heteronuclear multiple quantum coherence*) oder HMBC (*heteronuclear multiple-bond correlation*) erfolgten durch Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann, Herrn Dr. Thorsten Schaller und Herrn Dr. Felix Niemeyer (*Bruker* Avance III HD 600 sowie *Bruker* Avance DRX 500) oder Frau Beate Römer (*Bruker* Avance DMX 300). Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit den Programmen *TopSpin*[161] und *MestReNova*.[162] Die chemischen Verschiebungen werden in ppm (*parts per million*) angegeben und sind auf das jeweilige deuterierte Lösungsmittel referenziert. Die Angabe von Kopplungskonstanten

erfolgt in Hz (*Hertz*), die Multiplizitäten werden standardgemäß wie folgt angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett und br = breites Signal.

Benzol-d_6 (C_6D_6): ^1H: δ = 7.16 ppm; ^{13}C: δ = 128.06 ppm.[163]

Toluol-d_8 ($C_6D_5CD_3$): ^1H: δ = 2.08, 6.97, 7.01, 7.09 ppm; ^{13}C: δ = 20.43, 125.13, 127.96, 128.87, 137.48 ppm.[163]

THF-d_8 (C_4D_8O): ^1H: δ = 1.72, 3.58 ppm; ^{13}C: δ = 67.21, 25.31 ppm.[163]

Zur Messung von ^{31}P-NMR-Spektren wurde 85 %ige Phosphorsäure als externer Standard verwendet.

6.3.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle wurden unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox (UniLab, *MBraun*) in Inertöl (Perfluorpolyether, PFPE, *Fomblin® Y*, avg. mol wt 3.300) präpariert und mit Hilfe einer Nylonschlaufe (**16** – **20**, **23** – **25**, **27**) oder eines Glasfadens (**21**) montiert. Die Messungen der Daten erfolgten an einem *Bruker* AXS D8 KAPPA Diffraktometer mit APEX II Flächendetektor (**16** – **20, 24** – **25**, **27**) mit monochromatischer $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Die Montage der Kristalle und die Aufnahme der Datensätze erfolgten durch Herrn Dr. Christoph Wölper (**16**, **17**, **19**, **24** – **25**, **27**), Herrn Dipl.-Ing Dieter Bläser (**20**) und Herrn Dominik Naglav (**18**). Die Auswertung, Lösung und Verfeinerung der Datensätze erfolgte durch Herrn Dr. Christoph Wölper. Der Rohdatensatz von **23** wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Nils Metzler-Nolte von Herrn Dr. Klaus Merz mit einem *Rigaku Oxford Diffraction* Xcalibur mit Sapphire II Flächendetektor mit monochromatischer $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (λ = 0.71073 Å) erfasst. Die Datenauswertung sowie die Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgte durch Herrn Dr. Christoph Wölper. Der Rohdatensatz von **21** wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Material- und Strukturforschung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Walter Frank von Frau Eleonore Hammes mit einem *STOE* IPDS II mit monochromatischer $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (λ = 0.71073 Å) erfasst. Die Auswertung der Daten sowie die Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgte durch Herrn Prof. Dr. Walter Frank. Die gemessenen Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst

(SHELXS-97[164] (**16 – 21**, **24 – 25**, **27**) SHELXT-2014/4[164] (**23**)) und anisotrop nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXL-2013[164] (**17**), SHELXL-2014[164] (**21**), SHELXL-2014/7[164] (**16**, **18 – 20**), SHELXL-2016/6[164] (**23**) und SHELXL-2017/1[164] (**24 – 25**, **27**)). Absorptionskorrekturen wurden semi-empirisch auf Basis von Mehrfachmessungen von äquivalenten Reflexen durchgeführt (**17 – 24**) oder numerisch von indizierten Flächen (**27**). Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell, oder als starre Methylgruppen verfeinert. Die Erstellung von Abbildungen der Molekülstrukturen erfolgten mit Hilfe der Software *Diamond*.[165] Speziellere Details zu den jeweiligen Kristallstrukturen wie bspw. Fehlordnungen oder den Einbau von Lösungsmittelmolekülen werden in den jeweiligen Unterkapiteln von Kapitel 4 diskutiert.

6.3.3 Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme von Infrarotspektren erfolgte innerhalb einer Glovebox (UniLab, *MBraun*) mit Hilfe eines Alpha FT-IR Spektrometers mit ATR-Einheit (*attenuated total reflection*) von *Bruker*. Die Auswertung und Aufbereitung der Rohdaten erfolgte mit den Programmen *OPUS*[166] und *OriginPro 2017G*[167].

6.3.4 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden in mit Wachs verschlossenen Kapillaren mit einem Schmelzpunktmessgerät IA 9300 von *Thermo Scientific* gemessen. Die Werte sind unkorrigiert.

6.3.5 Elementaranalyse

Elementaranalytische Untersuchungen wurden mit einem EURO EA Elemental Analyzer von *Euro Vector* im Labor für Mikroanalytik von Frau Veronika Hiltenkamp, Frau Kerstin Brauner und Herrn Robin Meya durchgeführt.

6.3.6 Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen erfolgten durch das Sibirische Supercomputer Centrum (SSCC) am Institut für Computermathematik und mathematische Geophysik im Nikolajewischen Institut für Anorganische Chemie – Sibirischer Zweig der Russischen Akademie der Wissenschaften (630090 Nowosibirsk, Russland) in Kooperation mit Herrn Dr. Anton S. Nizovtsev (Staatliche Universität Nowosibirsk, 630090 Nowosibirsk, Russland). Die Geometrieoptimierung aller Strukturen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des BP86-Funktionals.[136] Mit D3[137] wurde eine Dispersionskorrektur dritter Ordnung in die jeweiligen Rechnungen miteinbezogen, als Basissatz wurde def2-SVP[138] verwendet.

6.4 Analytische Methoden

6.4.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance) gehört zu den wichtigsten Spektroskopiemethoden in der präparativen Chemie und dient der Strukturaufklärung organischer und anorganischer Moleküle in Lösung. Das Messprinzip der Kernmagnetresonanzspektroskopie beruht auf die Existenz magnetischer Atomkerne und deren Resonanzphänomenen in einem externen, homogen angelegten Magnetfeld. Die meisten Atomkerne besitzen ein magnetisches Moment μ, welches sich aus dem Kern-/ oder Eigendrehimpuls P und dem gyromagnetischen Verhältnis γ zusammensetzt. Das gyromagnetische Verhältnis stellt eine kernspezifische Konstante dar, von welcher die Nachweisempfindlichkeit eines Atomkerns in einem NMR-Experiment abhängt und ist zudem Proportionalitätsfaktor in Gleichung 1. Große Werte für γ beschreiben empfindliche Kerne, wohingegen kleine Werte des gyromagnetischen Verhältnisses für unempfindliche Atomkerne stehen.[168]

$$\mu = \gamma \times P \qquad (1)$$

Der Kerndrehimpuls P definiert sich über das Planck'sche Wirkungsquantum $h/2\pi$ und der Kernspin-Quantenzahl I des jeweiligen Atomkerns, welche halb- sowie ganzzahlige Werte bis Sechs annehmen kann.[168]

$$P = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \qquad (2)$$

$$I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \ldots 6. \qquad (3)$$

Da die NMR-Aktivität eines Atomkerns von seinem magnetischen Moment abhängt, folgt aus Gleichung 2, dass sein Kerndrehimpuls I ungleich Null sein muss. I hängt dabei von der Zahl der Protonen und Neutronen im Atomkern ab. Ist die Zahl der Protonen und Neutronen in einem Atomkern grade, ist der Kernspin $I = 0$ und der Atomkern somit NMR-inaktiv, was bspw. für das Kohlenstoffisotop ^{12}C der Fall ist. Kerne mit ungerader Protonen- und Neutronenzahl besitzen ganzzahlige Kernspinquantenzahlen wie beispielsweise das Stickstoffisotop ^{14}N mit $I = 1$, wohingegen Kerne mit gerader Protonenzahl und ungerader Neutronenzahl und umgekehrt halbzahlige Kernspinquantenzahlen wie zum Beispiel ^{1}H mit $I = 1/2$ besitzen.[168b,169]

Wird ein homogenes, statisches Magnetfeld B_0 angelegt kommt es zur Richtungsquantelung bzw. zur Aufspaltung der Kernniveaus in Abhängigkeit von der magnetischen- bzw. Orientierungsquantenzahl m. Dabei orientiert sich der Drehimpuls P im Raum so, dass sein Beitrag in Feldrichtung P_z ein halb- oder ganzzahliges Vielfaches von $(h/2\pi)$ ist.[168]

$$P_z = m\ (h/2\pi) \tag{4}$$

$$m = I, I-1, I-2, \ldots -I. \tag{5}$$

Für die magnetische Quantenzahl m sind demnach $(2I+1)$ verschiedene Eigenzustände möglich, entsprechend der Menge dieser Niveaus gibt es Einstellmöglichkeiten des Drehimpulses P und somit des magnetischen Momentes μ in einem statisch angelegten Magnetfeld B_0. Für das ^{1}H sowie ^{13}C Isotop (je $I = 1/2$) werden demnach zwei Eigenzustände erhalten ($m = \pm 1/2$), der ^{14}N Kern ($I = 1$) nimmt hingegen drei Eigenzustände ($m = +1, 0, -1$) ein.[168]

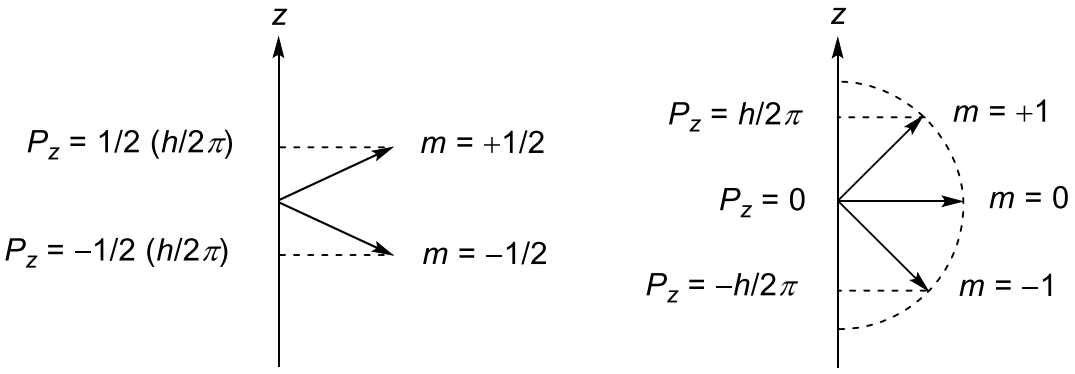


Abb. 126: Richtungsquantelung von P im Magnetfeld für $I = 1/2$ und 1.[168b]

Die Vektoren der magnetischen Momente des Wasserstoffatoms können sich in einem äußeren, statisch angelegten, homogenen Magnetfeld B_0 entweder parallel ($m = +1/2$ (α)) oder antiparallel ($m = -1/2$ (β)) zu den Feldlinien des Magnetfeldes ausrichten, dabei präzedieren die Kernmomente um die z-Achse der Richtung des Magnetfeldes und nehmen eine Kreiselförmige Gestalt an.[168]

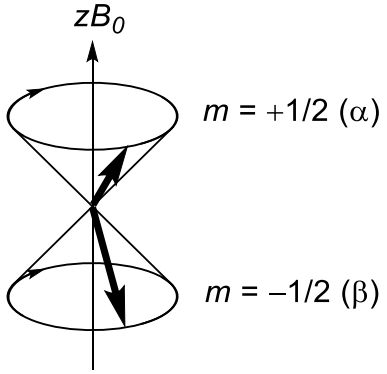


Abb. 127: Darstellung der Aufspaltung der Kernmomente mit $I = 1/2$.[168b]

Die Geschwindigkeit der Präzessionsbewegung der Vektoren des magnetischen Momente um ihre Kegelmäntel wird durch die *Larmor*-Frequenz ν_L beschrieben. Diese ist abhängig von der Stärke des magnetischen Feldes B_0 sowie des gyromagnetischen Verhältnisses γ.[168]

$$\nu_L = |\gamma| \frac{B_0}{2\pi} \qquad (6)$$

Für einen Kern ergeben sich neben den $(2I + 1)$ Eigenzuständen auch $(2I + 1)$ Energiezustände, welche als Kern-Zeeman-Niveaus bezeichnet werden und wie folgt definiert sind.[168b]

$$E = -\gamma\, m\, \frac{h}{2\pi}\, B_0 \qquad (7)$$

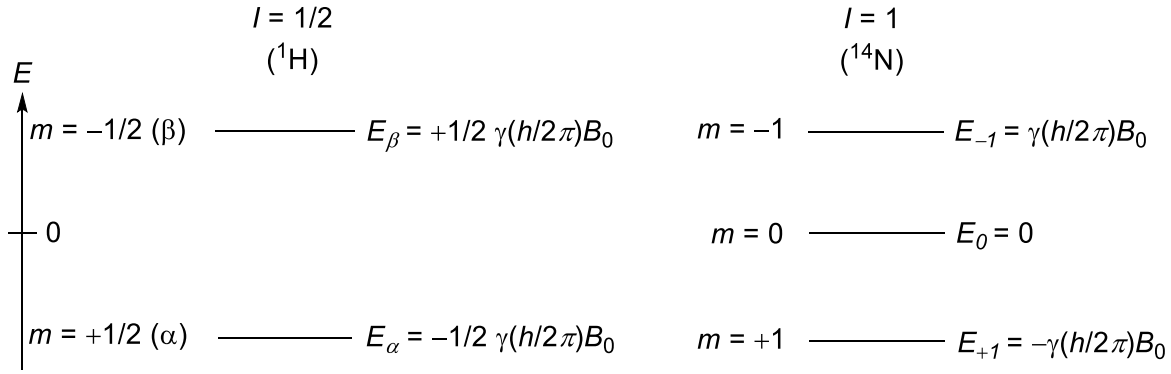


Abb. 128: Energieniveaus für Kerne mit für $I = 1/2$ und 1.[168b]

Die Differenz der Energieunterschiede beträgt:

$$\Delta E = \gamma\, \frac{h}{2\pi}\, B_0 \qquad (8)$$

Das durch parallele Ausrichtung ($m = +1/2$ (α)) entstehende Energieniveau liegt energetisch tiefer und ist somit stärker besetzt als das entsprechende Energieniveau

durch antiparallele Ausrichtung ($m = -1/2$ (β)). Dies führt zu einer makroskopischen Magnetisierung M_0 des Atomkerns und spielt für das Messprinzip der NMR-Spektroskopie eine zentrale Rolle.[168]

Wird die sich im Magnetfeld B_0 befindende, makroskopisch magnetisierte Probe mit einem zusätzlichen, zur Magnetisierungsausrichtung orthogonalen Hochfrequenzpuls bestrahlt, kommt es aufgrund der höheren Besetzung des energieärmeren Kernniveaus überwiegend zur Energieabsorbtion. Übergänge zwischen den verschieden Energieniveaus sind genau dann möglich, wenn die Resonanzbedingung welche sich folgendermaßen ausdrückt, erfüllt ist:[168]

$$h\nu = \Delta E = \gamma \ \frac{h}{2\pi} \ B_0 \qquad (9)$$

Eingestrahlte Hochfrequenzpulse vom Betrag ΔE (Resonanzenergie) bewirken nach kurzer Zeit eine Aufhebung des Besetzungsunterschieds der beiden Kern-Zeeman-Niveaus, das System ist „gesättigt“. Nach abschalten des Hochfrequenzpulses ist der Vektor der makroskopischen Magnetisierung M_0 um den Winkel Θ aus seiner Gleichgewichtslage ausgelenkt, danach fällt der Kern wieder in seine Energieärmere Ausgangslage zurück. Dieser Vorgang wird als Relaxation bezeichnet. Bei der Kernresonanzspektroskopie wird die zur Überführung in den energiereicheren Zustand erforderliche Absorbtionsenergie des Hochfrequenzpulses als Signal der dazugehörigen Frequenz detektiert.[168,169b]

Die exakte Resonanzfrequenz eines Kerns ist jedoch abhängig von seiner Umgebung. Kerne in Molekülen sind immer von Elektronen und anderen Atomen umgeben, welche den beobachteten Kern beeinflussen. Als Folge ist das am Kernort wirkenden Magnetfeld B_{eff} kleiner als das angelegte Magnetfeld B_0, die Kerne sind entsprechend abgeschirmt.[168]

$$B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0 \qquad (10)$$

Hierbei ist σ eine dimensionslose Abschirmungskonstante, welche in die Resonanz-bedingung einfließt:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) B_0 \qquad (11)$$

Die Resonanzfrequenz eines Kerns ist somit proportional zum Abschirmungsterm $(1 - \sigma)$ und es folgt, dass chemisch nicht äquivalente Kerne durch ihre unterschiedliche

Abschirmung getrennte Resonanzsignale im Spektrum zeigen. Es zeigen sich die typischen Feinstrukturen der NMR-Signale, welche durch ihre Aufspaltungsmuster und ihrer Lage im Spektrum Rückschlüsse auf die Molekülgestalt zulassen. Die Signallagen lassen sich nicht in einer absoluten Skala anzeigen, da die Resonanzfrequenz eine Funktion des Magnetfeldes ist. Die Signallage wird als chemische Verschiebung δ in parts per million (ppm) angegeben und nimmt Bezug auf die Signallage von Tetramethylsilan (TMS) welches bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen als Referenzverbindung dient, da δ(TMS) per Definition null ist. Für ein Wasserstoffkern gilt beispielsweise:[168]

$$\Delta B = B(\mathrm{H}) - B(\mathrm{TMS}) \qquad (12)$$

Und somit für den Frequenzunterschied:[168a,168b,168b]

$$\Delta\nu = \nu(\mathrm{H}) - \nu(\mathrm{TMS}) = \frac{\gamma}{2\pi}\Delta B \qquad (13)$$

Die Signallage im NMR-Spektrum durch die dimensionslose Größe chemische Verschiebung ist dann für ein Wasserstoffatom wie folgt definiert:[168]

$$\delta(\mathrm{H}) = 10^6 \frac{\Delta\nu}{\nu(\mathrm{H})} \text{ mit } \delta(\mathrm{TMS}) = 0 \qquad (14)$$

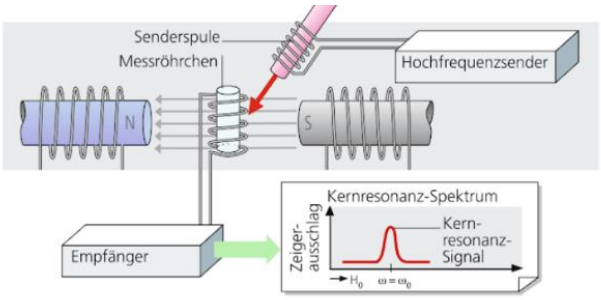


Abb. 129: Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers.[169b]

6.4.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse ist ein wichtiges Verfahren zur Strukturaufklärung kristalliner Festkörper. Das dem Verfahren zugrunde liegende Prinzip beruht auf Beugungsphänomenen von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter. Beugung tritt dann ein, wenn die Abmessungen des beugenden Objektes in einer ähnlichen Größenordnung wie die zur Beugung eingesetzte elektromagnetische Strahlung liegt. Die atomaren Abstände liegen im kristallinen Festkörper etwa zwischen 100 bis 300 Pikometer, also in einer Größenordnung von ca. 1 bis 3 Å.[170] Im Jahre 1912 erkannte Max von Laue, das es mit Röntgenstrahlung (Wellenlänge λ = 50 – 230 pm) möglich ist, Interferenzerscheinungen an Kristallen zu beobachten.[170]

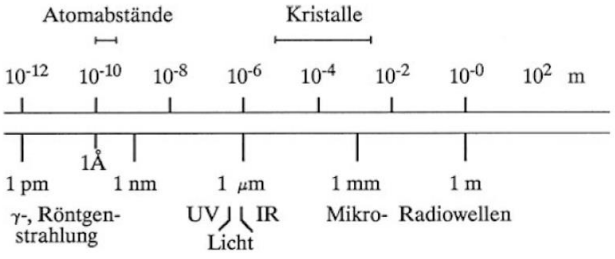


Abb. 130: Wellenlängen elektromagnetischer Strahlung.[170a]

Die für die Röntgenstrukturanalyse verwendete elektromagnetische Strahlung ist die im Jahre 1895 durch Wilhelm Conrad Röntgen entdeckte Röntgenstrahlung. Diese wird in einer unter Hochvakuum stehenden Röntgenröhre erzeugt, indem ein energiereicher Elektronenstrahl durch angelegte Hochspannung im Bereich von 30 – 60 kV auf eine Anode fokussiert wird. Diese besteht in den meisten Fällen aus hochreinem Molybdän oder Kupfer. Beim Aufprall des Elektronenstrahls auf die Metalloberfläche werden die Elektronen stark abgebremst und es kommt zur Emission der sogenannten Bremsstrahlung, welche die Röntgenröhre durch ein Berylliumfenster verlässt. Neben der Bremsstrahlung wird aber auch die für das Metall spezifische *K*-Strahlung emittiert, welche klar definiert ist. Die *K*-Strahlung entsteht durch Kollision der Elektronen des Elektronenstrahls mit den Rumpfelektronen des Anodenmaterials. Hierbei werden Rumpfelektronen unter Ionisierung des Anodenmaterials „herausgeschlagen“, diesem instabilen Zustand folgt die Relaxation, Elektronen aus höheren Schalen wie der L-Schale fallen in die Lücke der K-Schale zurück, wobei die überschüssige Energie in Form eines Röntgenphotons mit scharfer, definierter Wellenlänge emittiert wird. Fällt ein Elektron aus der L-Schale in die K-Schale zurück, spricht man von K_α-Strahlung, welche für die Röntgenstrukturanalyse verwendet wird. K_β-Strahlung, erzeugt durch

die freiwerdende Energie bei Fall eines Elektrons aus der höheren M-Schale in das K-Niveau, spielt für die Röntgenstrukturanalyse ebenso wenig eine Rolle wie die weichere *L*-Strahlung, erzeugt nach Abgabe eines Elektrons aus der L-Schale. Für die Kristallstrukturanalyse wird monochromatische K_α-Strahlung benötigt, daher werden mit einem Monochromator störende Strahlungen anderer Wellenlänge wie beispielsweise die emittierte K_β-Strahlung eliminiert.[169a,170b,171]

Kristalle sind definiert durch einen regelmäßigen Aufbau seiner atomaren Bausteine mit einer Fernordnung in allen drei Raumrichtungen. Feststoffe, die lediglich eine Nahordnung aufweisen, werden hingegen als amorph bezeichnet und spielen im Gegensatz zu Pulververfahren in der Kristallstrukturanalyse keine Rolle. Es genügt bei einem Kristall die Kenntnis des kleinsten, sich periodisch in allen drei Raumrichtungen wiederholenden Motivs, um ihn hinreichend beschreiben zu können. Dieses kleinste Motiv ist die sogenannte Elementarzelle, ein von parallelen Flächen begrenztes Gebilde, aus welchem die gesamte Kristallstruktur ausschließlich durch Translation aufgebaut werden kann.[169a,170]

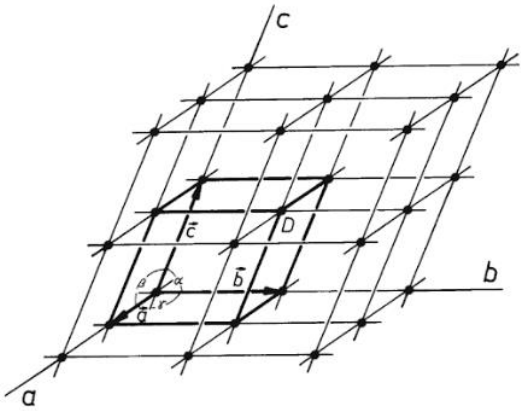


Abb. 131: Elementarzelle in einem Translationsgitter.[170b]

Die Elementarzelle eines Kristalls wird über die Gitterkonstanten *a*, *b* und *c* und den drei Winkeln *α*, *β* und *γ* charakterisiert, die zwischen *a*, *b* und *c* aufgespannt werden. Durch die sich wiederholenden Einheiten der Elementarzelle im Translationsgitter, werden die „Eckpunkte“ einer Elementarzelle von einer parallelen Schar sogenannter Netzgitterebenen mit dem Abstand d_{hkl} durchzogen, ihre Orientierung im Translationsgitter des Kristalls wird durch die Miller‘schen Indizes (*hkl*) charakterisiert. Diese Indizes sind als das kleinste ganzzahlige Vielfache der reziproken Achsenabschnitte definiert. Als Beispiel schneidet eine Gitterebene die Achsen *a*, *b* und *c* in Punkten mit den Koordinaten *a*: (m00), *b*: (0n0) und *c*: (00p). Daraus ergeben sich

die reziproken Abschnitte für die *a*-Achse: $h \sim 1/\mathrm{m}$, *b*-Achse: $k \sim 1/\mathrm{n}$ und *c*-Achse: $l \sim 1/\mathrm{p}$. Die nachstehende Grafik soll dies verdeutlichen:[170]

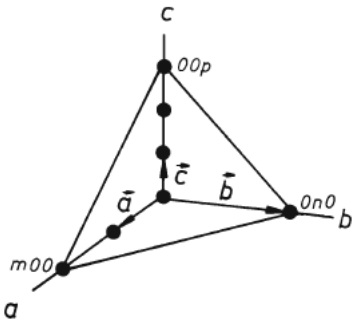


Abb. 132: Achsenabschnitte einer Netzebene mit den Miller'schen Indizes.[170b]

Die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen entspricht der Reflexion der Röntgenstrahlen an den Netzebenenscharen. Werden zwei parallele, phasengleiche Röntgenstrahlen mit einem Einstrahlwinkel Θ auf die Kristalloberfläche eingestrahlt, so wird ein Strahl (I) an der Elektrondichte eines Atoms der ersten Gitterebene, ein zweiter (II) an der Elektronendichte eines Atoms der zweiten Gitterebene gestreut. Um eine konstruktive Interferenz dieser beiden Strahlen zu erreichen, muss der längere Weg, den der zweite Strahl zum Erreichen des Atoms der zweiten Gitterebene zurückgelegt hat, eine ganzzahliges Vielfaches *n* der Wellenlänge λ der eingestrahlten Strahlung entsprechen. Dies wird als Gangunterschied bezeichnet. Entspricht d_{hkl} dem Abstand der Ebenen in der Netzebenenschar hkl, so ergibt sich für den Gangunterschied die *Bragg*-Gleichung.[170]

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \qquad (15)$$

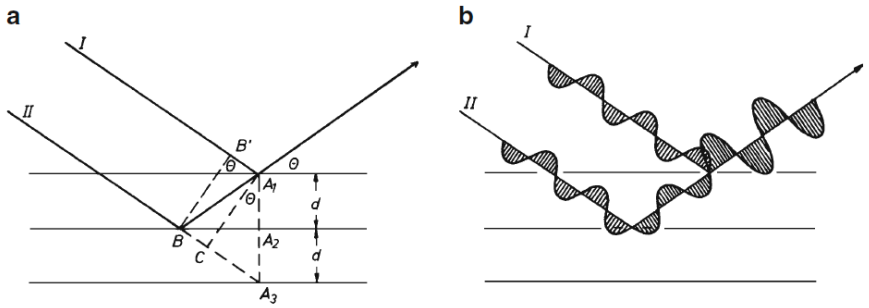
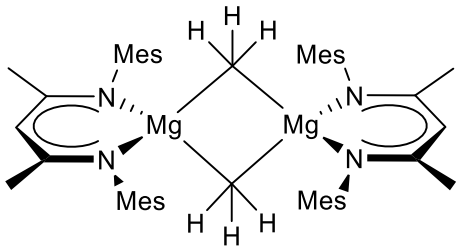


Abb. 133: Beugung an einer Netzebenenschar (**a**) und konstruktive Interferenz (**b**).[170b]

Aus der *Bragg*-Gleichung ergibt sich, dass die eingestrahlten Röntgenstrahlen unter einem definierten Einstrahlwinkel Θ einstrahlen müssen, um konstruktive Interferenzerscheinungen hervorzurufen, andererseits werden sie durch destruktive Interferenz ausgelöscht. Aus der Lage der erhaltenen Reflexe (Beugungsmaxima) des Beugungsbildes können alle wichtigen Parameter der Elementarzelle bestimmt werden, die Beugungsintensität gibt zudem Aufschluss über die Elektronendichte-verteilung, also die Zusammensetzung bzw. die Atomkoordinaten innerhalb der Elementarzelle. Somit ist es nun möglich auf die Gesamtstruktur zu schließen und Informationen über Bindungslängen und Bindungswinkel zu erhalten.[170]

6.5 Synthesen

6.5.1 Synthese von [ttpMg(μ-Me)]$_2$ 16



$C_{48}H_{64}N_4Mg_2$
745.66 g/mol

16

Ansatz:

[ttpMg]$_2$ **1**	20.00 mg	0.028 mmol	
SbMe$_3$ **5**	2.33 mg	0.014 mmol	1.52 µL

Durchführung:

In einem J.-Young-NMR-Röhrchen werden [ttpMg]$_2$ **1** und SbMe$_3$ **5** in 0.5 mL Toluol-d$_8$ gelöst und für fünf Tage bei einer Temperatur von 120 °C erhitzt. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich dabei von gelb nach hellbraun. Nach Lagerung bei Raumtemperatur werden farblose Kristalle erhalten.

Analytische Charakterisierung:

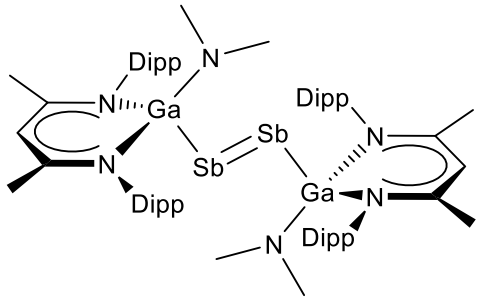
^{1}H-NMR (75 MHz, THF-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 6.82 (s, 4 H, C$_6$*H*$_2$-2,4,6-Me), 4.76 (s, 1 H, γ-C*H*), 2.21 (s, 6 H, Ar-*p*-C*H*$_3$), 2.13 (s, 12 H, Ar-*o*-C*H*$_3$), 1.59 (s, 6 H, ArNCC*H*$_3$), −1.88 (s, 3 H, μ-C*H*$_3$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75 MHz, THF-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 167.3 (ArN*C*CH$_3$), 146.6, 132.9, 132.1, 129.4 (Ar*C*), 94.1 (γ-*C*H), 23.0 (ArNC*C*H$_3$), 20.8 (Ar-*p*-*C*H$_3$), 18.7 (Ar-*o*-*C*H$_3$), −17.2 (μ-*C*H$_3$).

IR (ATR) ν [cm^{-1}] = 2962, 2941, 2858, 1521, 1453, 1259, 1227, 1199, 1146, 1090, 1012, 854, 796, 766, 746, 662, 633, 599, 568, 526, 507, 425, 390.

Smp.: 295 °C (dec.)

6.5.2 Synthese von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ 17



17

$C_{62}H_{94}N_6Ga_2Sb_2$
1306.42 g/mol

Ansatz:

ddpGa **4**	51.00 mg	0.104 mmol	
Sb(NMe$_2$)$_3$ **9**	13.20 mg	0.052 mmol	10.00 µL

Durchführung:

In einem J.-Young-NMR-Röhrchen werden ddpGa **4** und Sb(NMe$_2$)$_3$ **9** in 0.5 mL Toluol-d$_8$ gelöst und für 24 h auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionslösung färbt sich im Laufe der Reaktion von gelb nach dunkelrot, wobei ein rötlicher kristalliner Feststoff ausfällt. Nach 24 h Reaktionszeit kann über NMR-spektroskopische Untersuchungen kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Der Feststoff wird isoliert und mit wenigen mL Hexan gewaschen.

Analytische Charakterisierung:

Ausbeute: 22 mg (64 %, 0.017 mmol) eines rötlichen, kristallinen Feststoffs.

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 7.07-6.86 (m, 6 H, C$_6$*H*$_3$-2,6-^{i}Pr$_2$), 4.75 (s, 1 H, γ-C*H*), 3.62 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 3.09 (br s, 3 H, N(C*H*$_3$)$_2$), 2.90 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 2.67 (br s, 3 H, N(C*H*$_3$)$_2$), 1.61 (s, 6 H, ArNCC*H*$_3$), 1.35 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.29 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.02 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.00 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$).

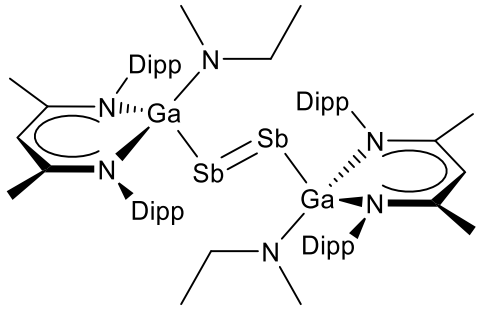
^{13}C{^{1}H}-NMR: Aufgrund der geringen Löslichkeit von **17** in allen gängigen organischen Lösungsmitteln war keine ^{13}C-Charakterisierung möglich.

IR (ATR) ν [cm^{-1}] = 2958, 2864, 2752, 1522, 1436, 1392, 1314, 1254, 1179, 1098, 1017, 969, 936, 857, 792, 756, 637, 542, 438.

Smp.: 240 °C (dec.)

EA: $C_{62}H_{94}N_6Ga_2Sb_2$ (1306.42 g/mol) gefunden (berechnet) [%]: C 56.63 (57.00), H 7.32 (7.52), N 6.35 (6.43).

6.5.3 Synthese von [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ 18



$C_{64}H_{98}N_6Ga_2Sb_2$
1334.47 g/mol

18

Ansatz:

ddpGa **4**	200 mg	0.40 mmol	
Sb(NMeEt)$_3$ **13**	120 mg	0.40 mmol	100 µL

Durchführung:

In einem J.-Young-NMR-Röhrchen werden ddpGa **4** und Sb(NMeEt)$_3$ **13** ohne Lösungsmittel für sieben Tage auf 60 °C erhitzt. Die Farbe der zunächst gelben Kristalle von **4** ändert sich dabei zunehmend von gelb zu rot. Die roten Kristalle werden anschließend isoliert, zweimal mit 0.5 mL Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analytische Charakterisierung:

Ausbeute: 63 mg (47 %, 0.05 mmol) eines rötlichen, kristallinen Feststoffs.

^{1}H-NMR (300 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 7.12-6.89 (m, 6 H, C$_6$*H*$_3$-2,6-^{i}Pr$_2$), 4.78 (s, 1 H, γ-C*H*), 3.95 (br m, 1 H, C*H*(CH$_3$)$_2$), 3.82 (br m, 1 H, C*H*(CH$_3$)$_2$), 3.43 (br m, 2 H, C*H*(CH$_3$)$_2$), 3.10 und 2.67 (br s, 3 H, N*Me*Et), 2.91 (br m, 2 H, NMeC*H*$_2$CH$_3$), 1.61 (s, 6 H, ArNCC*H*$_3$), 1.31 (br m, 3 H, NMeCH$_2$C*H*$_3$), 1.29 (br d, 16 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.6 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.02 (br d, 12 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.6 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$).

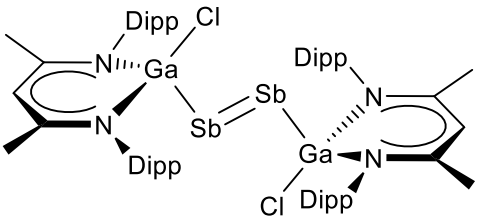
^{13}C{^{1}H}-NMR: Aufgrund der geringen Löslichkeit von **18** in allen gängigen organischen Lösungsmitteln war keine ^{13}C-Charakterisierung möglich.

IR (ATR) ν [cm^{-1}] = 3061, 2962, 2925, 2865, 2807, 2757, 1543, 1519, 1460, 1437, 1384, 1314, 1257, 1211, 1184, 1097, 1016, 992, 935, 880, 856, 792, 757, 720, 626, 565, 530, 440.

Smp.: 188 °C (dec.)

EA: $C_{64}H_{98}N_6Ga_2Sb_2$ (1306.42 g/mol) gefunden (berechnet) [%]: C 57.71 (57.60), H 7.43 (7.40), N 6.27 (6.30).

6.5.4 Synthese von [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ 19



$C_{58}H_{82}N_4Cl_2Ga_2Sb_2$
1289.17 g/mol

19

Ansatz:

Methode A

ddpGa **4**	100.00 mg	0.205 mmol
$SbCl_3$	23.40 mg	0.103 mmol

Methode B

[ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17**	30.00 mg	0.023 mmol
$GaCl_3$	8.10 mg	0.046 mmol

Durchführung:

Methode A: In einem J.-Young-NMR-Röhrchen werden ddpGa **4** und $SbCl_3$ in 0.5 mL Toluol-d$_8$ gelöst und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei von gelb nach gräulich grün. Nach Lagerung für weitere zwei Tage bei Raumtemperatur werden grüne Kristalle erhalten, welche zur Aufreinigung in Toluol umkristallisiert werden.

Methode B: In einem J.-Young-NMR-Röhrchen werden [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17** und $GaCl_3$ in 0.5 mL Toluol-d$_8$ gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei von rot nach gelblich grün, wobei ein grüner kristalliner Feststoff ausfällt. Nach 24 h Reaktionszeit kann über NMR-spektroskopische Untersuchungen kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Nach weiterer Lagerung für 24 h bei Raumtemperatur werden grüne Kristalle isoliert, gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analytische Charakterisierung:

Ausbeute: 15.2 mg (51.3 %, 0.01 mmol (**Meth. B**)) eines grünen kristallinen Feststoffs.

^{1}H-NMR (300 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ [ppm] = 7.11-6.91 (m, 6 H, C_6H_3-2,6-$^{i}Pr_2$), 4.97 (s, 1 H, γ-C*H*), 3.91 (sept, 2 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.7 Hz, C*H*$(CH_3)_2$), 3.05 (sept, 2 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.7 Hz, C*H*$(CH_3)_2$), 1.63 (s, 6 H, ArNCC*H*$_3$), 1.38 (d, 6 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.7 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.20 (d, 6 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.7 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.11 (d, 6 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.7 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.01 (d, 6 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.7 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$).

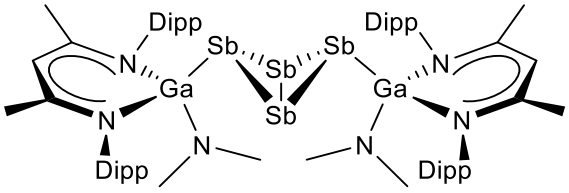
^{13}C{^{1}H}-NMR (75 MHz, Benzol-d_6, 300 K): δ [ppm] = 169.5 (ArN*C*CH$_3$), 145.5, 142.9, 141.6, 125.8, 124.5 (Ar*C*), 98.4 (γ-*C*H), 30.0, 28.4 (*C*H$(CH_3)_2$), 27.8, 25.2, 24.9, 24.8 (CH(*C*H$_3$)$_2$), 24.3 (ArNC*C*H$_3$).

IR (ATR) ν [cm^{-1}] = 3059, 2960, 2925, 2867, 1551, 1520, 1463, 1436, 1385, 1314, 1261, 1176, 1099, 1017, 939, 863, 793, 770, 711, 637, 525.

Smp.: 240 °C (dec.)

EA: $C_{58}H_{82}N_4Cl_2Ga_2Sb_2$ (1289.17 g/mol) gefunden (berechnet) [%]: C 54.50 (54.04), H 6.43 (6.41), N 4.28 (4.35).

6.5.5 Synthese von [ddp(Me$_2$N)Ga$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] 20



20

$C_{62}H_{94}N_6Ga_2Sb_4$
1549.94 g/mol

Ansatz:

[ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17**	25 mg	0.019 mmol

Durchführung:

In einem J.-Young-NMR-Röhrchen wird [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17** in 0.5 mL Toluol-d$_8$ vorgelegt und für 24 Stunden bei 120 °C thermolysiert. Die Farbe der Reaktions-lösung ändert sich dabei von rot zu orange, über NMR-spektroskopische Untersuchungen kann kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Reaktionsrückstand in 0.5 mL warmen Hexan gelöst. Nach Lagerung der Lösung für 24 Stunden bei 0 °C wird **20** in Form von orangen Kristallen isoliert.

Analytische Charakterisierung:

Ausbeute: 12.4 mg (84 %, 0.008 mmol) eines orangen, kristallinen Feststoffs.

^{1}H-NMR (300 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 7.26-7.12 (m, 6 H, C$_6$*H*$_3$-2,6-^{i}Pr$_2$), 4.64 (s, 1 H, γ-C*H*), 3.35 (m, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 3.15 (m, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 2.80 (br s, 3 H, N*Me*$_2$), 2.70 (br s, 3 H, N*Me*$_2$), 1.50 (s, 6 H, ArNCC*H*$_3$), 1.44 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.34 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.23 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.06 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$).

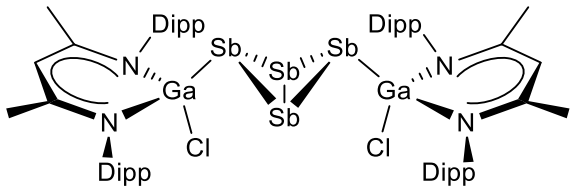
^{13}C{^{1}H}-NMR (75 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 168.1 (ArN*C*CH$_3$), 145.3, 143.3, 143.1, 127.5, 125.8, 124.7 (Ar*C*), 97.0 (γ-*C*H), 46.9, 44.7, 44.6 (N(*C*H$_3$)$_2$), 29.5, 28.0 (*C*H(CH$_3$)$_2$), 26.2, 25.6, 25.2, 24.8 (CH(*C*H$_3$)$_2$), 23.9 (ArNC*C*H$_3$).

IR (ATR) ν [cm^{-1}] = 2961, 2925, 2865, 2751, 1547, 1520, 1460, 1436, 1394, 1316, 1259, 1167, 1089, 1014, 965, 937, 856, 791, 758, 706, 544.

Smp.: 200 – 208 °C (dec.)

EA: $C_{62}H_{94}N_6Ga_2Sb_4$ (1549.94 g/mol) gefunden (berechnet) [%]: C 47.85 (48.05), H 6.17 (6.11), N 5.63 (5.42).

6.5.6 Synthese von [ddp(Cl)Ga$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] 21



$C_{58}H_{82}N_4Cl_2Ga_2Sb_4$
1532.69 g/mol

21

Ansatz:

[ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** 30 mg 0.023 mmol

Durchführung:

In einem J.-Young-NMR-Röhrchen wird [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** in 0.5 mL Toluol-d$_8$ vorgelegt und für sieben Tage bei 130 °C thermolysiert. Die Farbe der Reaktions-lösung ändert sich dabei von grün zu gelb, über NMR-spektroskopische Untersuchungen kann kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Nach Lagerung der Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur wird **21** in Form von gelben Kristallen erhalten.

Analytische Charakterisierung:

Ausbeute: 10.0 mg (56 %, 0.0065 mmol) eines gelben, kristallinen Feststoffs.

^{1}H-NMR (500 MHz, Benzol-d$_6$, 300 K): δ [ppm] = 7.27-7.09 (m, 6 H, C$_6$*H*$_3$-2,6-^{i}Pr$_2$), 4.79 (s, 1 H, γ-C*H*), 3.63 (m, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 3.05 (m, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 1.52 (s, 6 H, ArNCC*H*$_3$), 1.52 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.5 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.41 (d, 6 H, $^3J_{H\,H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.17 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0.97 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$).

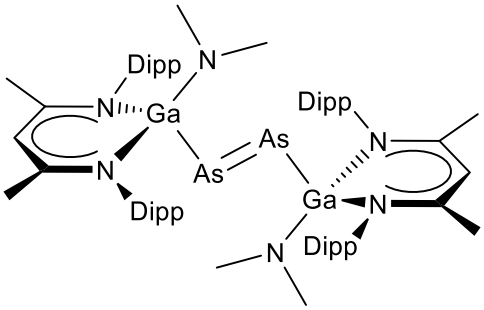
^{13}C{^{1}H}-NMR (150 MHz, Benzol-d$_6$, 300 K): δ [ppm] = 168.6 (ArN*C*CH$_3$), 146.2, 142.9, 141.0, 126.0, 124.2 (Ar*C*), 97.4 (γ-*C*H), 29.9, 28.1 (*C*H(CH$_3$)$_2$), 27.8, 24.8, 24.7, 24.6 (CH(*C*H$_3$)$_2$), 23.7 (ArNC*C*H$_3$).

IR (ATR) ν [cm^{-1}] = 2958, 2917, 2860, 1521, 1441, 1383, 1320, 1257, 1171, 1096, 1021, 935, 866, 798, 757, 677, 631, 528, 441.

Smp.: 194 °C (dec.)

EA: $C_{58}H_{82}N_4Cl_2Ga_2Sb_4$ (1532.69 g/mol) gefunden (berechnet) [%]: C 45.40 (45.45), H 5.34 (5.39), N 3.71 (3.66).

6.5.7 Synthese von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$As$_2$ 22



$C_{62}H_{94}N_6Ga_2As_2$
1212.74 g/mol

22

Ansatz:

ddpGa **4**	132.00 mg	0.272 mmol	
As(NMe$_2$)$_3$ **14**	28.12 mg	0.136 mmol	25.00 µL

Durchführung:

In einem 10 mL Schlenkkolben wird ddpGa **4** vorgelegt und in 1.5 mL Mesitylen gelöst. Anschließend wird As(NMe$_2$)$_3$ **14** hinzugegeben und die Reaktionslösung für 5 Tage bei 165 °C gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung verändert sich in diesem Zeitraum von gelb nach orangerot und ein rötlichbrauner, unlöslicher Feststoff fällt aus. Der Feststoff wird isoliert und mit wenigen mL Hexan gewaschen.

Analytische Charakterisierung:

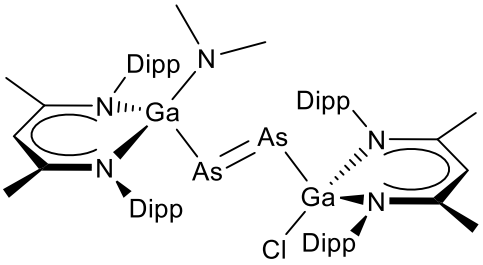
Ausbeute: 21.8 mg (13.3 %, 0.02 mmol) eines rötlich brauen Feststoffs.

IR (ATR) ν [cm^{-1}] = 3060, 2958, 2923, 2866, 2758, 1589, 1521, 1460, 1438, 1383, 1317, 1257, 1174, 1099, 1056, 1017, 975, 934, 885, 794, 757, 639, 600, 497, 478, 447.

Smp.: 248 °C (dec.)

EA: $C_{62}H_{94}N_6Ga_2As_2$ (1212.74 g/mol) gefunden (berechnet) [%]: C 61.27 (61.40), H 7.82 (7.81), N 6.89 (6.93).

6.5.8 Synthese von [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] 23



$C_{60}H_{88}N_5ClGa_2As_2$
1204.12 g/mol

23

Ansatz:

ddpGa **4**	100.00 mg	0.205 mmol	
Me_2NAsCl_2 **15**	19.56 mg	0.103 mmol	10.62 µL

Durchführung:

In einem J.-Young-NMR-Röhrchen werden ddpGa **4** und Me_2NAsCl_2 **15** in 0.5 mL Toluol-d_8 gelöst und bei Raumtemperatur für 24 h gerühr. Die Reaktionslösung färbt sich im Laufe der Reaktion von gelb nach dunkel rot, wobei ein rötlich brauner Feststoff ausfällt. Nach 24 h Reaktionszeit kann über NMR-spektroskopische Untersuchungen kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Der Feststoff wird isoliert und in Toluol umkristallisiert um rötlichbraune Kristalle zu erhalten.

Analytische Charakterisierung:

Ausbeute: 43.2 mg (34.8 %, 0.04 mmol) eines rötlich braunen Feststoffs.

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d_8, 300 K): δ [ppm] = 7.11-6.86 (m, 12 H, C_6H_3-2,6-^{i}Pr$_2$), 4.87 (s, 1 H, γ-C*H*), 4.72 (s, 1 H, γ-C*H*), 3.77 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 3.54 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 3.17 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 2.95 (br s, 3 H, N(C*H*$_3$)$_2$, 2.77 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 2.37 (br s, 3 H, N(C*H*$_3$)$_2$, 1.63 (s, 6 H, ArNCC*H*$_3$), 1.60 (s, 6 H, ArNCC*H*$_3$), 1.31 (m, 18 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.21 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.13 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.02 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0.98 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0.97 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$).

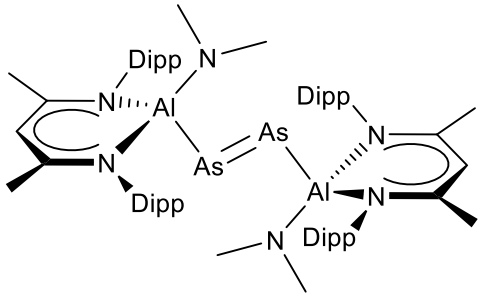
^{13}C{^{1}H}-NMR (150 MHz, Toluol-d_8, 300 K): δ [ppm] = 169.0, 168.4 (ArN*C*CH$_3$), 146.0, 145.1, 142.9, 142.5, 142.4, 141.3, 127.1, 127.0, 125.1, 124.5, 124.4, 123.7 (Ar*C*), 97.3, 96.3 (γ-*C*H), 44.8, 44.2 (N(*C*H$_3$)$_2$), 29.7, 29.2, 28.1, 28.0 (*C*H(CH$_3$)$_2$), 27.0, 25.8, 25.1, 24.8, 24.7, 24.5, 24.1 (CH(*C*H$_3$)$_2$), 23.7, 23.6 (ArNC*C*H$_3$).

IR (ATR) ν [cm^{-1}] = 2965, 2866, 2754, 1549, 1520, 1434, 1386, 1314, 1256, 1175, 1100, 1018, 975, 937, 856, 792, 754, 634, 546, 523, 856, 438.

Smp.: 239 °C

EA: $C_{60}H_{88}N_5ClGa_2As_2$ (1204.12 g/mol) gefunden (berechnet) [%]: C 60.06 (59.85), H 7.40 (7.37), N 6.04 (5.82).

6.5.9 Synthese von [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ 24



24

$C_{62}H_{94}N_6Al_2As_2$
1127.26 g/mol

Ansatz:

ddpAl **3**	30.00 mg	0.068 mmol	
As(NMe$_2$)$_3$ **14**	6.98 mg	0.034 mmol	6.21 µL

Durchführung:

In einem J.-Young-NMR-Röhrchen wird ddpAl **3** in Toluol-d$_8$ gelöst (0.5 mL), anschließend wird As(NMe$_2$)$_3$ **14** via Eppendorf-Pipette hinzupipettiert. Die Reaktionslösung wird für 4 h bei 80 °C geheizt, dabei färbt sich die Reaktionslösung von rot zu rötlich braun. Nach 4 h Reaktionszeit kann über NMR-spektroskopische Untersuchungen kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Nach Lagerung von 3 Tagen bei Raumtemperatur werden blassgelbe Kristalle aus der Reaktionslösung erhalten.

Analytische Charakterisierung:

Ausbeute: 13.0 mg (35.6 %, 0.01 mmol) eines hellgelben kristallinen Feststoffs.

^{1}H-NMR (500 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 7.12-6.94 (m, 6 H, C$_6$*H*$_3$-2,6-^{i}Pr$_2$), 4.92 (s, 1 H, γ-C*H*), 3.53 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 2.93 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 2.69 (s, 3 H, N(C*H*$_3$)$_2$), 2.36 (s, 3 H, N(C*H*$_3$)$_2$), 1.61 (s, 6 H, ArNCC*H*$_3$), 1.28 (m, 12 H, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0.99 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0.96 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$).

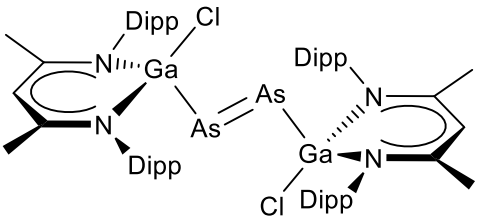
^{13}C{^{1}H}-NMR (125 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 169.4 (ArN*C*CH$_3$), 145.4, 143.2, 142.1, 126.9, 124.4, 124.2 (Ar*C*), 98.0 (γ-*C*H), 44.2, 42.5 (N(*C*H$_3$)$_2$), 29.2, 28.1 (*C*H(CH$_3$)$_2$), 25.8, 25.2, 24.8, 24.7 (CH(*C*H$_3$)$_2$), 23.7 (ArNC*C*H$_3$).

IR (ATR) ν [cm^{-1}] = 2962, 2866, 2758, 1622, 1521, 1435, 1389, 1314, 1257, 1166, 1092, 1014, 980, 935, 865, 790, 758, 711, 642, 619, 544, 524, 428.

Smp.: 275 °C

EA: $C_{62}H_{94}N_6Al_2As_2$ (1127.26 g/mol) gefunden (berechnet) [%]: C 65.88 (66.06), H 8.34 (8.41), N 7.51 (7.46).

6.5.10 Synthese von [ddp(Cl)Ga]$_2$As$_2$ 25



$C_{58}H_{82}N_4Cl_2Ga_2As_2$
1195.49 g/mol

25

Ansatz:

ddpGa **4**	100 mg	0.205 mmol	
$AsCl_3$	18.67 mg	0.103 mmol	8.64 µL

Durchführung:

In einem J.-Young-NMR-Röhrchen wird ddpGa **4** in Toluol-d$_8$ gelöst (0.5 mL), anschließend wird $AsCl_3$ via Eppendorf-Pipette hinzupipettiert. Dabei färbt sich die Reaktionslösung langsam von gelb nach rotbraun. Nach 24 h Reaktionszeit kann über NMR-spektroskopische Untersuchungen kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Nach Lagerung der Reaktionslösung über Nacht bei 0 °C werden grüne Kristalle erhalten.

Analytische Charakterisierung:

Ausbeute: 12.8 mg (10.7 %, 0.01 mmol) eines grünen kristallinen Feststoffs.

^{1}H-NMR (500 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 7.08-6.89 (m, 6 H, C$_6$*H*$_3$-2,6-^{i}Pr$_2$), 4.85 (s, 1 H, γ-C*H*), 3.77 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 2.90 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 1.61 (s, 6 H, ArNCC*H*$_3$), 1.35 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.7 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.24 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.09 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0.97 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$).

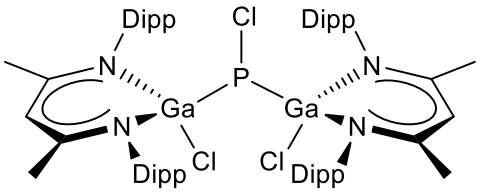
^{13}C{^{1}H}-NMR (125 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 169.1 (ArN*C*CH$_3$), 145.8, 142.7, 140.7, 127.4, 124.7, 124.1 (Ar*C*), 97.3 (γ-*C*H), 29.7, 28.0 (*C*H(CH$_3$)$_2$), 27.2, 24.8, 24.7, 23.9 (CH(*C*H$_3$)$_2$), 23.6 (ArNC*C*H$_3$).

IR (ATR) ν [cm^{-1}] = 3064, 2966, 2862, 1556, 1521, 1461, 1437, 1382, 1359, 1312, 1260, 1174, 1100, 1054, 1016, 935, 865, 790, 753, 711, 635, 526, 440.

Smp.: 255 °C (dec.)

EA: $C_{58}H_{82}N_4Cl_2Ga_2As_2$ (1195.49 g/mol) gefunden (berechnet) [%]: C 58.12 (58.27), H 6.85 (6.91), N 4.55 (4.69).

6.5.11 Synthese von [ddp(Cl)Ga]$_2$PCl 26



$C_{58}H_{82}N_4Ga_2PCl_3$
1112.08 g/mol

26

Ansatz:

ddpGa **4**	250 mg	0.513 mmol	
PCl_3	35.22 mg	0.256 mmol	22.43 µL

Durchführung:

In einem 10 mL Schlenkkolben wird ddpGa **4** vorgelegt und in 2.5 ml Toluol unter Rühren gelöst. Die Lösung wird anschließend mittels eines Isopropanol/Stickstoff-Kältebades auf ca. −40 °C heruntergekühlt. Daraufhin erfolgt die tropfenweise Zugabe von PCl_3 via Einwegspritze innerhalb eines Zeitraumes von etwa 10 Minuten. Die zunächst gelbliche Lösung färbt sich daraufhin bräunlich-orange. Die Lösung wird über Nacht im Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es resultiert ein hellgrüner Feststoff, welcher von der Mutterlauge getrennt und im Vakuum getrocknet wird.

Analytische Charakterisierung:

Ausbeute: 72.5 mg (25.4 %, 0.07 mmol) eines hellgrünen Feststoffs.

^{1}H-NMR (600 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 7.10-6.93 (m, 6 H, C$_6$*H*$_3$-2,6-^{i}Pr$_2$), 4.81 (s, 1 H, γ-C*H*), 3.55 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.7 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 3.22 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 1.46 (s, 6 H, ArNCC*H*$_3$), 1.21 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.18 (m, 12 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.6 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0.98 (d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (150 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 169.9 (ArN*C*CH$_3$), 145.6, 143.2, 142.1, 127.9, 127.5, 123.8 (Ar*C*), 98.2 (γ-*C*H), 29.5, 28.3 (*C*H(CH$_3$)$_2$), 27.4, 25.1, 24.6, 24.3 (CH(*C*H$_3$)$_2$), 24.0 (ArNC*C*H$_3$).

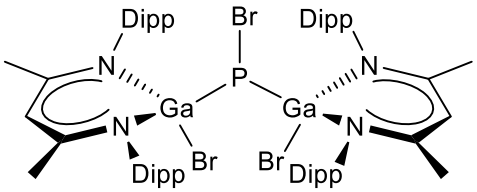
^{31}P-NMR (243 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 0.52.

IR (ATR) ν [cm^{-1}] = 3063, 2965, 2925, 2866, 1521, 1461, 1437, 1382, 1314, 1254, 1177, 1099, 1018, 937, 865, 794, 757, 708, 639, 533, 474, 441, 399.

Smp.: 230 °C

EA $C_{58}H_{82}N_4Ga_2PCl_3$ (1112.08 g/mol) gefunden (berechnet) [%]: C 62.60 (62.64), H 7.63 (7.43), N 5.33 (5.04).

6.5.12 Synthese von [ddp(Br)Ga]$_2$PBr 27



$C_{58}H_{82}N_4Ga_2PBr_3$
1245.43 g/mol

27

Ansatz:

ddpGa **4**	100 mg	0.205 mmol	
PBr_3	27.77 mg	0.103 mmol	9.74 µL

Durchführung:

In einem J.-Young-NMR-Röhrchen wird ddpGa **4** in Toluol-d$_8$ gelöst (0.5 mL), anschließend wird PBr_3 via Eppendorf-Pipette hinzupipettiert. Dabei färbt sich die Reaktionslösung langsam von gelb nach dunkelorange. Nach 24 h Reaktionszeit kann über NMR-spektroskopische Untersuchungen kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Nach Lagerung der Reaktionslösung für drei Tage bei −30 °C wird ein hellgelber kristalliner Feststoff erhalten.

Analytische Charakterisierung:

Ausbeute: 48.3 mg (47.1 %, 0.04 mmol) eines hellgelben kristallinen Feststoffs.

^{1}H-NMR (500 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 6.98-6.91 (m, 6 H, C$_6$*H*$_3$-2,6-^{i}Pr$_2$), 4.87 (s, 1 H, γ-C*H*), 3.63 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 3.22 (sept, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 1.47 (s, 6 H, ArNCC*H*$_3$), 1.21 (br d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.5 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.20 (br d, 12 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0.96 (br d, 6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = 169.9 (ArN*C*CH$_3$), 145.7, 143.3, 142.4, 127.6, 125.1, 123.7 (Ar*C*), 98.6 (γ-*C*H), 29.6, 28.4 (*C*H(CH$_3$)$_2$), 28.2, 25.1, 24.6, 24.5 (CH(*C*H$_3$)$_2$), 24.1 (ArNC*C*H$_3$).

^{31}P-NMR (202 MHz, Toluol-d$_8$, 300 K): δ [ppm] = −42.9.

IR (ATR) ν [cm^{-1}] = 2962, 2925, 2867, 1517, 1437, 1382, 1316, 1256, 1176, 1099, 1017, 935, 863, 797, 757, 639, 531, 450, 388.

Smp.: 222 °C

EA $C_{58}H_{82}N_4Ga_2PBr_3$ (1245.43 g/mol) gefunden (berechnet) [%]: C 56.10 (55.93), H 6.71 (6.64), N 4.71 (4.50).

7. Literaturverzeichnis

[1] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* 102., stark umgearb. und verb. Aufl. von Nils Wiberg, De Gruyter, Berlin, **2007**.

[2] C. Elschenbroich, *Organometallchemie.* 6., überarb. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**.

[3] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113–1118.

[4] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289–300.

[5] W. Uhl, M. Layh, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 139–154.

[6] M. Tacke, H. Schnoeckel, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2895–2896.

[7] M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, *604*, 35–38.

[8] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594–595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 564–565.

[9] D. Loos, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 37–40.

[10] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4444–4446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274–4276.

[11] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991–1992.

[12] a) S. González-Gallardo, T. Bollermann, R. A. Fischer, R. Murugavel, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3136–3170; b) C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176; c) P. Jutzi, *Comment. Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 123–144; d) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2237–2244; e) S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6416–6428; f) L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3066; g) Y.-C. Tsai, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 722–758; h) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396; i) R. Baker, C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1857–1869; j) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 129–149; k) H. W. Roesky, S. S. Kumar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2005**, 4027–4038; l) M. N. Sudheendra Rao, H. W. Roesky, G. Anantharaman, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 4–14.

[13] L. deVries, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1838.

[14] U. Burger, A. Delay, F. Mazenod, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2106–2111.

[15] D. Feitler, G. M. Whitesides, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 466–469.

[16] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119–121.

[17] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie.* 3., völlig neu bearb. Aufl., VCH, Weinheim, New York, **1986**.

[18] a) G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11–19; b) T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877–878.

[19] a) P. Jutzi in *Adv.in Organomet. Chem.* (Eds.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, Orlando, **1986**, 217–295; b) P. H. M. Budzelaar, J. J. Engelberts, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **2003**, *22*, 1562–1576.

[20] a) F. G. Bordwell, M. J. Bausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6188–6189; b) P. G. Gassman, D. W. Macomber, J. W. Hershberger, *Organometallics* **1983**, *2*, 1470–1472.

[21] W. Piers, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 131–155.

[22] D. J. Mindiola, P. L. Holland, T. H. Warren, *Inorg. Synth.* **2010**, *35*, 1–55.

[23] a) W. J. Barry, I. L. Finar, E. F. Mooney, *Spectrochim. Act.* **1965**, *21*, 1095–1099; b) L. C. Dorman, *Tetrahed. Lett.* **1966**, *7*, 459–464; c) S. G. McGeachin, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1903–1912.

[24] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *309*, 1699–1700.

[25] M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3465–3469.

[26] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514–1516.

[27] A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2990–3000.

[28] a) E. Rossetto, M. Caovilla, D. Thiele, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Appl. Catal. A-Gen.* **2013**, *454*, 152–159; b) M. N. Alnajrani, F. S. Mair, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15727–15736.

[29] D. W. Randall, S. D. George, P. L. Holland, B. Hedman, K. O. Hodgson, W. B. Tolman, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11632–11648.

[30] T. J. Tague, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8611–8616.

[31] a) K. Kawaguchi, E. Kagi, T. Hirano, S. Takano, S. Saito, *Astrophys. J.* **1993**, L39-L42; b) S. Petrie, *Aust. J. Chem.* **2003**, *56*, 259.

[32] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.

[33] S. J. Bonyhady, S. P. Green, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3017–3021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2973–2977.

[34] M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2215–2217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2185–2187.

[35] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938–955.

[36] A. Stasch, C. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5659–5672.

[37] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.

[38] J. Overgaard, C. Jones, A. Stasch, B. B. Iversen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4208–4209.

[39] R. Köppe, P. Henke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8868–8872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8740–8744.

[40] C. Jones, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 59.

[41] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9219–9223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9079–9083.

[42] S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, R. Haack, G. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2014**, *50*, 927–929.

[43] C. Jones, L. McDyre, D. M. Murphy, A. Stasch, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1511–1513.

[44] S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 865–869.

[45] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115–121.

[46] C. Jones, S. J. Bonyhady, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12315–12325.

[47] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881–9884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704.

[48] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9855–9857.

[49] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449–1461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1386–1397.

[50] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376–1378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1362–1364.

[51] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828–1830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1729–1731.

[52] H.-J. Koch, S. Schulz, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1107–1109.

[53] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305–1314.

[54] P. Jutzi, L. O. Schebaum, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 176–179.

[55] a) R. J. Baker, C. Jones, *J. Chem.* Soc., *Dalton Trans.* **2005**, 1341–1348; b) M. L.H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S.R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763–2765.

[56] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 894–896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 860–862.

[57] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *J. Chem.* Soc., *Chem. Commun.* **2004**, 1818–1819.

[58] B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith, *Organometallics* **1998**, *17*, 3070–3076.

[59] N. J. Hardman, A. D. Phillips, P. P. Power in *ACS Symposium Series* (Ed.: Shapiro, Pamela J., Atwood, David A.), American Chemical Society, Washington, DC, **2002**, 2–15.

[60] Shapiro, Pamela J., Atwood, David A. *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington, DC, **2002**.

[61] C.-H. Chen, M.-L. Tsai, M.-D. Su, *Organometallics* **2006**, *25*, 2766–2773.

[62] Y. Peng, H. Fan, H. Zhu, H. W. Roesky, J. Magull, C. E. Hughes, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3525–3527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3443–3445.

[63] G. Prabusankar, A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7976–7980.

[64] N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2230–2232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2172–2174.

[65] N. J. Hardman, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2474–2475.

[66] H. Zhu, J. Chai, V. Jancik, H. W. Roesky, W. A. Merrill, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10170–10171.

[67] Y. Peng, H. Fan, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6316–6318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6190–6192.

[68] H. Zhu, J. Chai, H. Fan, H. W. Roesky, C. He, V. Jancik, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, W. A. Merrill, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5220–5223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5090–5093.

[69] H. Zhu, R. B. Oswald, H. Fan, H. W. Roesky, Q. Ma, Z. Yang, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, K. Starke, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5100–5108.

[70] A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7279–7285.

[71] G. Prabusankar, C. Gemel, M. Winter, R. W. Seidel, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6041–6047.

[72] G. Prabusankar, A. Kempter, C. Gemel, M.-K. Schröter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7344–7347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7234–7237.

[73] a) N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667–2679; b) A. Kempter, C. Gemel, N. J. Hardman, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3133–3138; c) A. Kempter, C. Gemel, T. Cadenbach, R. A. Fischer, *Organometallics* **2007**, *26*, 4257–4264.

[74] C. J. Allan, C.L.B. Macdonald in *Comp. Inorg. Chem. II* (Ed.: C. J. Allan, C. L. B. Macdonald), Elsevier, **2013**, 485–566.

[75] T. Sasamori, N. Tokitoh, *J. Chem Soc*., *Dalton Trans.* **2008**, 1395–1408.

[76] H. Köhler, A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 807–814.

[77] a) W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2296–2304; b) J. J. Daly, L. Maier, *Nature* **1964**, *203*, 1167–1168; c) J. J. Daly, L. Maier, *Nature* **1965**, *208*, 383–384; d) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 6147; e) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4789; f) J. J. Daly, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 428.

[78] a) P. Ehrlich, *Lancet* **1907**, *170*, 351–353; b) P. Ehrlich, A. Bertheim, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 1260–1269; c) P. Ehrlich, A. Bertheim, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 756–766.

[79] a) K. Hedberg, E. W. Hughes, J. Waser, *Acta Cryst* **1961**, *14*, 369–374; b) A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* **1983**, *2*, 327–331; c) N. C. Lloyd, H. W. Morgan, B. K. Nicholson, R. S. Ronimus, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 963–966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 941–944.

[80] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.

[81] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5506–5507.

[82] S. Nagase, S. Suzuki, T. Kurakake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *34*, 1724–1726.

[83] a) N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 433–434; b) N. Tokitoh, *Science* **1997**, *277*, 78–80.

[84] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.

[85] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357–3367.

[86] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 383–386.

[87] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2582–2593.

[88] M. Bouslikhane, H. Gornitzka, J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 275–279.

[89] T. Sasamori, Y. Arai, N. Takeda, R. Okazaki, Y. Furukawa, M. Kimura, S. Nagase, N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 661–675.

[90] D. Dange, A. Davey, J. A. B. Abdalla, S. Aldridge, C. Jones, *J Chem. Soc*., Chem. *Commun.* **2015**, *51*, 7128–7131.

[91] M. Sakagami, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 690–693.

[92] R. Wolf, J. Fischer, R. C. Fischer, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *16*, 2515–2521.

[93] G. Prabusankar, C. Gemel, P. Parameswaran, C. Flener, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5634–5637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5526–5529.

[94] I. Vránová, M. Alonso, R. Lo, R. Sedlák, R. Jambor, A. Růžička, F. de Proft, P. Hobza, L. Dostál, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16917–16928.

[95] C. von Hänisch, D. Nikolova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *23*, 4770–4773.

[96] C. Ganesamoorthy, C. Wölper, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4276–4281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4204–4209.

[97] C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11771–11775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11587–11591.

[98] C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *J. Chem. Soc*., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12382–12384.

[99] C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2015**, *34*, 2991–2996.

[100] C. Ganesamoorthy, G. Bendt, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5153–5159.

[101] C. Helling, *Synthese, Struktur und Reaktivität eines Gallium-stabilisierten Dibismutens*, Vertiefungsarbeit, Universität Duisburg-Essen, **2017**.

[102] M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2794–2799.

[103] H. Hibbert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 160–162.

[104] W. J. C. Dyke, W. C. Davies, W. J. Jones, *J. Chem. Soc.* **1930**, 463–467.

[105] a) K. Moedritzer, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 609–610; b) H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 169–178.

[106] A. Kiennemann, G. Levy, F. Schué, C. Taniélian, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 143–148.

[107] Synthese erfolgte analog zu K. Moedrizer, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 609-610.

[108] M. Bochmann, X. Song, M. B. Hursthouse, A. Karaulov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1649.

[109] L. Tuscher, C. Helling, C. Ganesamoorthy, J. Krüger, C. Wölper, W. Frank, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12297–12304.

[110] K. Mödritzer, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2637–2640.

[111] a) H.-J. Vetter, H. Nöth, *Z. anorg. allg. Chem.* **1964**, *330*, 233–244; b) K. Moedritzer, J. R. van Wazer, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 139–144.

[112] S. Harder, *Organometallics* **2002**, *21*, 3782–3787.

[113] P. J. Bailey, C. M. E. Dick, S. Fabre, S. Parsons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1655–1661.

[114] V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7120–7121.

[115] H. Hao, H. W. Roesky, Y. Ding, C. Cui, M. Schormann, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, B. Žemva, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *115*, 143–147.

[116] A. P. Dove, V. C. Gibson, P. Hormnirun, E. L. Marshall, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans* **2003**, *102*, 3088–3097.

[117] L. Tuscher, *Synthese und Reaktivität niedervalenter Hauptgruppenelement-verbindungen*, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, **2014**.

[118] L. Dütsch, M. Fleischmann, S. Welsch, G. Balázs, W. Kremer, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3311–3317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3256–3261.

[119] P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, *9*, 1459–1463.

[120] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 553–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 544–545.

[121] R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1056–1057.

[122] a) O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110–4112; b) J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 499–501; c) 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; d) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256; e) S. Heinl, S. Reisinger, C. Schwarzmaier, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7769–7773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7639–7642; f) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9223–9227; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9077–9081; g) S. Heinl, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3221–3225.

[123] a) J. Bresien, K. Faust, C. Hering-Junghans, J. Rothe, A. Schulz, A. Villinger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1998–2007; b) J. Bresien, A. Schulz, A. Villinger, *Phosphorus Sulfur* **2016**, *191*, 601–604.

[124] a) Y. Wang, G. H. Robinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337–345; b) A. Sidiropoulos, B. Osborne, A. N. Simonov, D. Dange, A. M. Bond, A. Stasch, C. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14858–14864.

[125] R. Kretschmer, D. A. Ruiz, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8315–8318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8176–8179.

[126] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.

[127] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 161–166.

[128] S. Schulz, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 275–278.

[129] A. Kuczkowski, S. Fahrenholz, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2004**, *23*, 3615–3621.

[130] C. Ganesamoorthy, C. Helling, C. Wölper, W. Frank, E. Bill, G. E. Cutsail, S. Schulz, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 87.

[131] S. S. Chitnis, Y.-Y. Carpenter, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4963–4966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4863–4866.

[132] S. S. Chitnis, A. P. M. Robertson, N. Burford, J. J. Weigand, R. Fischer, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2559–2574.

[133] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770–774.

[134] H. Zhang, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3437–3444.

[135] V. Kumar, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 8470–8473.

[136] a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.

[137] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

[138] a) B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

[139] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Claredon Press, Oxford, U. K., **1990**.

[140] a) A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403; b) B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683–686; c) A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892–1918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1808–1832.

[141] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.

[142] S. Raub, G. Jansen, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *106*, 223–232.

[143] C.-H. Lai, M.-D. Su, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2487–2499.

[144] R. L. Wells, M. F. Self, R. A. Baldwin, P. S. White, *J. Coord. Chem.* **1994**, *33*, 279–285.

[145] M. A. Petrie, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1309–1312.

[146] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, K. Nättinen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1915.

[147] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2001**, *20*, 2405–2408.

[148] K. Knabel, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1095–1114.

[149] a) T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 450–462; b) V. Cappello, J. Baumgartner, A. Dransfeld, M. Flock, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2393–2405; c) B. Buster, A. A. Diaz, T. Graham, R. Khan, M. A. Khan, D. R. Powell, R. J. Wehmschulte, *Inorg. Chim. Act.* **2009**, *362*, 3465–3474; d) E. B. Hulley,

P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Chem. Soc*., *Chem. Commun.* **2009**, 6412–6414; e) L. Liu, D. A. Ruiz, F. Dahcheh, G. Bertrand, R. Suter, A. M. Tondreau, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2335–2341.

[150] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7050–7052.

[151] a) H. Hope, D. C. Pestana, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 726–727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 691–693.

[152] R. Pitschnig, J. Ebels, M. Nieger, N. Zoche, M. Jansen, E. Niecke, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 1039–1042.

[153] A. S. Batsanov, S. M. Cornet, K. B. Dillon, A. E. Goeta, P. Hazendonk, A. L. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *366*, 4622–4628.

[154] I. D. Eubanks, F. J. Abbott, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1708–1709.

[155] F. Deyhimi, J. A. Coles, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1752–1759.

[156] J. Prust, K. Most, I. Müller, E. Alexopoulos, A. Stasch, I. Usón, H. W. Roesky, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 2032–2037.

[157] W. Uhlig, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1674–1678.

[158] M. Rusek, T. Komossa, G. Bendt, S. Schulz, *J. Cryst. Growth* **2017**, *470*, 128–134.

[159] a) W. Dmowski, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *26*, 379–394; b) T. Tsuruta, T. Narita, Y. Nitadori, T. Irie, *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 3255–3263.

[160] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, *12*, 735–737.

[161] TopSpin: *Version 3.2,* Bruker BioSpin GmbH, D-76287 Rheinstetten, Deutschland, **2013**.

[162] MestReNova: *Version 6.0.2-5475,* Mestrelab Research S.L., 15706 Santiago de Compostella, Spanien, **2009**.

[163] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

[164] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst A* **2008**, *64*, 112–122.

[165] Diamond: *Version 3.2k,* Crystal Impact, D-53227 Bonn, Deutschland, **2014**.

[166] OPUS: *Version 6.5.4,* Bruker Optik GmbH, D-76275 Ettlingen, Deutschland, **2008**.

[167] OriginPro 2018G: *Version 95G,* OriginLab Corporation, Northampton, MA 01060, USA, **2017**.

[168] a) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*: 102 Tabellen. 7., überarb. Aufl., Thieme, Stuttgart u.a., **2005**; b) H. Friebolin, C. M. Thiele, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*: Eine Einführung. 5., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.

[169] a) P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie.* 4., vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) G. Schwedt, T. C. Schmidt, O. J. Schmitz, *Analytische Chemie*: Grundlagen, Methoden und Praxis. Dritte, überarbeitete und aktualisierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2017**.

[170] a) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung.* 6., aktualisierte Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**; b) W. Borchardt-Ott, H. Sowa, *Kristallographie*: Eine Einführung für Naturwissenschaftler. 8., überarb. u. akt. Aufl. 2013, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2013**.

[171] D. Schwarzenbach, *Kristallographie*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2001**.

8. Danksagung

An dieser Stelle soll mein Dank an all diejenigen Menschen gerichtet werden, welche mich durch Ihre Hilfsbereitschaft, Ihre Anregungen und fortwährende Diskussionsbereitschaft bei dieser Arbeit unterstützt haben.

An erster Stelle gilt mein tiefer Dank meinem Hochschullehrer und Doktorvater Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz, welcher mir nach dem erfolgreichen Abschluss meiner Masterarbeit die Chance bot, in seinem Arbeitskreis zu promovieren. Ich danke Ihm von Herzen für die Betreuung dieser Arbeit, als auch für die immerwährenden fachlichen Diskussionen und Ratschläge, welche maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Des Weiteren möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. Georg Jansen für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit bedanken.

Ganz besonders muss ich an dieser Stelle Herrn Dr. Chelladurai Ganesamoorthy danken, welcher mich bereits in meiner Masterarbeit anleitete und mir über den gesamten Promotionszeitraum immer wieder in beratender Form zur Seite stand. Ich danke Ihm für seine schier unerschöpfliche Diskussionsbereitschaft und für seine vielen Tipps und Tricks bezüglich der präparativen Arbeiten, welche für das Gelingen dieser Arbeit unerlässlich waren.

Ein besonderer Dank gilt an die Herren Dr. Christoph Wölper und Dipl.-Ing. Dieter Bläser für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen und die nachfolgenden Strukturlösungen. Weiterhin danke ich für die vielen Diskussionen rund um das Thema Kristalle.

Weiterhin möchte ich mich für die kooperative Zusammenarbeit bei den röntgenkristallographischen Messungen bei Herrn Prof. Dr. Nils Metzler-Nolte und Herrn Dr. Klaus Merz vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum, sowie bei Herrn Prof. Dr. Walter Frank und Frau Eleonore Hammes vom Lehrstuhl für Material- und Strukturforschung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf bedanken.

Frau Beate Römer, Frau Ursula Giebel sowie Herrn Dr. Torsten Schaller und Herrn Dr. Felix Niemeyer danke ich an dieser Stelle für jedwede Hilfestellung bei der Messung und Interpretation von NMR-Spektren.

Weiterhin danke ich Frau Veronika Hiltenkamp, Frau Kerstin Brauner und Herrn Robin Meya für die Durchführung der Elementaranalysen.

Weiterer Dank gebührt vor allem meinen beiden Forschungspraktikanten M.Sc Christoph Helling und B.Sc. Juliane Schoening für die stets motivierte und zielorientierte Mitarbeit im Rahmen ihrer von mir betreuten Projektarbeiten.

Bei Dagmar Götz möchte ich mich von Herzen für Ihr Engagement und Ihre stetige Hilfe bei verwaltungstechnischen Angelegenheiten bedanken.

Dr. Dennis Dittrich und M. Sc. Kevin Kaiser danke ich an dieser Stelle für Ihre schier endlose Geduld, mit bei sämtlichen IT-technischen Problemen weiterzuhelfen.

Bei Dr. Andreas Kuczkowski und Dr. Dominik Naglav muss ich mich für die vielen Hilfen, Tipps und Diskussionen bedanken, welche sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiteren Dank gebührt meinen Büro- und Laborkollegen, vor allem für die Zahlreichen Diskussionen fachlicher, als auch nicht fachlicher Natur und den stets angenehmen Arbeitsalltag.

M. Sc Kevin Kaiser, M. Sc. Christoph Helling, M. Sc. Kevin Dzialkowski und Dr. Andreas Kuczkowski danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern unseres Arbeitskreises danke für eine stets tolle Arbeitsatmosphäre und die große Hilfsbereitschaft im allgemeinen.

Zu guter Letzt gilt mein Dank besonders meinen guten Freunden und meiner Familie, welche mich in den vergangenen Jahren immer wieder neu motivieren konnte und mir immer und in allen Lebenslagen beratschlagend und unterstützend zur Seite stand. Ohne euch würde diese Arbeit hier nicht existieren. Dafür danke ich euch allen aus tiefstem Herzen!!!

9. Anhang

9.1 Verbindungsverzeichnis

1 $[ddpMg]_2$

2 $[ttpMg]_2$

3 ddpAl

4 ddpGa

5 $SbMe_3$

6 $SbEt_3$

7 Sb^nBu_3

8 Sb^iBu_3

9 $Sb(NMe_2)_3$

10 $Sb(NEt_2)_3$

11 $Sb(N^iPr_2)_3$

12 $Sb(N(TMS)_2)_3$

13 $Sb(NMeEt)_3$

14 $As(NMe_2)_3$

15 $AsCl_2NMe_2$

16 $[ttpMg(\mu\text{-}Me)]_2$

17 $[ddp(Me_2N)Ga]_2Sb_2$

18 $[ddp(EtMeN)Ga]_2Sb_2$

19 $[ddp(Cl)Ga]_2Sb_2$

20 $[ddp(Me_2N)Ga_2(\mu,\eta^{1:1}\text{-}Sb_4)]$

21 $[ddp(Cl)Ga_2(\mu,\eta^{1:1}\text{-}Sb_4)]$

22 $[ddp(Me_2N)Ga]_2As_2$

23 $[ddp(Me_2N)Ga]As_2[Ga(Cl)ddp]$

24 $[ddp(Me_2N)Al]_2As_2$

25 $[ddp(Cl)Ga]_2As_2$

26 $[ddp(Cl)Ga]_2PCl$

27 $[ddp(Br)Ga]_2PBr$

9.2 Kristallographischer Anhang

9.2.1 Kristallstruktur von [ttpMg(μ-Me)]$_2$ 16

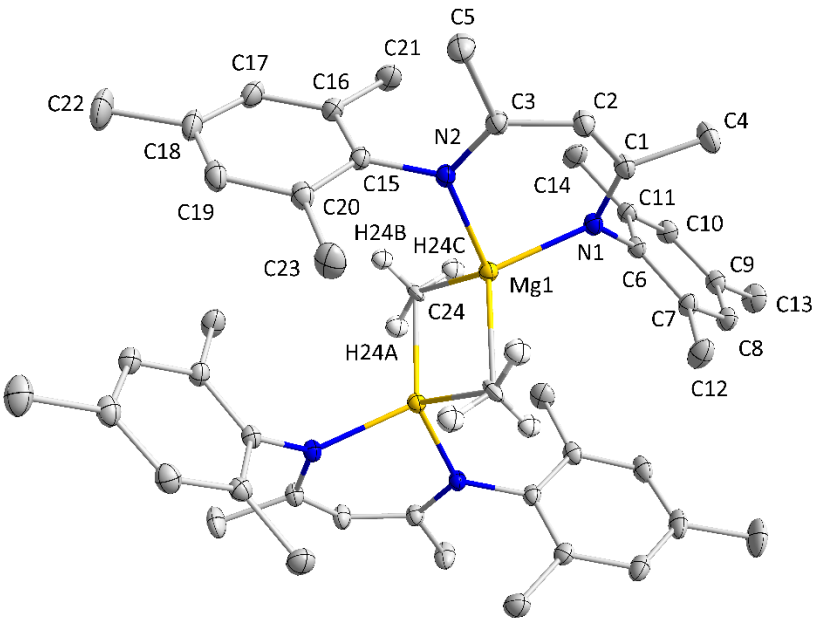


Tabelle 1: Daten zur Kristallstruktur **16**.

Identifikationsnummer	**16**
Formel	$C_{24}H_{32}MgN_2$
Molekulare Masse	745.67 g/mol
Kristallgröße	0.291 × 0.195 × 0.165 [mm]
Messtemperatur	100(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 8.5653(8) Å, α = 69.601(4)°
	b = *10*.1633(10) Å, β = 83.512(4)°
	c = 13.5144(13) Å, γ = 80.168(4)°
Zellvolumen	1084.66(18) Å^3
Z	2
Dichte (berechnet)	1.142 [g/cm^3]
μ(MoK_α)	0.092 [mm^{-1}]
F(000)	404
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 14
	-16 ≤ k ≤ 16
	-21 ≤ l ≤ 22
Aufgenommene Reflexe	46771
Unabhängige Reflexe	8845
R_{int}	0.0220
Verfeinerte Parameter	265
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0509
wR_2 [all data]	0.1505
GooF	1.064
$\Delta\rho_{final}$ (max/min)	1.995/-0.278 [e·Å^{-3}]

Tabelle 2: Atomkoordinaten (× 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å^2 × 10^3) für **16**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Mg(1)	4108(1)	1121(1)	231(1)	14(1)
N(1)	3226(1)	1607(1)	1547(1)	14(1)
N(2)	3285(1)	3052(1)	-798(1)	14(1)
C(1)	2941(1)	2959(1)	1496(1)	16(1)
C(2)	3008(1)	4134(1)	558(1)	18(1)
C(3)	3042(1)	4189(1)	-499(1)	16(1)
C(4)	2467(2)	3307(1)	2501(1)	25(1)
C(24)	3144(1)	-615(1)	-137(1)	19(1)
H(24C)	2510(30)	-570(30)	437(14)	81(9)
H(24B)	2740(30)	60(20)	-746(14)	64(7)
H(24A)	3440(30)	-1481(18)	-190(20)	80(9)
C(5)	2725(2)	5652(1)	-1320(1)	24(1)
C(6)	2926(1)	568(1)	2563(1)	14(1)
C(7)	4127(1)	-6(1)	3285(1)	16(1)
C(8)	3763(1)	-953(1)	4288(1)	19(1)
C(9)	2261(1)	-1365(1)	4583(1)	19(1)
C(10)	1104(1)	-815(1)	3840(1)	19(1)
C(11)	1411(1)	142(1)	2832(1)	16(1)
C(12)	5785(1)	363(1)	3002(1)	24(1)
C(13)	1904(2)	-2383(1)	5674(1)	27(1)
C(14)	118(1)	728(1)	2060(1)	24(1)
C(15)	2970(1)	3232(1)	-1860(1)	15(1)
C(16)	1419(1)	3173(1)	-2077(1)	18(1)
C(17)	1105(1)	3309(1)	-3101(1)	22(1)
C(18)	2291(2)	3506(1)	-3915(1)	24(1)
C(19)	3815(2)	3559(1)	-3682(1)	22(1)
C(20)	4187(1)	3399(1)	-2662(1)	17(1)
C(21)	116(1)	2960(1)	-1210(1)	24(1)
C(22)	1954(2)	3620(2)	-5014(1)	37(1)
C(23)	5876(2)	3392(2)	-2442(1)	26(1)

Tabelle 3: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2 × 10^3) für **16**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: -2π^2[$h^2a^{*2}U_{11}$+...+2$hka^*b^*U_{12}$].

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mg(1)	15(1)	13(1)	12(1)	-4(1)	0(1)	-1(1)
N(1)	17(1)	15(1)	11(1)	-4(1)	0(1)	-3(1)
N(2)	17(1)	15(1)	11(1)	-4(1)	-1(1)	-2(1)
C(1)	20(1)	17(1)	13(1)	-6(1)	1(1)	-4(1)
C(2)	26(1)	15(1)	14(1)	-6(1)	-1(1)	-3(1)
C(3)	20(1)	14(1)	13(1)	-4(1)	-1(1)	-2(1)
C(4)	40(1)	20(1)	15(1)	-9(1)	4(1)	-5(1)
C(24)	28(1)	13(1)	11(1)	-4(1)	3(1)	7(1)
C(5)	40(1)	14(1)	17(1)	-3(1)	-4(1)	-1(1)
C(6)	16(1)	15(1)	12(1)	-5(1)	1(1)	-3(1)
C(7)	17(1)	19(1)	13(1)	-5(1)	0(1)	-4(1)
C(8)	21(1)	20(1)	13(1)	-4(1)	-1(1)	-3(1)
C(9)	25(1)	18(1)	14(1)	-4(1)	3(1)	-6(1)
C(10)	19(1)	21(1)	17(1)	-5(1)	3(1)	-6(1)
C(11)	16(1)	18(1)	15(1)	-6(1)	1(1)	-3(1)
C(12)	19(1)	34(1)	18(1)	-5(1)	-1(1)	-9(1)
C(13)	36(1)	25(1)	17(1)	0(1)	4(1)	-11(1)
C(14)	16(1)	32(1)	21(1)	-6(1)	-1(1)	-3(1)
C(15)	18(1)	14(1)	11(1)	-3(1)	-1(1)	-2(1)
C(16)	18(1)	18(1)	14(1)	-4(1)	-3(1)	-1(1)
C(17)	26(1)	22(1)	17(1)	-5(1)	-8(1)	-2(1)
C(18)	37(1)	21(1)	12(1)	-4(1)	-5(1)	-3(1)
C(19)	31(1)	19(1)	12(1)	-4(1)	3(1)	-4(1)
C(20)	22(1)	16(1)	13(1)	-4(1)	2(1)	-4(1)
C(21)	17(1)	32(1)	21(1)	-7(1)	-1(1)	-2(1)
C(22)	57(1)	41(1)	15(1)	-8(1)	-9(1)	-9(1)
C(23)	22(1)	32(1)	23(1)	-7(1)	5(1)	-10(1)

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **16**.

Mg(1)-N(2)	2.0317(9)	N(2)-Mg(1)-N(1)	94.54(4)	C(11)-C(6)-N(1)	119.33(9)
Mg(1)-N(1)	2.0401(9)	N(2)-Mg(1)-C(24)	109.71(4)	C(8)-C(7)-C(6)	118.72(9)
Mg(1)-C(24)	2.2901(12)	N(1)-Mg(1)-C(24)	119.16(4)	C(8)-C(7)-C(12)	119.53(9)
Mg(1)-C(24)‘	2.3205(12)	N(2)-Mg(1)-C(24)‘	112.96(4)	C(6)-C(7)-C(12)	121.75(9)
Mg(1)-Mg(1)‘	2.7388(7)	N(1)-Mg(1)-C(24)‘	113.02(4)	C(9)-C(8)-C(7)	122.07(10)
N(1)-C(1)	1.3326(13)	C(24)-Mg(1)-C(24)‘	107.12(4)	C(8)-C(9)-C(10)	118.06(9)
N(1)-C(6)	1.4380(12)	N(2)-Mg(1)-Mg(1)‘	127.77(3)	C(8)-C(9)-C(13)	120.76(10)
N(2)-C(3)	1.3289(13)	N(1)-Mg(1)-Mg(1)‘	137.62(3)	C(10)-C(9)-C(13)	121.18(10)
N(2)-C(15)	1.4341(13)	C(24)-Mg(1)-Mg(1)‘	54.07(3)	C(9)-C(10)-C(11)	121.80(10)
C(1)-C(2)	1.4101(14)	C(24)‘-Mg(1)-Mg(1)‘	53.05(3)	C(10)-C(11)-C(6)	119.03(9)
C(1)-C(4)	1.5146(15)	C(1)-N(1)-C(6)	116.41(8)	C(10)-C(11)-C(14)	120.02(9)
C(2)-C(3)	1.4080(14)	C(1)-N(1)-Mg(1)	119.52(7)	C(6)-C(11)-C(14)	120.94(9)
C(3)-C(5)	1.5150(15)	C(6)-N(1)-Mg(1)	124.04(7)	C(20)-C(15)-C(16)	120.24(9)
C(24)-Mg(1)‘	2.3205(12)	C(3)-N(2)-C(15)	118.27(8)	C(20)-C(15)-N(2)	121.13(9)
C(6)-C(7)	1.4053(14)	C(3)-N(2)-Mg(1)	120.30(7)	C(16)-C(15)-N(2)	118.57(9)
C(6)-C(11)	1.4066(14)	C(15)-N(2)-Mg(1)	121.43(6)	C(17)-C(16)-C(15)	119.19(10)
C(7)-C(8)	1.3999(14)	N(1)-C(1)-C(2)	124.99(9)	C(17)-C(16)-C(21)	120.48(10)
C(7)-C(12)	1.5047(15)	N(1)-C(1)-C(4)	119.33(9)	C(15)-C(16)-C(21)	120.33(9)
C(8)-C(9)	1.3931(16)	C(2)-C(1)-C(4)	115.66(9)	C(18)-C(17)-C(16)	121.46(11)
C(9)-C(10)	1.3956(16)	C(3)-C(2)-C(1)	129.13(9)	C(19)-C(18)-C(17)	118.37(10)
C(9)-C(13)	1.5102(15)	N(2)-C(3)-C(2)	124.04(9)	C(19)-C(18)-C(22)	120.37(12)
C(10)-C(11)	1.3971(14)	N(2)-C(3)-C(5)	119.67(9)	C(17)-C(18)-C(22)	121.24(12)
C(11)-C(14)	1.5075(15)	C(2)-C(3)-C(5)	116.26(9)	C(18)-C(19)-C(20)	122.00(10)
C(15)-C(20)	1.4024(14)	Mg(1)-C(24)-Mg(1)‘	72.88(4)	C(19)-C(20)-C(15)	118.70(10)
C(15)-C(16)	1.4075(14)	C(7)-C(6)-C(11)	120.26(9)	C(19)-C(20)-C(23)	119.83(10)
C(16)-C(17)	1.3950(15)	C(7)-C(6)-N(1)	120.41(9)	C(15)-C(20)-C(23)	121.47(10)
C(16)-C(21)	1.5081(16)			‘ –x+1,–y,–z	
C(17)-C(18)	1.3947(18)				
C(18)-C(19)	1.3900(18)				
C(18)-C(22)	1.5070(17)				
C(19)-C(20)	1.3988(15)				
C(20)-C(23)	1.5075(16)				

9.2.2 Kristallstruktur von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ 17

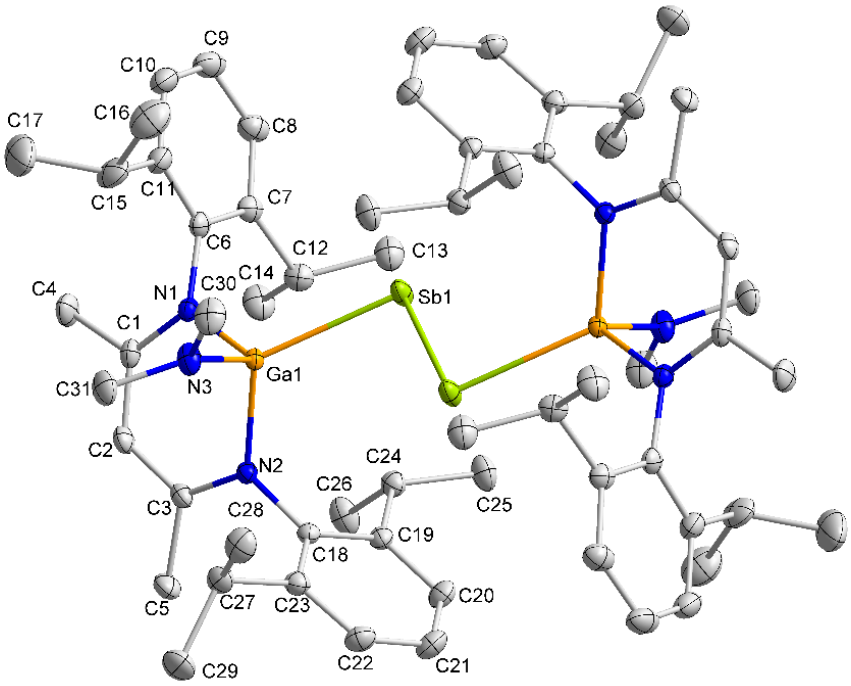


Tabelle 1: Daten zur Kristallstruktur von **17**.

Identifikationsnummer	**17**
Formel	$C_{62}H_{94}Ga_2N_6Sb_2$
Molekulare Masse	1306.41 g/mol
Kristallgröße	0.250 × 0.150 × 0.050 [mm]
Messtemperatur	100(1) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 10.5847(8) Å, α = 107.375(5)°
	b = 12.3245(9) Å, β = 102.880(5)°
	c = 14.0735(16) Å, γ = 109.836(3)°
Zellvolumen	1536.9(2) Å^3
Z	2
Dichte (berechnet)	1.411 [g/cm^3]
Wellenlänge (MoK_α)	0.71073 Å
F(000)	672
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 15$
	$-18 \leq k \leq 19$
	$-21 \leq l \leq 21$
Aufgenommene Reflexe	36923
Unabhängige Reflexe	11311
R_{int}	0.0262
Verfeinerte Parameter	337
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0267
	wR_2 = 0.0617
R Indizes [alle Daten]	R_1 = 0.0368
	wR_2 = 0.0659
GooF	1.093
$\Delta\rho_{final}$ (max/min)	0.989/-0.504 [e·Å^{-3}]

Tabelle 2: Atomkoordinaten (× 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (× 10^3) für **17**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	***y***	***z***	U_{eq}
Sb(1)	-184(1)	6035(1)	112(1)	19(1)
Ga(1)	1454(1)	7256(1)	2138(1)	12(1)
N(1)	1493(1)	8944(1)	2790(1)	15(1)
N(2)	740(1)	6672(1)	3167(1)	14(1)
N(3)	3345(1)	7471(1)	2478(1)	21(1)
C(1)	1733(2)	9469(1)	3830(1)	17(1)
C(2)	1643(2)	8799(2)	4476(1)	18(1)
C(3)	1068(2)	7483(2)	4154(1)	16(1)
C(4)	2108(2)	10860(2)	4363(1)	25(1)
C(5)	809(2)	7007(2)	4997(1)	23(1)
C(6)	1305(2)	9658(1)	2172(1)	17(1)
C(7)	-67(2)	9607(2)	1788(1)	19(1)
C(8)	-219(2)	10412(2)	1302(1)	25(1)
C(9)	948(2)	11231(2)	1183(2)	29(1)
C(10)	2265(2)	11213(2)	1505(2)	28(1)
C(11)	2476(2)	10416(2)	1989(1)	23(1)
C(12)	-1368(2)	8721(2)	1908(1)	20(1)
C(13)	-2658(2)	7957(2)	861(2)	28(1)
C(14)	-1781(2)	9437(2)	2781(2)	30(1)
C(15)	3926(2)	10389(2)	2277(2)	33(1)
C(16)	4314(2)	10014(2)	1282(2)	42(1)
C(17)	5120(2)	11650(3)	3138(2)	53(1)
C(18)	-13(2)	5330(1)	2873(1)	15(1)
C(19)	-1518(2)	4733(1)	2329(1)	16(1)
C(20)	-2233(2)	3433(2)	2012(1)	22(1)
C(21)	-1495(2)	2746(2)	2227(2)	25(1)
C(22)	-22(2)	3348(2)	2760(1)	23(1)
C(23)	754(2)	4649(2)	3095(1)	18(1)
C(24)	-2348(2)	5474(2)	2095(1)	19(1)
C(25)	-3798(2)	4664(2)	1174(1)	27(1)
C(26)	-2590(2)	6194(2)	3080(2)	28(1)
C(27)	2376(2)	5255(2)	3671(1)	22(1)
C(28)	3120(2)	4816(2)	2920(2)	28(1)
C(29)	2790(2)	4977(2)	4659(2)	33(1)
C(30)	3992(2)	7156(2)	1700(2)	28(1)
C(31)	4407(2)	8199(2)	3545(2)	26(1)

Tabelle 3: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2 × 10^3) für **17**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+...+2hka^*b^*U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	23(1)	17(1)	12(1)	3(1)	2(1)	10(1)
Ga(1)	10(1)	12(1)	11(1)	3(1)	4(1)	4(1)
N(1)	15(1)	13(1)	14(1)	3(1)	5(1)	4(1)
N(2)	12(1)	15(1)	13(1)	5(1)	4(1)	4(1)
N(3)	12(1)	27(1)	19(1)	5(1)	6(1)	7(1)
C(1)	15(1)	16(1)	15(1)	1(1)	4(1)	5(1)
C(2)	18(1)	20(1)	12(1)	3(1)	4(1)	6(1)
C(3)	13(1)	22(1)	13(1)	6(1)	5(1)	6(1)
C(4)	29(1)	17(1)	18(1)	0(1)	5(1)	8(1)
C(5)	25(1)	27(1)	15(1)	9(1)	7(1)	9(1)
C(6)	20(1)	13(1)	14(1)	2(1)	5(1)	6(1)
C(7)	23(1)	17(1)	17(1)	6(1)	9(1)	10(1)
C(8)	32(1)	24(1)	23(1)	11(1)	11(1)	16(1)
C(9)	43(1)	21(1)	25(1)	12(1)	14(1)	14(1)
C(10)	32(1)	19(1)	26(1)	10(1)	11(1)	4(1)
C(11)	22(1)	18(1)	23(1)	7(1)	7(1)	3(1)
C(12)	20(1)	23(1)	22(1)	11(1)	10(1)	13(1)
C(13)	23(1)	32(1)	24(1)	7(1)	10(1)	10(1)
C(14)	27(1)	37(1)	24(1)	8(1)	14(1)	14(1)
C(15)	18(1)	33(1)	43(1)	22(1)	9(1)	2(1)
C(16)	31(1)	43(1)	58(2)	22(1)	24(1)	15(1)
C(17)	26(1)	59(2)	44(1)	19(1)	2(1)	-8(1)
C(18)	15(1)	16(1)	13(1)	6(1)	6(1)	5(1)
C(19)	14(1)	18(1)	16(1)	7(1)	6(1)	5(1)
C(20)	17(1)	20(1)	27(1)	10(1)	9(1)	4(1)
C(21)	24(1)	17(1)	33(1)	11(1)	12(1)	5(1)
C(22)	24(1)	21(1)	28(1)	13(1)	11(1)	12(1)
C(23)	18(1)	21(1)	18(1)	10(1)	7(1)	8(1)
C(24)	15(1)	21(1)	19(1)	9(1)	6(1)	7(1)
C(25)	19(1)	32(1)	22(1)	6(1)	1(1)	10(1)
C(26)	24(1)	36(1)	23(1)	6(1)	6(1)	18(1)
C(27)	18(1)	23(1)	24(1)	11(1)	4(1)	9(1)
C(28)	20(1)	31(1)	36(1)	13(1)	9(1)	13(1)
C(29)	31(1)	37(1)	31(1)	19(1)	3(1)	15(1)
C(30)	18(1)	34(1)	30(1)	8(1)	14(1)	12(1)
C(31)	14(1)	32(1)	24(1)	7(1)	2(1)	6(1)

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **17**.

Sb(1)-Ga(1)	2.6200(4)	Ga(1)-Sb(1)-Sb(1)#1	94.710(8)	C(10)-C(9)-C(8)	119.68(17)
Sb(1)-Sb(1)#1	2.6477(3)	N(3)-Ga(1)-N(2)	106.27(6)	C(9)-C(10)-C(11)	121.71(17)
Ga(1)-N(3)	1.8558(13)	N(3)-Ga(1)-N(1)	107.79(6)	C(10)-C(11)-C(6)	117.69(16)
Ga(1)-N(2)	1.9826(13)	N(2)-Ga(1)-N(1)	93.16(5)	C(10)-C(11)-C(15)	119.43(16)
Ga(1)-N(1)	1.9894(13)	N(3)-Ga(1)-Sb(1)	116.37(4)	C(6)-C(11)-C(15)	122.87(15)
N(1)-C(1)	1.335(2)	N(2)-Ga(1)-Sb(1)	117.88(4)	C(7)-C(12)-C(13)	112.38(14)
N(1)-C(6)	1.438(2)	N(1)-Ga(1)-Sb(1)	112.66(4)	C(7)-C(12)-C(14)	111.37(14)
N(2)-C(3)	1.3299(19)	C(1)-N(1)-C(6)	117.60(13)	C(13)-C(12)-C(14)	110.37(14)
N(2)-C(18)	1.4456(19)	C(1)-N(1)-Ga(1)	120.76(10)	C(11)-C(15)-C(17)	112.37(19)
N(3)-C(30)	1.442(2)	C(6)-N(1)-Ga(1)	121.62(10)	C(11)-C(15)-C(16)	110.40(17)
N(3)-C(31)	1.443(2)	C(3)-N(2)-C(18)	119.67(13)	C(17)-C(15)-C(16)	110.30(18)
C(1)-C(2)	1.397(2)	C(3)-N(2)-Ga(1)	121.02(10)	C(23)-C(18)-C(19)	121.68(14)
C(1)-C(4)	1.516(2)	C(18)-N(2)-Ga(1)	118.95(9)	C(23)-C(18)-N(2)	120.23(13)
C(2)-C(3)	1.405(2)	C(30)-N(3)-C(31)	111.78(14)	C(19)-C(18)-N(2)	118.06(13)
C(3)-C(5)	1.509(2)	C(30)-N(3)-Ga(1)	124.16(12)	C(20)-C(19)-C(18)	117.94(14)
C(6)-C(7)	1.405(2)	C(31)-N(3)-Ga(1)	123.01(11)	C(20)-C(19)-C(24)	120.46(14)
C(6)-C(11)	1.406(2)	N(1)-C(1)-C(2)	123.52(14)	C(18)-C(19)-C(24)	121.60(13)
C(7)-C(8)	1.394(2)	N(1)-C(1)-C(4)	119.84(14)	C(21)-C(20)-C(19)	121.21(15)
C(7)-C(12)	1.519(2)	C(2)-C(1)-C(4)	116.64(14)	C(22)-C(21)-C(20)	119.97(15)
C(8)-C(9)	1.385(3)	C(1)-C(2)-C(3)	127.85(14)	C(21)-C(22)-C(23)	121.40(15)
C(9)-C(10)	1.376(3)	N(2)-C(3)-C(2)	123.57(14)	C(22)-C(23)-C(18)	117.81(15)
C(10)-C(11)	1.399(3)	N(2)-C(3)-C(5)	120.22(14)	C(22)-C(23)-C(27)	118.90(14)
C(11)-C(15)	1.511(3)	C(2)-C(3)-C(5)	116.20(14)	C(18)-C(23)-C(27)	123.30(14)
C(12)-C(13)	1.524(2)	C(7)-C(6)-C(11)	121.15(15)	C(19)-C(24)-C(25)	113.61(14)
C(12)-C(14)	1.528(2)	C(7)-C(6)-N(1)	118.10(14)	C(19)-C(24)-C(26)	112.34(14)
C(15)-C(17)	1.530(3)	C(11)-C(6)-N(1)	120.71(14)	C(25)-C(24)-C(26)	108.91(14)
C(15)-C(16)	1.530(3)	C(8)-C(7)-C(6)	118.42(15)	C(23)-C(27)-C(28)	111.05(14)
C(18)-C(23)	1.404(2)	C(8)-C(7)-C(12)	119.71(15)	C(23)-C(27)-C(29)	111.92(15)
C(18)-C(19)	1.410(2)	C(6)-C(7)-C(12)	121.86(14)	C(28)-C(27)-C(29)	109.68(15)
C(19)-C(20)	1.392(2)	C(9)-C(8)-C(7)	121.03(17)	#1 -x,-y+1,-z	
C(19)-C(24)	1.520(2)				
C(20)-C(21)	1.384(2)				
C(21)-C(22)	1.381(2)				
C(22)-C(23)	1.396(2)				
C(23)-C(27)	1.520(2)				
C(24)-C(25)	1.528(2)				
C(24)-C(26)	1.533(2)				
C(27)-C(28)	1.532(3)				
C(27)-C(29)	1.536(2)				

9.2.3 Kristallstruktur von [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ 18

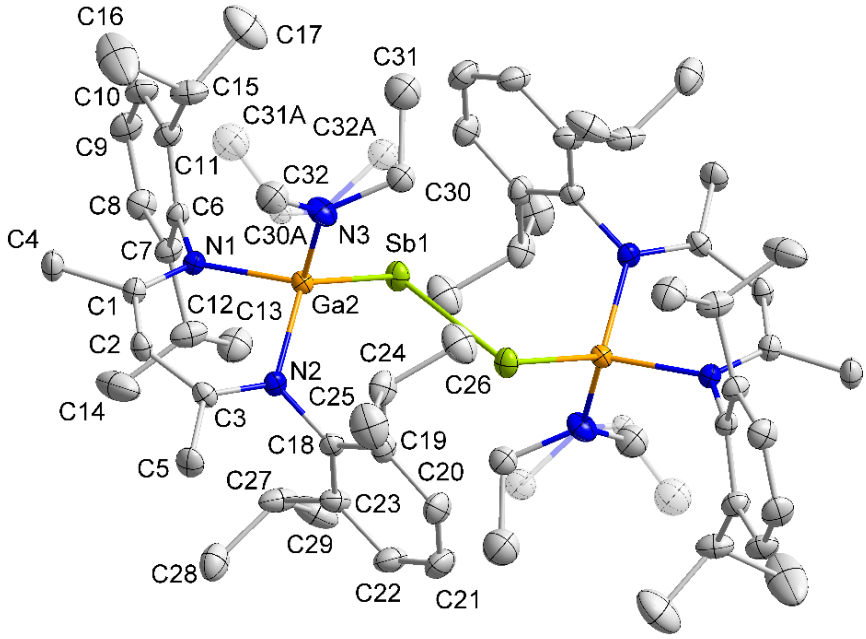


Tabelle 1: Daten zur Kristallstruktur von **18**.

Identifikationsnummer	**18**
Formel	$C_{64}H_{98}Ga_2N_6Sb_2$
Molekulare Masse	1334.47 g/mol
Kristallgröße	0.272 × 0.221 × 0.221 [mm]
Messtemperatur	100(1) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	a = 11.1860(16) Å, α = 90°
	b = 13.8639(19) Å, β = 90.138(7)°
	c = 20.692(3) Å, γ = 90°
Zellvolumen	3209.0(8) Å^3
Z	2
Dichte (berechnet)	1.381 [g/cm^3]
Wellenlänge (MoK_α)	0.71073 Å
F(000)	1376
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 16$
	$-20 \leq k \leq 21$
	$-31 \leq l \leq 21$
Aufgenommene Reflexe	75535
Unabhängige Reflexe	11702
R_{int}	0.0324
Verfeinerte Parameter	346
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0452
	wR_2 = 0.1406
R Indizes [alle Daten]	R_1 = 0.0639
	wR_2 = 0.1498
GooF	1.093
$\Delta\rho_{final}$ (max/min)	1.775/-0.959 [e·Å^{-3}]

Fehlordnung: Der NMeEt-Ligand ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Seine Alkylreste konnten nur isotrop verfeinert werden.

Tabelle 2: Atomkoordinaten (× 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (× 10^3) für **18**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	***y***	***z***	U_{eq}
Sb(1)	465(1)	4827(1)	576(1)	22(1)
Ga(2)	-586(1)	6269(1)	1160(1)	15(1)
N(1)	355(2)	6641(2)	1948(1)	17(1)
N(2)	-529(3)	7594(2)	791(1)	18(1)
N(3)	-2146(3)	6033(2)	1432(2)	26(1)
C(1)	289(3)	7533(3)	2179(2)	19(1)
C(2)	-226(3)	8308(2)	1839(2)	20(1)
C(3)	-497(3)	8361(2)	1180(2)	18(1)
C(4)	826(4)	7776(3)	2831(2)	26(1)
C(5)	-761(4)	9350(3)	915(2)	26(1)
C(6)	1060(3)	5951(2)	2302(2)	18(1)
C(7)	2286(3)	5855(3)	2158(2)	22(1)
C(8)	2991(4)	5289(3)	2568(2)	27(1)
C(9)	2510(4)	4813(3)	3086(2)	30(1)
C(10)	1288(4)	4843(3)	3192(2)	29(1)
C(11)	540(3)	5404(3)	2800(2)	23(1)
C(12)	2844(3)	6321(3)	1571(2)	29(1)
C(13)	3685(4)	5620(4)	1212(2)	38(1)
C(14)	3491(6)	7246(4)	1735(3)	50(1)
C(15)	-798(4)	5368(3)	2908(2)	31(1)
C(16)	-1148(7)	5836(6)	3547(4)	81(3)
C(17)	-1238(5)	4338(5)	2903(4)	58(2)
C(18)	-563(3)	7743(2)	99(2)	19(1)
C(19)	-1661(3)	7799(3)	-237(2)	24(1)
C(20)	-1634(4)	7938(3)	-903(2)	32(1)
C(21)	-571(4)	8023(4)	-1232(2)	35(1)
C(22)	502(4)	7955(3)	-903(2)	32(1)
C(23)	528(3)	7820(3)	-234(2)	25(1)
C(24)	-2857(3)	7704(3)	103(2)	29(1)
C(25)	-3637(5)	8601(4)	-6(3)	47(1)
C(26)	-3526(4)	6816(4)	-140(3)	41(1)
C(27)	1724(3)	7797(3)	121(2)	32(1)
C(28)	2238(4)	8831(4)	188(2)	36(1)
C(29)	2638(4)	7156(3)	-195(3)	42(1)
C(30)	-2891(7)	5274(6)	1118(5)	26(2)
C(31)	-3240(10)	4477(8)	1573(5)	44(2)
C(32)	-2824(10)	6657(9)	1833(6)	35(3)
C(30A)	-2914(8)	6787(7)	1698(5)	17(2)
C(31A)	-3304(11)	6662(9)	2401(6)	46(3)
C(32A)	-2750(9)	5117(8)	1355(6)	32(2)

Tabelle 3: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2 × 10^3) für 1**8**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+...+2hka^*b^*U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	24(1)	19(1)	24(1)	-4(1)	-2(1)	5(1)
Ga(2)	13(1)	15(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
N(1)	17(1)	18(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
N(2)	16(1)	18(1)	19(1)	1(1)	-4(1)	2(1)
N(3)	16(1)	26(2)	36(2)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(1)	20(1)	20(2)	18(1)	-2(1)	-2(1)	2(1)
C(2)	21(1)	15(1)	24(2)	-5(1)	-4(1)	3(1)
C(3)	17(1)	15(1)	24(2)	0(1)	-3(1)	2(1)
C(4)	32(2)	24(2)	23(2)	-5(1)	-7(1)	0(2)
C(5)	34(2)	16(2)	29(2)	0(1)	-6(2)	6(1)
C(6)	20(1)	18(1)	17(1)	0(1)	-3(1)	2(1)
C(7)	20(2)	24(2)	21(2)	3(1)	-2(1)	3(1)
C(8)	22(2)	29(2)	30(2)	4(2)	-6(1)	3(1)
C(9)	32(2)	28(2)	29(2)	7(2)	-9(2)	7(2)
C(10)	35(2)	25(2)	27(2)	10(2)	0(2)	2(2)
C(11)	25(2)	22(2)	21(2)	2(1)	1(1)	4(1)
C(12)	20(2)	37(2)	30(2)	12(2)	2(1)	6(2)
C(13)	29(2)	47(3)	37(2)	-2(2)	4(2)	1(2)
C(14)	57(3)	30(2)	62(3)	3(2)	26(3)	-5(2)
C(15)	30(2)	32(2)	32(2)	10(2)	9(2)	3(2)
C(16)	59(4)	93(6)	91(5)	-49(5)	51(4)	-32(4)
C(17)	36(3)	46(3)	93(5)	0(3)	-11(3)	-12(2)
C(18)	22(2)	17(1)	20(1)	3(1)	-4(1)	0(1)
C(19)	23(2)	25(2)	23(2)	0(1)	-7(1)	1(1)
C(20)	33(2)	37(2)	25(2)	4(2)	-11(2)	-2(2)
C(21)	42(2)	43(2)	21(2)	7(2)	-4(2)	-5(2)
C(22)	33(2)	38(2)	26(2)	10(2)	1(2)	-5(2)
C(23)	22(2)	26(2)	27(2)	9(1)	-1(1)	-2(1)
C(24)	20(2)	37(2)	29(2)	-3(2)	-7(1)	4(2)
C(25)	34(2)	42(3)	63(3)	-8(2)	-6(2)	13(2)
C(26)	25(2)	41(3)	59(3)	-8(2)	1(2)	-4(2)
C(27)	21(2)	43(2)	31(2)	18(2)	0(1)	-1(2)
C(28)	27(2)	51(3)	31(2)	-6(2)	-4(2)	-2(2)
C(29)	25(2)	28(2)	72(3)	12(2)	1(2)	-3(2)

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **18**.

Sb(1)-Ga(2)	2.6169(5)	Ga(2)-Sb(1)-Sb(1)#1	95.839(16)	C(8)-C(9)-C(10)	120.0(4)
Sb(1)-Sb(1)#1	2.6433(6)	N(3)-Ga(2)-N(2)	107.99(14)	C(9)-C(10)-C(11)	120.9(4)
Ga(2)-N(3)	1.864(3)	N(3)-Ga(2)-N(1)	106.89(14)	C(10)-C(11)-C(6)	118.4(3)
Ga(2)-N(2)	1.991(3)	N(2)-Ga(2)-N(1)	93.27(12)	C(10)-C(11)-C(15)	119.1(3)
Ga(2)-N(1)	2.005(3)	N(3)-Ga(2)-Sb(1)	115.29(11)	C(6)-C(11)-C(15)	122.4(3)
N(1)-C(1)	1.327(4)	N(2)-Ga(2)-Sb(1)	120.86(8)	C(14)-C(12)-C(7)	112.4(4)
N(1)-C(6)	1.439(4)	N(1)-Ga(2)-Sb(1)	109.64(8)	C(14)-C(12)-C(13)	110.5(4)
N(2)-C(3)	1.333(4)	C(1)-N(1)-C(6)	117.8(3)	C(7)-C(12)-C(13)	111.8(4)
N(2)-C(18)	1.447(4)	C(1)-N(1)-Ga(2)	120.2(2)	C(17)-C(15)-C(11)	110.6(4)
N(3)-C(32)	1.419(11)	C(6)-N(1)-Ga(2)	121.9(2)	C(17)-C(15)-C(16)	108.9(5)
N(3)-C(32A)	1.448(11)	C(3)-N(2)-C(18)	118.9(3)	C(11)-C(15)-C(16)	111.7(4)
N(3)-C(30A)	1.461(9)	C(3)-N(2)-Ga(2)	120.3(2)	C(23)-C(18)-C(19)	120.6(3)
N(3)-C(30)	1.490(9)	C(18)-N(2)-Ga(2)	120.7(2)	C(23)-C(18)-N(2)	118.3(3)
C(1)-C(2)	1.406(5)	C(32A)-N(3)-C(30A)	113.3(6)	C(19)-C(18)-N(2)	121.1(3)
C(1)-C(4)	1.514(5)	C(32)-N(3)-C(30)	112.8(6)	C(20)-C(19)-C(18)	118.3(4)
C(2)-C(3)	1.399(5)	C(32)-N(3)-Ga(2)	124.8(5)	C(20)-C(19)-C(24)	119.5(3)
C(3)-C(5)	1.506(5)	C(32A)-N(3)-Ga(2)	123.9(4)	C(18)-C(19)-C(24)	122.2(3)
C(6)-C(11)	1.408(5)	C(30A)-N(3)-Ga(2)	122.6(4)	C(21)-C(20)-C(19)	121.5(4)
C(6)-C(7)	1.411(5)	C(30)-N(3)-Ga(2)	121.0(4)	C(20)-C(21)-C(22)	120.1(4)
C(7)-C(8)	1.398(5)	N(1)-C(1)-C(2)	123.6(3)	C(21)-C(22)-C(23)	120.8(4)
C(7)-C(12)	1.512(5)	N(1)-C(1)-C(4)	120.4(3)	C(22)-C(23)-C(18)	118.6(4)
C(8)-C(9)	1.369(6)	C(2)-C(1)-C(4)	115.9(3)	C(22)-C(23)-C(27)	119.7(3)
C(9)-C(10)	1.386(6)	C(3)-C(2)-C(1)	128.0(3)	C(18)-C(23)-C(27)	121.6(3)
C(10)-C(11)	1.400(5)	N(2)-C(3)-C(2)	123.5(3)	C(19)-C(24)-C(26)	110.4(4)
C(11)-C(15)	1.514(6)	N(2)-C(3)-C(5)	120.1(3)	C(19)-C(24)-C(25)	111.2(4)
C(12)-C(14)	1.510(7)	C(2)-C(3)-C(5)	116.4(3)	C(26)-C(24)-C(25)	109.1(4)
C(12)-C(13)	1.544(6)	C(11)-C(6)-C(7)	120.5(3)	C(29)-C(27)-C(23)	113.5(4)
C(15)-C(17)	1.511(7)	C(11)-C(6)-N(1)	120.3(3)	C(29)-C(27)-C(28)	109.5(3)
C(15)-C(16)	1.524(8)	C(7)-C(6)-N(1)	119.2(3)	C(23)-C(27)-C(28)	110.4(3)
C(18)-C(23)	1.408(5)	C(8)-C(7)-C(6)	118.2(3)	N(3)-C(30)-C(31)	113.1(8)
C(18)-C(19)	1.412(5)	C(8)-C(7)-C(12)	119.6(3)	N(3)-C(30A)-C(31A)	116.5(8)
C(19)-C(20)	1.392(5)	C(6)-C(7)-C(12)	122.1(3)	#1 -x,-y+1,-z	
C(19)-C(24)	1.519(6)	C(9)-C(8)-C(7)	121.5(4)		
C(20)-C(21)	1.376(6)				
C(21)-C(22)	1.381(6)				
C(22)-C(23)	1.399(5)				
C(23)-C(27)	1.524(5)				
C(24)-C(26)	1.526(6)				
C(24)-C(25)	1.535(6)				
C(27)-C(29)	1.505(7)				
C(27)-C(28)	1.550(7)				
C(30)-C(31)	1.504(14)				
C(30A)-C(31A)	1.530(15)				

9.2.4 Kristallstruktur von [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ 19

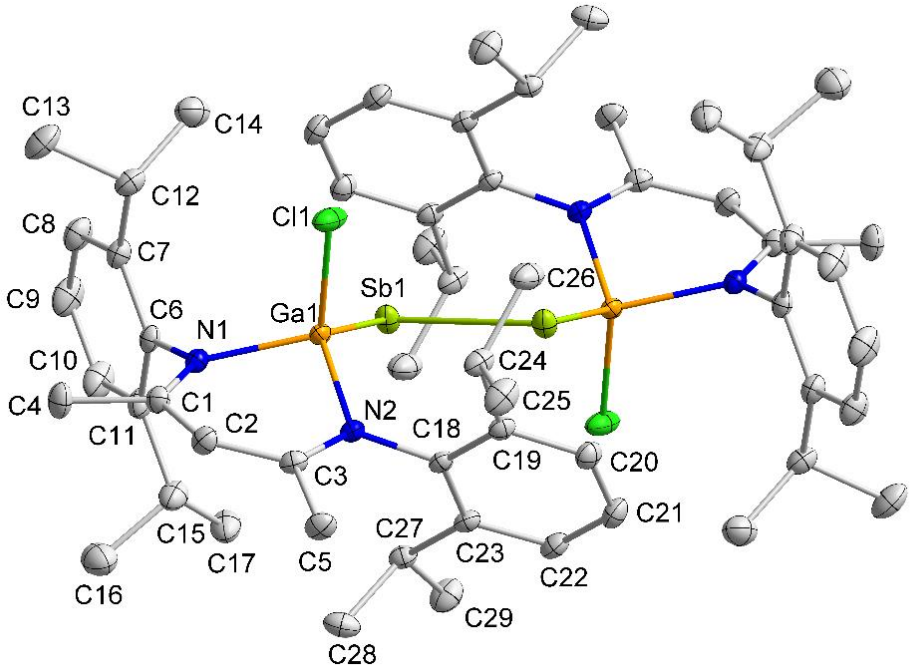


Tabelle 1: Daten zur Kristallstruktur von **19**.

Identifikationsnummer	**19**
Formel	$C_{58}H_{82}Ga_2Cl_2Sb_2$
Molekulare Masse	1233.14 g/mol
Kristallgröße	0.498 × 0.251 × 0.224 [mm]
Messtemperatur	100(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 10.0792(4) Å, α = 64.799(2)°
	b = 13.3463(6) Å, β = 75.432(2)°
	c = 14.8284(7) Å, γ = 79.932(2)°
Zellvolumen	1741.60(14) Å^3
Z	1
Dichte (berechnet)	1.405 [g/cm^3]
Wellenlänge (MoK_α)	0.71073 Å
F(000)	756
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$
	$-20 \leq k \leq 20$
	$-22 \leq l \leq 22$
Aufgenommene Reflexe	99689
Unabhängige Reflexe	13056
R_{int}	0.0257
Verfeinerte Parameter	381
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0242
	wR_2 = 0.0561
R Indizes [alle Daten]	R_1 = 0.0311
	wR_2 = 0.0616
GooF	1.111
$\Delta\rho_{final}$ (max/min)	1.400/-0.724 [e·Å^{-3}]

Tabelle 2: Atomkoordinaten (× 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (× 10^3) für **19**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	***y***	***z***	U_{eq}
Sb(1)	744(1)	-59(1)	4148(1)	18(1)
Ga(1)	13(1)	2005(1)	3166(1)	13(1)
Cl(1)	-2161(1)	2431(1)	2955(1)	26(1)
N(1)	1112(1)	2603(1)	1798(1)	14(1)
C(1)	1228(1)	3694(1)	1310(1)	17(1)
C(2)	865(2)	4421(1)	1806(1)	18(1)
C(3)	567(1)	4162(1)	2859(1)	16(1)
C(4)	1779(2)	4181(1)	179(1)	24(1)
C(5)	569(2)	5106(1)	3164(1)	21(1)
C(6)	1791(1)	1847(1)	1344(1)	15(1)
C(7)	1085(1)	1446(1)	875(1)	18(1)
C(8)	1770(2)	656(1)	497(1)	24(1)
C(9)	3117(2)	269(2)	578(1)	29(1)
C(10)	3808(2)	664(2)	1042(1)	28(1)
C(11)	3175(2)	1447(1)	1437(1)	21(1)
C(12)	-402(2)	1818(1)	788(1)	20(1)
C(13)	-574(2)	2300(1)	-321(1)	30(1)
C(14)	-1314(2)	850(1)	1443(1)	29(1)
C(15)	3976(2)	1842(1)	1950(1)	24(1)
C(16)	5014(2)	2663(2)	1167(1)	33(1)
C(17)	4709(2)	875(2)	2717(1)	29(1)
C(18)	150(1)	2909(1)	4639(1)	14(1)
C(19)	-1122(1)	3161(1)	5188(1)	16(1)
C(20)	-1267(2)	2837(1)	6235(1)	19(1)
C(21)	-193(2)	2273(1)	6728(1)	22(1)
C(22)	1053(2)	2027(1)	6180(1)	19(1)
C(23)	1258(1)	2335(1)	5131(1)	15(1)
C(24)	-2367(1)	3739(1)	4716(1)	20(1)
C(25)	-2871(2)	4813(1)	4887(1)	28(1)
C(26)	-3541(2)	2972(2)	5150(1)	29(1)
C(27)	2631(1)	2038(1)	4552(1)	16(1)
C(28)	3457(2)	3060(1)	3895(1)	24(1)
C(29)	3517(2)	1123(1)	5236(1)	26(1)
C(30)	3970(2)	3106(2)	-2145(1)	27(1)
C(31)	5210(2)	2634(2)	-1849(1)	31(1)
C(32)	6013(2)	3228(2)	-1648(1)	38(1)
C(33)	5591(2)	4301(2)	-1742(1)	42(1)
C(34)	4365(2)	4784(2)	-2040(1)	40(1)
C(35)	3559(2)	4190(2)	-2237(1)	33(1)
C(36)	3101(2)	2465(2)	-2372(2)	47(1)

Tabelle 3: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2 × 10^3) für **19**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: -2π^2[$h^2a^{*2}U_{11}$+...+2$hka^*b^*U_{12}$].

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	23(1)	13(1)	16(1)	-6(1)	-1(1)	-2(1)
Ga(1)	14(1)	13(1)	13(1)	-7(1)	-2(1)	-2(1)
Cl(1)	15(1)	41(1)	33(1)	-26(1)	-6(1)	0(1)
N(1)	15(1)	15(1)	14(1)	-7(1)	-4(1)	0(1)
N(2)	14(1)	14(1)	14(1)	-6(1)	-5(1)	0(1)
C(1)	18(1)	16(1)	15(1)	-4(1)	-5(1)	-1(1)
C(2)	23(1)	13(1)	17(1)	-4(1)	-7(1)	-1(1)
C(3)	16(1)	13(1)	19(1)	-7(1)	-6(1)	1(1)
C(4)	33(1)	21(1)	15(1)	-3(1)	-3(1)	-2(1)
C(5)	27(1)	14(1)	24(1)	-8(1)	-8(1)	-2(1)
C(6)	19(1)	12(1)	11(1)	-3(1)	-4(1)	1(1)
C(7)	21(1)	17(1)	15(1)	-7(1)	-4(1)	1(1)
C(8)	30(1)	24(1)	22(1)	-14(1)	-6(1)	3(1)
C(9)	32(1)	33(1)	27(1)	-20(1)	-6(1)	10(1)
C(10)	22(1)	37(1)	27(1)	-19(1)	-5(1)	10(1)
C(11)	17(1)	27(1)	16(1)	-10(1)	-3(1)	2(1)
C(12)	22(1)	22(1)	21(1)	-12(1)	-9(1)	2(1)
C(13)	39(1)	30(1)	27(1)	-13(1)	-19(1)	6(1)
C(14)	26(1)	32(1)	33(1)	-17(1)	-4(1)	-5(1)
C(15)	16(1)	34(1)	22(1)	-14(1)	-5(1)	3(1)
C(16)	28(1)	37(1)	32(1)	-9(1)	-10(1)	-5(1)
C(17)	19(1)	40(1)	23(1)	-9(1)	-7(1)	0(1)
C(18)	16(1)	13(1)	15(1)	-7(1)	-5(1)	-1(1)
C(19)	17(1)	16(1)	18(1)	-10(1)	-5(1)	0(1)
C(20)	21(1)	21(1)	18(1)	-12(1)	-3(1)	-1(1)
C(21)	28(1)	24(1)	16(1)	-10(1)	-7(1)	-1(1)
C(22)	24(1)	19(1)	18(1)	-8(1)	-10(1)	0(1)
C(23)	17(1)	14(1)	17(1)	-7(1)	-7(1)	-1(1)
C(24)	17(1)	26(1)	24(1)	-16(1)	-7(1)	4(1)
C(25)	28(1)	29(1)	31(1)	-19(1)	-10(1)	11(1)
C(26)	18(1)	43(1)	33(1)	-23(1)	-4(1)	-3(1)
C(27)	16(1)	16(1)	19(1)	-8(1)	-7(1)	1(1)
C(28)	17(1)	22(1)	34(1)	-11(1)	-7(1)	-2(1)
C(29)	25(1)	26(1)	26(1)	-11(1)	-12(1)	8(1)
C(30)	27(1)	36(1)	19(1)	-9(1)	-4(1)	-9(1)
C(31)	32(1)	33(1)	24(1)	-9(1)	-7(1)	0(1)
C(32)	28(1)	59(1)	25(1)	-13(1)	-8(1)	-9(1)
C(33)	47(1)	57(1)	26(1)	-19(1)	3(1)	-29(1)
C(34)	54(1)	31(1)	28(1)	-12(1)	7(1)	-11(1)
C(35)	30(1)	38(1)	23(1)	-6(1)	-4(1)	2(1)
C(36)	47(1)	63(1)	41(1)	-22(1)	-10(1)	-23(1)

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **19**.

Sb(1)-Ga(1)	2.58178(19)	Ga(1)-Sb(1)-Sb(1)‘	89.476(6)	C(7)-C(12)-C(14)	110.39(12)
Sb(1)-Sb(1)‘	2.6461(2)	N(1)-Ga(1)-N(2)	96.40(5)	C(13)-C(12)-C(14)	110.51(13)
Ga(1)-N(1)	1.9439(11)	N(1)-Ga(1)-Cl(1)	104.68(3)	C(11)-C(15)-C(17)	112.09(14)
Ga(1)-N(2)	1.9564(10)	N(2)-Ga(1)-Cl(1)	102.71(3)	C(11)-C(15)-C(16)	111.40(13)
Ga(1)-Cl(1)	2.2319(4)	N(1)-Ga(1)-Sb(1)	111.80(3)	C(17)-C(15)-C(16)	110.06(13)
N(1)-C(1)	1.3335(16)	N(2)-Ga(1)-Sb(1)	120.88(3)	C(19)-C(18)-C(23)	121.06(11)
N(1)-C(6)	1.4302(16)	Cl(1)-Ga(1)-Sb(1)	117.383(1)	C(19)-C(18)-N(2)	120.46(11)
N(2)-C(3)	1.3315(16)	C(1)-N(1)-C(6)	121.65(11)	C(23)-C(18)-N(2)	118.28(11)
N(2)-C(18)	1.4470(16)	C(1)-N(1)-Ga(1)	119.91(9)	C(20)-C(19)-C(18)	118.46(12)
C(1)-C(2)	1.4011(18)	C(6)-N(1)-Ga(1)	118.43(8)	C(20)-C(19)-C(24)	117.73(12)
C(1)-C(4)	1.5074(19)	C(3)-N(2)-C(18)	121.37(10)	C(18)-C(19)-C(24)	123.79(11)
C(2)-C(3)	1.4091(18)	C(3)-N(2)-Ga(1)	118.98(8)	C(21)-C(20)-C(19)	121.24(13)
C(3)-C(5)	1.5095(18)	C(18)-N(2)-Ga(1)	119.43(8)	C(22)-C(21)-C(20)	119.75(12)
C(6)-C(7)	1.4061(18)	N(1)-C(1)-C(2)	122.71(12)	C(21)-C(22)-C(23)	121.43(12)
C(6)-C(11)	1.4232(19)	N(1)-C(1)-C(4)	119.44(12)	C(22)-C(23)-C(18)	118.06(12)
C(7)-C(8)	1.3983(19)	C(2)-C(1)-C(4)	117.84(12)	C(22)-C(23)-C(27)	120.21(11)
C(7)-C(12)	1.5133(19)	C(1)-C(2)-C(3)	128.59(12)	C(18)-C(23)-C(27)	121.72(11)
C(8)-C(9)	1.381(2)	N(2)-C(3)-C(2)	123.81(11)	C(19)-C(24)-C(26)	110.95(12)
C(9)-C(10)	1.384(2)	N(2)-C(3)-C(5)	119.89(12)	C(19)-C(24)-C(25)	111.30(11)
C(10)-C(11)	1.394(2)	C(2)-C(3)-C(5)	116.29(11)	C(26)-C(24)-C(25)	109.42(13)
C(11)-C(15)	1.518(2)	C(7)-C(6)-C(11)	120.36(12)	C(23)-C(27)-C(29)	113.51(11)
C(12)-C(13)	1.534(2)	C(7)-C(6)-N(1)	121.01(11)	C(23)-C(27)-C(28)	111.81(11)
C(12)-C(14)	1.535(2)	C(11)-C(6)-N(1)	118.50(11)	C(29)-C(27)-C(28)	109.57(12)
C(15)-C(17)	1.531(2)	C(8)-C(7)-C(6)	118.81(13)	C(31)-C(30)-C(35)	118.15(16)
C(15)-C(16)	1.532(2)	C(8)-C(7)-C(12)	118.91(12)	C(31)-C(30)-C(36)	120.75(18)
C(18)-C(19)	1.4055(18)	C(6)-C(7)-C(12)	122.26(11)	C(35)-C(30)-C(36)	121.10(18)
C(18)-C(23)	1.4141(17)	C(9)-C(8)-C(7)	121.25(14)	C(30)-C(31)-C(32)	120.68(18)
C(19)-C(20)	1.3971(18)	C(8)-C(9)-C(10)	119.80(14)	C(33)-C(32)-C(31)	120.47(18)
C(19)-C(24)	1.5185(18)	C(9)-C(10)-C(11)	121.52(14)	C(34)-C(33)-C(32)	119.59(18)
C(20)-C(21)	1.385(2)	C(10)-C(11)-C(6)	118.26(13)	C(33)-C(34)-C(35)	120.00(18)
C(21)-C(22)	1.385(2)	C(10)-C(11)-C(15)	119.36(13)	C(34)-C(35)-C(30)	121.11(17)
C(22)-C(23)	1.3975(18)	C(6)-C(11)-C(15)	122.38(12)	‘ -x,-y,-z+1	
C(23)-C(27)	1.5201(19)	C(7)-C(12)-C(13)	111.43(13)		
C(24)-C(26)	1.531(2)				
C(24)-C(25)	1.539(2)				
C(27)-C(29)	1.5289(19)				
C(27)-C(28)	1.535(2)				
C(30)-C(31)	1.385(2)				
C(30)-C(35)	1.390(3)				
C(30)-C(36)	1.506(3)				
C(31)-C(32)	1.385(3)				
C(32)-C(33)	1.379(3)				
C(33)-C(34)	1.374(3)				
C(34)-C(35)	1.385(3)				

9.2.5 Kristallstruktur von [(ddp(Me$_2$N)Ga)$_2$($\mu,\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] 20

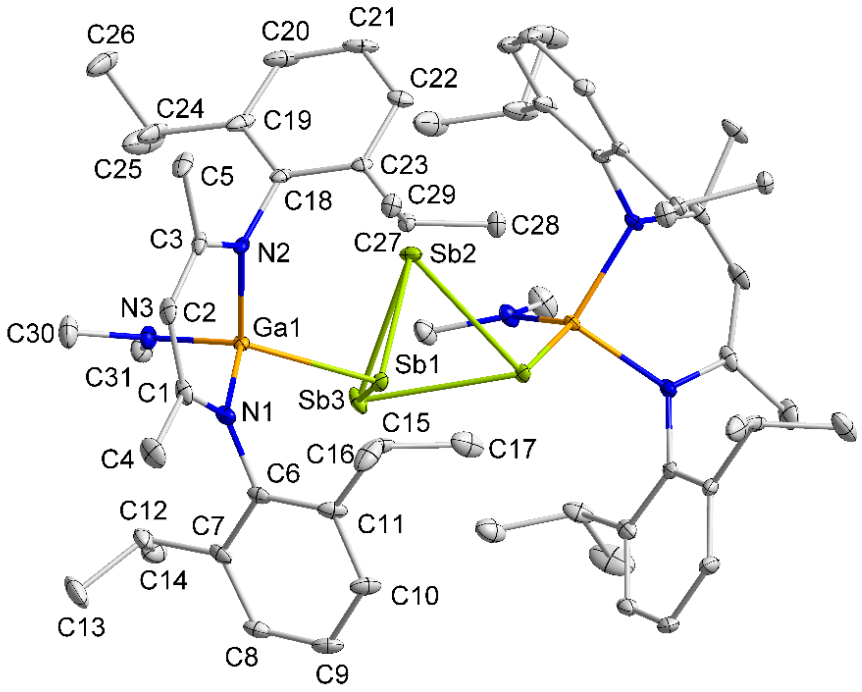


Tabelle 1: Daten zur Kristallstruktur von **20**.

Identifikationsnummer	**20**
Formel	$C_{62}H_{94}Ga_2N_6Sb_4$
Molekulare Masse	1549.91 g/mol
Kristallgröße	0.135 × 0.102 × 0.068 [mm]
Messtemperatur	100(1) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Zelldimensionen	a = 10.6160(5) Å, α = 90°
	b = 30.1197(14) Å, β = 108.513(2)°
	c = 11.9994(6) Å, γ = 90°
Zellvolumen	3638.3(3) Å^3
Z	2
Dichte (berechnet)	1.493 [g/cm^3]
Wellenlänge (MoK_α)	0.71073 Å
F(000)	1648
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 12$
	$-31 \leq k \leq 42$
	$-16 \leq l \leq 15$
Aufgenommene Reflexe	37799
Unabhängige Reflexe	10874
R_{int}	0.0242
Verfeinerte Parameter	405
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0464
	wR_2 = 0.1033
R Indizes [alle Daten]	R_1 = 0.0629
	wR_2 = 0.1093
GooF	1.099
$\Delta\rho_{final}$ (max/min)	3.766/-1.422 [e·Å^{-3}]

Tabelle 2: Atomkoordinaten (× 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (× 10^3) für **20**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	***y***	***z***	U_{eq}
Sb(1)	3397(1)	3072(1)	2083(1)	22(1)
Sb(2)	2140(1)	2500	186(1)	30(1)
Sb(3)	1344(1)	2500	2191(1)	32(1)
Ga(1)	2261(1)	3827(1)	1324(1)	18(1)
N(1)	3361(3)	4274(1)	2423(3)	25(1)
N(2)	2694(3)	4074(1)	-47(3)	22(1)
N(3)	476(3)	3946(1)	1044(3)	30(1)
C(1)	3508(4)	4684(1)	2061(4)	32(1)
C(2)	3216(5)	4789(1)	864(4)	35(1)
C(3)	2941(4)	4505(1)	-99(4)	30(1)
C(4)	3993(6)	5049(2)	2944(5)	48(1)
C(5)	2941(5)	4714(2)	-1245(4)	42(1)
C(6)	3987(4)	4149(1)	3646(3)	25(1)
C(7)	3222(4)	4128(1)	4406(4)	31(1)
C(8)	3849(5)	3985(2)	5562(4)	36(1)
C(9)	5159(5)	3866(2)	5948(4)	40(1)
C(10)	5894(5)	3879(2)	5177(4)	42(1)
C(11)	5320(4)	4015(2)	4014(3)	34(1)
C(12)	1761(5)	4244(2)	4023(4)	46(1)
C(13)	1509(9)	4647(2)	4712(6)	85(3)
C(14)	917(5)	3850(2)	4149(5)	53(1)
C(15)	6170(4)	4004(2)	3193(4)	44(1)
C(16)	7086(5)	4408(2)	3386(5)	58(2)
C(17)	6981(5)	3582(2)	3299(5)	55(2)
C(18)	2581(4)	3782(1)	-1027(3)	26(1)
C(19)	1339(4)	3721(2)	-1906(4)	43(1)
C(20)	1254(5)	3417(2)	-2796(4)	58(2)
C(21)	2344(6)	3181(2)	-2836(4)	49(1)
C(22)	3549(5)	3238(2)	-1965(4)	35(1)
C(23)	3694(4)	3535(1)	-1041(3)	23(1)
C(24)	96(5)	3975(3)	-1916(4)	64(2)
C(25)	-1002(6)	3652(3)	-1882(6)	89(3)
C(26)	-381(6)	4281(3)	-2990(5)	86(3)
C(27)	5020(4)	3590(1)	-82(3)	23(1)
C(28)	5906(4)	3178(1)	88(4)	34(1)
C(29)	5775(4)	3998(1)	-285(4)	29(1)
C(30)	-77(5)	4402(2)	853(6)	54(1)
C(31)	-509(5)	3636(2)	1143(4)	41(1)
C(32)	9230(16)	2558(11)	4562(10)	97(7)
C(33)	8714(16)	2387(4)	5490(12)	93(5)
C(34)	7434(16)	2578(7)	5501(13)	98(6)
C(35)	7040(18)	2413(6)	6493(14)	112(6)
C(36)	5992(15)	2658(5)	6739(14)	111(5)
C(37)	4797(14)	2552(14)	5727(11)	86(7)

Tabelle 3: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2 × 10^3) für **20**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+...+2hka^*b^*U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	27(1)	13(1)	24(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
Sb(2)	51(1)	21(1)	16(1)	0	9(1)	0
Sb(3)	40(1)	18(1)	52(1)	0	34(1)	0
Ga(1)	24(1)	15(1)	19(1)	3(1)	11(1)	0(1)
N(1)	37(2)	15(1)	26(2)	-1(1)	16(1)	-4(1)
N(2)	21(2)	25(2)	22(2)	10(1)	10(1)	6(1)
N(3)	24(2)	31(2)	40(2)	9(2)	18(2)	5(1)
C(1)	42(2)	14(2)	49(3)	2(2)	27(2)	1(2)
C(2)	45(3)	16(2)	53(3)	16(2)	28(2)	9(2)
C(3)	28(2)	27(2)	40(2)	20(2)	20(2)	11(2)
C(4)	66(3)	19(2)	68(3)	-8(2)	35(3)	-9(2)
C(5)	41(3)	45(3)	46(3)	31(2)	24(2)	14(2)
C(6)	39(2)	17(2)	23(2)	-7(1)	13(2)	-10(2)
C(7)	47(2)	19(2)	33(2)	-7(2)	22(2)	-4(2)
C(8)	56(3)	34(2)	25(2)	-6(2)	22(2)	-11(2)
C(9)	50(3)	50(3)	18(2)	-6(2)	8(2)	-19(2)
C(10)	33(2)	67(3)	22(2)	-3(2)	4(2)	-17(2)
C(11)	31(2)	49(3)	22(2)	-10(2)	9(2)	-21(2)
C(12)	56(3)	52(3)	40(3)	7(2)	32(2)	20(2)
C(13)	133(7)	67(4)	86(5)	10(4)	77(5)	51(4)
C(14)	42(3)	80(4)	45(3)	8(3)	23(2)	8(3)
C(15)	22(2)	89(4)	19(2)	3(2)	1(2)	-11(2)
C(16)	39(3)	71(4)	66(4)	41(3)	19(3)	2(3)
C(17)	32(3)	88(4)	49(3)	-17(3)	20(2)	-21(3)
C(18)	25(2)	39(2)	16(2)	8(2)	9(1)	-2(2)
C(19)	26(2)	80(4)	22(2)	13(2)	7(2)	-6(2)
C(20)	42(3)	109(5)	19(2)	-1(3)	5(2)	-23(3)
C(21)	59(3)	73(4)	16(2)	-10(2)	13(2)	-25(3)
C(22)	44(3)	41(2)	25(2)	-2(2)	18(2)	-8(2)
C(23)	27(2)	27(2)	17(2)	5(1)	10(1)	-4(2)
C(24)	22(2)	139(6)	29(2)	20(3)	6(2)	14(3)
C(25)	32(3)	189(9)	45(3)	16(4)	11(2)	-16(4)
C(26)	40(3)	172(8)	44(3)	42(4)	10(3)	37(4)
C(27)	24(2)	20(2)	26(2)	4(1)	11(2)	0(1)
C(28)	31(2)	28(2)	47(3)	4(2)	15(2)	5(2)
C(29)	24(2)	25(2)	38(2)	3(2)	10(2)	-3(2)
C(30)	46(3)	46(3)	80(4)	18(3)	34(3)	19(2)
C(31)	31(2)	50(3)	49(3)	9(2)	20(2)	2(2)
C(32)	136(11)	98(17)	65(6)	-33(10)	43(7)	-63(14)
C(33)	155(10)	60(11)	82(8)	-21(6)	63(8)	-27(7)
C(34)	175(11)	56(14)	100(8)	-4(7)	94(8)	-24(8)
C(35)	188(11)	66(14)	128(9)	6(8)	112(8)	-20(8)
C(36)	165(10)	81(11)	115(9)	-24(8)	84(8)	-38(8)
C(37)	142(9)	63(19)	80(7)	-30(11)	74(6)	-24(9)

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **20**.

Sb(1)-Ga(1)	2.5975(5)	Ga(1)-Sb(1)-Sb(3)	105.770(14)	C(8)-C(7)-C(12)	119.3(4)
Sb(1)-Sb(3)	2.8139(4)	Ga(1)-Sb(1)-Sb(2)	101.704(14)	C(9)-C(8)-C(7)	121.9(4)
Sb(1)-Sb(2)	2.8298(4)	Sb(3)-Sb(1)-Sb(2)	59.300(13)	C(8)-C(9)-C(10)	119.6(4)
Sb(2)-Sb(3)	2.7920(5)	Sb(3)-Sb(2)-Sb(1)	60.065(11)	C(9)-C(10)-C(11)	121.1(5)
Sb(2)-Sb(1)#1	2.8299(4)	Sb(3)-Sb(2)-Sb(1)#1	60.065(11)	C(10)-C(11)-C(6)	118.4(4)
Sb(3)-Sb(1)#1	2.8139(4)	Sb(1)-Sb(2)-Sb(1)#1	75.084(14)	C(10)-C(11)-C(15)	118.5(4)
Ga(1)-N(3)	1.851(3)	Sb(2)-Sb(3)-Sb(1)	60.635(11)	C(6)-C(11)-C(15)	123.1(4)
Ga(1)-N(1)	1.985(3)	Sb(2)-Sb(3)-Sb(1)#1	60.636(11)	C(7)-C(12)-C(14)	111.7(4)
Ga(1)-N(2)	1.989(3)	Sb(1)-Sb(3)-Sb(1)#1	75.585(14)	C(7)-C(12)-C(13)	110.8(5)
N(1)-C(1)	1.334(5)	N(3)-Ga(1)-N(1)	109.95(15)	C(14)-C(12)-C(13)	110.7(5)
N(1)-C(6)	1.454(5)	N(3)-Ga(1)-N(2)	105.60(14)	C(17)-C(15)-C(16)	109.7(4)
N(2)-C(3)	1.329(5)	N(1)-Ga(1)-N(2)	93.05(13)	C(17)-C(15)-C(11)	113.5(4)
N(2)-C(18)	1.444(5)	N(3)-Ga(1)-Sb(1)	124.64(11)	C(16)-C(15)-C(11)	111.1(5)
N(3)-C(31)	1.435(6)	N(1)-Ga(1)-Sb(1)	104.49(10)	C(23)-C(18)-C(19)	120.9(4)
N(3)-C(30)	1.481(6)	N(2)-Ga(1)-Sb(1)	114.49(9)	C(23)-C(18)-N(2)	118.7(3)
C(1)-C(2)	1.406(6)	C(1)-N(1)-C(6)	120.3(3)	C(19)-C(18)-N(2)	120.2(4)
C(1)-C(4)	1.500(6)	C(1)-N(1)-Ga(1)	121.1(3)	C(20)-C(19)-C(18)	118.4(5)
C(2)-C(3)	1.392(6)	C(6)-N(1)-Ga(1)	118.6(2)	C(20)-C(19)-C(24)	118.8(4)
C(3)-C(5)	1.513(5)	C(3)-N(2)-C(18)	121.6(3)	C(18)-C(19)-C(24)	122.8(5)
C(6)-C(7)	1.401(5)	C(3)-N(2)-Ga(1)	120.4(3)	C(21)-C(20)-C(19)	121.3(4)
C(6)-C(11)	1.402(6)	C(18)-N(2)-Ga(1)	117.6(2)	C(20)-C(21)-C(22)	119.8(5)
C(7)-C(8)	1.403(6)	C(31)-N(3)-C(30)	110.6(4)	C(21)-C(22)-C(23)	121.5(5)
C(7)-C(12)	1.512(7)	C(31)-N(3)-Ga(1)	126.1(3)	C(22)-C(23)-C(18)	118.0(4)
C(8)-C(9)	1.366(7)	C(30)-N(3)-Ga(1)	122.7(3)	C(22)-C(23)-C(27)	120.9(4)
C(9)-C(10)	1.386(6)	N(1)-C(1)-C(2)	122.1(4)	C(18)-C(23)-C(27)	121.1(3)
C(10)-C(11)	1.395(6)	N(1)-C(1)-C(4)	119.9(4)	C(19)-C(24)-C(25)	110.3(6)
C(11)-C(15)	1.534(6)	C(2)-C(1)-C(4)	118.0(4)	C(19)-C(24)-C(26)	111.2(4)
C(12)-C(14)	1.523(8)	C(3)-C(2)-C(1)	129.0(4)	C(25)-C(24)-C(26)	110.7(5)
C(12)-C(13)	1.540(7)	N(2)-C(3)-C(2)	123.6(3)	C(23)-C(27)-C(29)	112.0(3)
C(15)-C(17)	1.518(8)	N(2)-C(3)-C(5)	120.4(4)	C(23)-C(27)-C(28)	113.3(3)
C(15)-C(16)	1.528(8)	C(2)-C(3)-C(5)	116.0(4)	C(29)-C(27)-C(28)	109.9(3)
C(18)-C(23)	1.399(6)	C(7)-C(6)-C(11)	121.2(4)	C(34)-C(33)-C(32)	115.6(16)
C(18)-C(19)	1.414(6)	C(7)-C(6)-N(1)	119.6(4)	C(35)-C(34)-C(33)	112.0(16)
C(19)-C(20)	1.389(8)	C(11)-C(6)-N(1)	118.9(3)	C(36)-C(35)-C(34)	115.4(16)
C(19)-C(24)	1.523(7)	C(6)-C(7)-C(8)	117.8(4)	C(35)-C(36)-C(37)	103.6(16)
C(20)-C(21)	1.371(8)	C(6)-C(7)-C(12)	122.9(4)	#1 x,-y+1/2,z	
C(21)-C(22)	1.382(7)				
C(22)-C(23)	1.396(6)				
C(23)-C(27)	1.518(5)				
C(24)-C(25)	1.529(9)				
C(24)-C(26)	1.533(8)				
C(27)-C(29)	1.528(5)				
C(27)-C(28)	1.531(5)				
C(32)-C(33)	1.480(14)				
C(33)-C(34)	1.479(14)				
C(34)-C(35)	1.469(13)				
C(35)-C(36)	1.442(14)				
C(36)-C(37)	1.487(14)				

9.2.6 Kristallstruktur von [(ddp(Cl)Ga)$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] 21

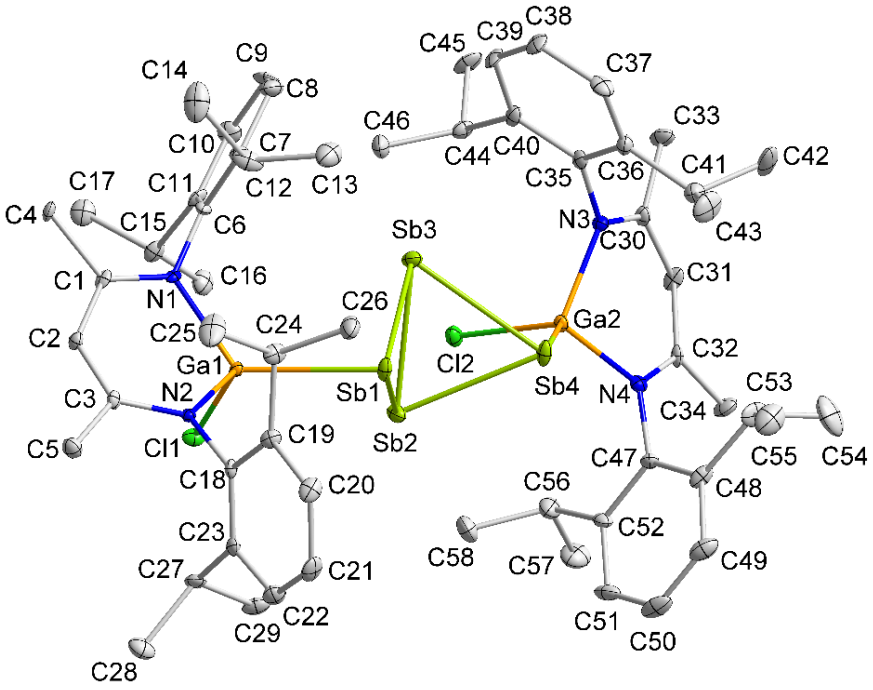


Tabelle 1: Daten zur Kristallstruktur von **21**.

Identifikationsnummer	**21**
Formel	$C_{58}H_{82}Ga_2N_4Cl_2Sb_4$
Molekulare Masse	1532.67 g/mol
Kristallgröße	0.100 × 0.030 × 0.030 [mm]
Messtemperatur	173(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	a = 19.2808(4) Å, α = 90°
	b = 16.6624(5) Å, β = 102.133(2)°
	c = 20.8408(5) Å, γ = 90°
Zellvolumen	6545.8(3) Å^3
Z	4
Dichte (berechnet)	1.595 [g/cm^3]
Wellenlänge (MoK_α)	0.71073 Å
F(000)	3116
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 22$
	$-19 \leq k \leq 19$
	$-24 \leq l \leq 24$
Aufgenommene Reflexe	50152
Unabhängige Reflexe	11512
R_{int}	0.1493
Verfeinerte Parameter	678
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0918
	wR_2 = 0.1250
R Indizes [alle Daten]	R_1 = 0.1277
	wR_2 = 0.1341
GooF	1.346
$\Delta\rho_{final}$ (max/min)	0.837/-1.964 [e·Å^{-3}]

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] für **21**.

Sb(1)-Ga(1)	2.6008(13)	C(19)-C(20)	1.396(16)
Sb(1)-Sb(2)	2.8368(11)	C(19)-C(24)	1.514(16)
Sb(1)-Sb(3)	2.8480(11)	C(20)-C(21)	1.408(18)
Sb(2)-Sb(3)	2.7850(11)	C(21)-C(22)	1.364(17)
Sb(2)-Sb(4)	2.8215(11)	C(22)-C(23)	1.388(16)
Sb(3)-Sb(4)	2.8434(11)	C(23)-C(27)	1.526(16)
Sb(4)-Ga(2)	2.6044(14)	C(24)-C(26)	1.501(16)
Ga(1)-N(2)	1.948(8)	C(24)-C(25)	1.512(19)
Ga(1)-N(1)	1.965(8)	C(27)-C(29)	1.526(16)
Ga(1)-Cl(1)	2.241(3)	C(27)-C(28)	1.546(16)
Ga(2)-N(4)	1.938(9)	C(30)-C(31)	1.399(16)
Ga(2)-N(3)	1.952(8)	C(30)-C(33)	1.512(16)
Ga(2)-Cl(2)	2.224(3)	C(31)-C(32)	1.393(16)
N(1)-C(1)	1.328(13)	C(32)-C(34)	1.491(15)
N(1)-C(6)	1.450(13)	C(35)-C(36)	1.413(16)
N(2)-C(3)	1.355(12)	C(35)-C(40)	1.417(15)
N(2)-C(18)	1.459(13)	C(36)-C(37)	1.392(16)
N(3)-C(30)	1.338(13)	C(36)-C(41)	1.518(16)
N(3)-C(35)	1.436(14)	C(37)-C(38)	1.381(17)
N(4)-C(32)	1.349(13)	C(38)-C(39)	1.359(17)
N(4)-C(47)	1.435(13)	C(39)-C(40)	1.391(16)
C(1)-C(2)	1.389(15)	C(40)-C(44)	1.534(16)
C(1)-C(4)	1.542(14)	C(41)-C(43)	1.502(19)
C(3)-C(5)	1.505(15)	C(41)-C(42)	1.541(19)
C(6)-C(11)	1.375(15)	C(44)-C(46)	1.503(16)
C(6)-C(7)	1.397(15)	C(44)-C(45)	1.535(16)
C(7)-C(8)	1.424(17)	C(47)-C(48)	1.411(15)
C(7)-C(12)	1.520(16)	C(47)-C(52)	1.412(15)
C(8)-C(9)	1.387(19)	C(48)-C(49)	1.387(18)
C(9)-C(10)	1.358(18)	C(48)-C(53)	1.521(18)
C(10)-C(11)	1.396(16)	C(49)-C(50)	1.38(2)
C(11)-C(15)	1.517(16)	C(50)-C(51)	1.37(2)
C(12)-C(13)	1.497(19)	C(51)-C(52)	1.402(17)
C(12)-C(14)	1.53(2)	C(52)-C(56)	1.539(17)
C(15)-C(16)	1.515(17)	C(53)-C(54)	1.50(2)
C(15)-C(17)	1.536(16)	C(53)-C(55)	1.543(19)
C(18)-C(23)	1.398(15)	C(56)-C(57)	1.52(2)
C(18)-C(19)	1.401(15)	C(56)-C(58)	1.534(18)

Tabelle 3: Bindungswinkel [°] für **21**.

Ga(1)-Sb(1)-Sb(2)	89.86(4)	C(2)-C(3)-C(5)	119.1(9)	N(4)-C(32)-C(31)	121.9(10)
Ga(1)-Sb(1)-Sb(3)	96.40(4)	C(11)-C(6)-C(7)	121.8(10)	N(4)-C(32)-C(34)	120.7(10)
Sb(2)-Sb(1)-Sb(3)	58.67(3)	C(11)-C(6)-N(1)	120.7(9)	C(31)-C(32)-C(34)	117.5(10)
Sb(3)-Sb(2)-Sb(4)	60.95(3)	C(7)-C(6)-N(1)	117.4(10)	C(36)-C(35)-C(40)	120.7(10)
Sb(3)-Sb(2)-Sb(1)	60.87(3)	C(6)-C(7)-C(8)	117.9(11)	C(36)-C(35)-N(3)	118.2(10)
Sb(4)-Sb(2)-Sb(1)	79.75(3)	C(6)-C(7)-C(12)	125.4(10)	C(40)-C(35)-N(3)	120.9(10)
Sb(2)-Sb(3)-Sb(1)	60.47(3)	C(8)-C(7)-C(12)	116.6(11)	C(37)-C(36)-C(35)	118.0(10)
Sb(4)-Sb(3)-Sb(1)	79.20(3)	C(9)-C(8)-C(7)	119.7(12)	C(37)-C(36)-C(41)	120.2(11)
Ga(2)-Sb(4)-Sb(2)	91.80(4)	C(10)-C(9)-C(8)	120.4(12)	C(35)-C(36)-C(41)	121.8(10)
Ga(2)-Sb(4)-Sb(3)	93.58(4)	C(9)-C(10)-C(11)	121.5(12)	C(38)-C(37)-C(36)	120.9(12)
Sb(2)-Sb(4)-Sb(3)	58.89(3)	C(6)-C(11)-C(10)	118.6(11)	C(39)-C(38)-C(37)	121.0(11)
N(2)-Ga(1)-N(1)	97.2(3)	C(6)-C(11)-C(15)	124.3(10)	C(38)-C(39)-C(40)	121.2(11)
N(2)-Ga(1)-Cl(1)	105.4(2)	C(10)-C(11)-C(15)	117.0(10)	C(39)-C(40)-C(35)	118.2(11)
N(1)-Ga(1)-Cl(1)	102.9(2)	C(13)-C(12)-C(7)	113.5(12)	C(39)-C(40)-C(44)	118.9(10)
N(2)-Ga(1)-Sb(1)	111.4(2)	C(13)-C(12)-C(14)	111.0(11)	C(35)-C(40)-C(44)	122.9(10)
N(1)-Ga(1)-Sb(1)	124.3(2)	C(7)-C(12)-C(14)	111.4(12)	C(43)-C(41)-C(36)	115.1(11)
Cl(1)-Ga(1)-Sb(1)	113.20(9)	C(16)-C(15)-C(11)	113.6(10)	C(43)-C(41)-C(42)	111.4(12)
N(4)-Ga(2)-N(3)	96.4(4)	C(16)-C(15)-C(17)	109.2(10)	C(36)-C(41)-C(42)	111.6(10)
N(4)-Ga(2)-Cl(2)	106.6(3)	C(11)-C(15)-C(17)	111.4(10)	C(46)-C(44)-C(40)	113.2(10)
N(3)-Ga(2)-Cl(2)	103.9(3)	C(23)-C(18)-C(19)	121.5(10)	C(46)-C(44)-C(45)	111.1(10)
N(4)-Ga(2)-Sb(4)	115.0(3)	C(23)-C(18)-N(2)	120.8(9)	C(40)-C(44)-C(45)	111.5(10)
N(3)-Ga(2)-Sb(4)	119.0(3)	C(19)-C(18)-N(2)	117.7(9)	C(48)-C(47)-C(52)	120.0(10)
Cl(2)-Ga(2)-Sb(4)	113.89(9)	C(20)-C(19)-C(18)	117.8(11)	C(48)-C(47)-N(4)	119.8(10)
C(1)-N(1)-C(6)	122.6(9)	C(20)-C(19)-C(24)	119.2(10)	C(52)-C(47)-N(4)	119.8(10)
C(1)-N(1)-Ga(1)	118.3(7)	C(18)-C(19)-C(24)	122.9(10)	C(49)-C(48)-C(47)	119.6(12)
C(6)-N(1)-Ga(1)	119.1(6)	C(19)-C(20)-C(21)	121.6(11)	C(49)-C(48)-C(53)	119.5(11)
C(3)-N(2)-C(18)	120.9(8)	C(22)-C(21)-C(20)	118.1(11)	C(47)-C(48)-C(53)	120.9(11)
C(3)-N(2)-Ga(1)	118.5(7)	C(21)-C(22)-C(23)	122.9(12)	C(50)-C(49)-C(48)	120.8(13)
C(18)-N(2)-Ga(1)	120.6(6)	C(22)-C(23)-C(18)	118.0(11)	C(51)-C(50)-C(49)	119.8(12)
C(30)-N(3)-C(35)	122.5(9)	C(22)-C(23)-C(27)	118.7(10)	C(50)-C(51)-C(52)	122.0(13)
C(30)-N(3)-Ga(2)	120.7(7)	C(18)-C(23)-C(27)	123.2(10)	C(51)-C(52)-C(47)	117.8(12)
C(35)-N(3)-Ga(2)	116.7(7)	C(26)-C(24)-C(25)	108.2(11)	C(51)-C(52)-C(56)	120.0(11)
C(32)-N(4)-C(47)	120.9(9)	C(26)-C(24)-C(19)	114.3(10)	C(47)-C(52)-C(56)	122.1(10)
C(32)-N(4)-Ga(2)	121.3(7)	C(25)-C(24)-C(19)	111.1(12)	C(54)-C(53)-C(48)	111.1(12)
C(47)-N(4)-Ga(2)	117.6(7)	C(23)-C(27)-C(29)	110.1(10)	C(54)-C(53)-C(55)	108.2(12)
N(1)-C(1)-C(2)	123.7(10)	C(23)-C(27)-C(28)	111.7(10)	C(48)-C(53)-C(55)	114.0(13)
N(1)-C(1)-C(4)	118.3(10)	C(29)-C(27)-C(28)	111.4(10)	C(57)-C(56)-C(58)	109.6(12)
C(2)-C(1)-C(4)	118.0(9)	N(3)-C(30)-C(31)	122.4(10)	C(57)-C(56)-C(52)	111.3(11)
C(3)-C(2)-C(1)	130.6(10)	N(3)-C(30)-C(33)	120.7(10)	C(58)-C(56)-C(52)	110.1(12)
N(2)-C(3)-C(2)	122.4(10)	C(31)-C(30)-C(33)	116.8(10)		
N(2)-C(3)-C(5)	118.5(9)	C(32)-C(31)-C(30)	130.6(10)		

9.2.7 Kristallstruktur von [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] 23

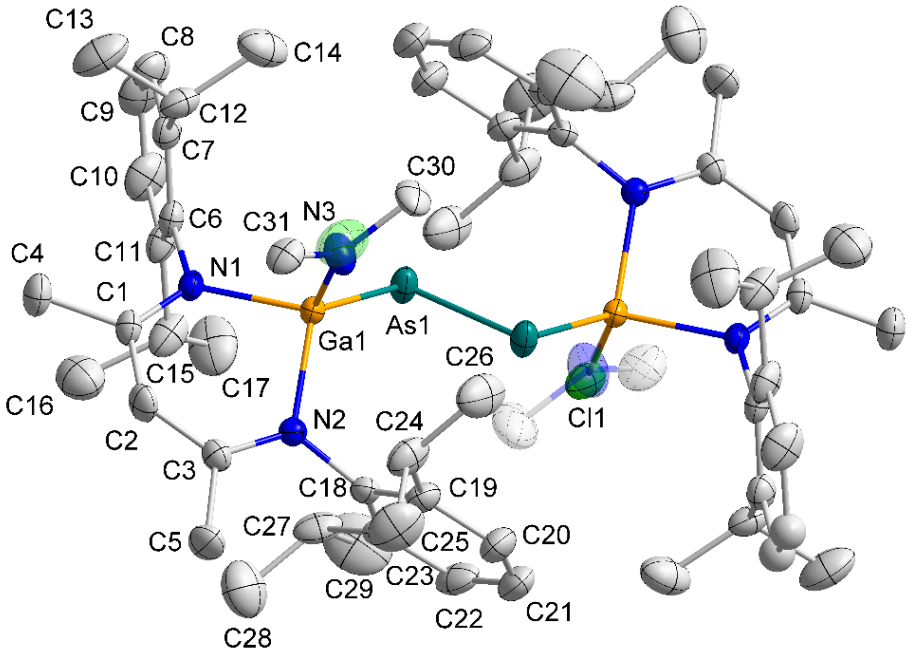


Tabelle 1: Daten zur Kristallstruktur von **23**.

Identifikationsnummer	**23**
Formel	$C_{60}H_{88}Ga_2N_5ClAs_2$
Molekulare Masse	1204.13 g/mol
Kristallgröße	0.200 × 0.200 × 0.100 [mm]
Messtemperatur	170(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 10.7219(8) Å, α = 93.277(6)°
	b = 12.2486(8) Å, β = 107.628(6)°
	c = 13.2240(9) Å, γ = 108.982(6)°
Zellvolumen	1541.6(2) Å^3
Z	1
Dichte (berechnet)	1.297[g/cm^3]
Wellenlänge (MoK_α)	0.71073 Å
F(000)	628
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$
	$-15 \leq k \leq 15$
	$-11 \leq l \leq 16$
Aufgenommene Reflexe	14495
Unabhängige Reflexe	6281
R_{int}	0.0475
Verfeinerte Parameter	347
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0465
	wR_2 = 0.1056
R Indizes [alle Daten]	R_1 = 0.0719
	wR_2 = 0.1173
GooF	1.042
$\Delta\rho_{final}$ (max/min)	0.648/-0.477 [e·Å^{-3}]

Fehlordnung: Verbindung **23** ist über ein Inversionszentrum fehlgeordnet.

Tabelle 2: Atomkoordinaten (× 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å^2 × 10^3) für **23**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	***y***	***z***	U_{eq}
Ga(1)	6002(1)	5846(1)	2186(1)	33(1)
C(1)	8233(4)	7086(3)	4175(3)	42(1)
N(1)	7611(3)	7184(3)	3161(2)	37(1)
As(1)	5874(1)	5880(1)	328(1)	47(1)
N(2)	6603(3)	4628(2)	2882(2)	36(1)
C(2)	8028(4)	6005(4)	4525(3)	52(1)
C(6)	8059(4)	8277(3)	2777(3)	40(1)
C(5)	7579(5)	3878(4)	4517(4)	68(1)
C(4)	9227(5)	8172(4)	4985(3)	63(1)
C(3)	7373(4)	4864(3)	3929(3)	44(1)
C(7)	7405(4)	9100(3)	2821(3)	48(1)
C(9)	8864(6)	10318(4)	1952(5)	82(2)
C(8)	7838(5)	10114(4)	2401(4)	63(1)
C(10)	9493(5)	9508(5)	1888(4)	76(2)
C(11)	9102(4)	8471(4)	2292(3)	55(1)
C(12)	6241(5)	8916(4)	3290(4)	58(1)
C(13)	6633(7)	9898(5)	4237(5)	99(2)
C(14)	4840(5)	8780(5)	2407(5)	91(2)
C(15)	9804(5)	7586(4)	2210(4)	67(1)
C(16)	11175(6)	7878(6)	3139(5)	96(2)
C(17)	10101(7)	7473(7)	1170(5)	115(2)
C(18)	6081(4)	3471(3)	2238(3)	41(1)
C(19)	4762(4)	2647(3)	2170(3)	51(1)
C(20)	4215(6)	1614(4)	1429(4)	71(1)
C(21)	4901(7)	1387(5)	781(4)	80(2)
C(22)	6215(6)	2176(4)	879(4)	71(2)
C(23)	6840(4)	3230(4)	1608(3)	48(1)
C(24)	3936(5)	2835(4)	2855(4)	68(1)
C(25)	3809(7)	1925(5)	3629(5)	103(2)
C(26)	2476(5)	2775(5)	2182(6)	97(2)
C(27)	8266(5)	4085(4)	1700(4)	68(1)
C(28)	9423(6)	4011(6)	2641(5)	110(2)
C(29)	8664(8)	3958(8)	710(6)	145(3)
Cl(1)	4164(9)	5809(6)	2605(8)	64(2)
N(3)	4440(20)	5800(20)	2511(18)	60(6)
C(30)	3110(9)	5731(9)	1755(8)	64(3)
C(31)	4407(9)	5894(8)	3620(7)	53(2)

Tabelle 3: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2 × 10^3) für **23**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: -2π^2[$h^2a^{*2}U_{11}$+...+2$hka^*b^*U_{12}$].

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga(1)	32(1)	29(1)	32(1)	0(1)	6(1)	9(1)
C(1)	41(2)	44(2)	33(2)	-4(2)	9(2)	9(2)
N(1)	36(2)	36(2)	33(2)	-4(1)	7(1)	10(1)
As(1)	52(1)	40(1)	33(1)	4(1)	9(1)	3(1)
N(2)	38(2)	37(2)	33(2)	6(1)	12(1)	14(1)
C(2)	58(3)	61(3)	26(2)	6(2)	6(2)	18(2)
C(6)	38(2)	37(2)	33(2)	-3(2)	9(2)	2(2)
C(5)	91(4)	62(3)	45(3)	15(2)	7(3)	35(3)
C(4)	61(3)	61(3)	43(2)	-8(2)	6(2)	9(2)
C(3)	44(2)	49(2)	35(2)	8(2)	10(2)	17(2)
C(7)	42(2)	41(2)	48(2)	2(2)	9(2)	5(2)
C(9)	87(4)	50(3)	92(4)	23(3)	35(3)	-3(3)
C(8)	61(3)	40(2)	80(3)	11(2)	22(3)	8(2)
C(10)	72(3)	62(3)	88(4)	10(3)	47(3)	-1(3)
C(11)	47(2)	46(2)	59(3)	-6(2)	25(2)	-2(2)
C(12)	60(3)	38(2)	81(3)	10(2)	32(3)	20(2)
C(13)	143(6)	64(4)	118(5)	8(3)	79(4)	42(4)
C(14)	61(3)	89(4)	131(5)	41(4)	31(3)	37(3)
C(15)	57(3)	56(3)	87(4)	-7(2)	43(3)	6(2)
C(16)	102(5)	114(5)	88(4)	13(4)	37(4)	58(4)
C(17)	102(5)	167(7)	88(4)	-13(4)	51(4)	53(5)
C(18)	48(2)	37(2)	38(2)	9(2)	10(2)	21(2)
C(19)	57(3)	36(2)	60(3)	9(2)	18(2)	18(2)
C(20)	73(3)	41(3)	86(4)	-5(2)	12(3)	19(2)
C(21)	102(4)	51(3)	73(4)	-10(3)	5(3)	36(3)
C(22)	113(5)	62(3)	57(3)	6(2)	35(3)	54(3)
C(23)	63(3)	51(2)	44(2)	14(2)	21(2)	35(2)
C(24)	59(3)	43(2)	99(4)	6(2)	40(3)	6(2)
C(25)	122(5)	80(4)	120(5)	39(4)	71(4)	21(4)
C(26)	55(3)	65(3)	164(6)	12(4)	40(4)	10(3)
C(27)	81(3)	59(3)	94(4)	20(3)	56(3)	41(3)
C(28)	65(4)	134(6)	112(5)	14(4)	25(4)	19(4)
C(29)	137(7)	220(10)	143(6)	63(7)	106(6)	89(7)
Cl(1)	51(3)	46(2)	97(4)	6(2)	34(2)	12(2)
N(3)	43(9)	84(10)	46(6)	2(5)	11(6)	21(6)
C(30)	37(5)	82(7)	72(6)	-2(5)	9(5)	33(5)
C(31)	54(5)	57(5)	60(5)	2(4)	34(4)	21(4)

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **23**.

Ga(1)-N(3)	1.84(2)	N(3)-Ga(1)-N(1)	107.8(7)	C(10)-C(11)-C(6)	118.3(4)
Ga(1)-N(1)	1.974(3)	N(3)-Ga(1)-N(2)	105.5(7)	C(10)-C(11)-C(15)	119.9(4)
Ga(1)-N(2)	1.978(3)	N(1)-Ga(1)-N(2)	95.28(12)	C(6)-C(11)-C(15)	121.8(4)
Ga(1)-Cl(1)	2.190(9)	N(1)-Ga(1)-Cl(1)	106.8(2)	C(7)-C(12)-C(13)	111.8(4)
Ga(1)-As(1)	2.4217(6)	N(2)-Ga(1)-Cl(1)	105.4(2)	C(7)-C(12)-C(14)	111.1(4)
C(1)-N(1)	1.335(4)	N(3)-Ga(1)-As(1)	117.4(7)	C(13)-C(12)-C(14)	111.5(4)
C(1)-C(2)	1.400(6)	N(1)-Ga(1)-As(1)	111.15(9)	C(17)-C(15)-C(16)	108.0(4)
C(1)-C(4)	1.509(5)	N(2)-Ga(1)-As(1)	117.11(9)	C(17)-C(15)-C(11)	113.6(5)
N(1)-C(6)	1.445(5)	Cl(1)-Ga(1)-As(1)	118.3(2)	C(16)-C(15)-C(11)	111.8(4)
As(1)-As(1)#1	2.2554(8)	N(1)-C(1)-C(2)	122.7(3)	C(23)-C(18)-C(19)	121.1(4)
N(2)-C(3)	1.337(4)	N(1)-C(1)-C(4)	119.7(3)	C(23)-C(18)-N(2)	118.6(4)
N(2)-C(18)	1.450(5)	C(2)-C(1)-C(4)	117.6(3)	C(19)-C(18)-N(2)	120.0(3)
C(2)-C(3)	1.402(6)	C(1)-N(1)-C(6)	120.9(3)	C(20)-C(19)-C(18)	117.9(4)
C(6)-C(7)	1.411(6)	C(1)-N(1)-Ga(1)	120.0(2)	C(20)-C(19)-C(24)	118.8(4)
C(6)-C(11)	1.414(6)	C(6)-N(1)-Ga(1)	119.1(2)	C(18)-C(19)-C(24)	123.4(4)
C(5)-C(3)	1.513(5)	As(1)#1-As(1)-Ga(1)	95.23(3)	C(21)-C(20)-C(19)	122.0(5)
C(7)-C(8)	1.388(6)	C(3)-N(2)-C(18)	122.6(3)	C(20)-C(21)-C(22)	119.9(5)
C(7)-C(12)	1.514(6)	C(3)-N(2)-Ga(1)	119.9(2)	C(21)-C(22)-C(23)	121.6(5)
C(9)-C(8)	1.365(7)	C(18)-N(2)-Ga(1)	117.4(2)	C(22)-C(23)-C(18)	117.5(4)
C(9)-C(10)	1.380(8)	C(1)-C(2)-C(3)	130.0(3)	C(22)-C(23)-C(27)	121.0(4)
C(10)-C(11)	1.393(6)	C(7)-C(6)-C(11)	120.6(4)	C(18)-C(23)-C(27)	121.5(4)
C(11)-C(15)	1.523(6)	C(7)-C(6)-N(1)	120.7(3)	C(19)-C(24)-C(26)	112.2(5)
C(12)-C(13)	1.540(7)	C(11)-C(6)-N(1)	118.6(4)	C(19)-C(24)-C(25)	110.9(4)
C(12)-C(14)	1.549(6)	N(2)-C(3)-C(2)	122.9(3)	C(26)-C(24)-C(25)	109.5(5)
C(15)-C(17)	1.511(7)	N(2)-C(3)-C(5)	119.9(4)	C(28)-C(27)-C(29)	107.3(5)
C(15)-C(16)	1.520(7)	C(2)-C(3)-C(5)	117.2(3)	C(28)-C(27)-C(23)	112.9(4)
C(18)-C(23)	1.408(5)	C(8)-C(7)-C(6)	118.3(4)	C(29)-C(27)-C(23)	114.1(5)
C(18)-C(19)	1.418(6)	C(8)-C(7)-C(12)	118.8(4)	C(30)-N(3)-C(31)	110.2(16)
C(19)-C(20)	1.390(6)	C(6)-C(7)-C(12)	122.9(4)	C(30)-N(3)-Ga(1)	126.2(15)
C(19)-C(24)	1.501(6)	C(8)-C(9)-C(10)	120.7(5)	C(31)-N(3)-Ga(1)	123.6(14)
C(20)-C(21)	1.356(8)	C(9)-C(8)-C(7)	121.5(5)	#1 -x+1,-y+1,-z	
C(21)-C(22)	1.388(8)	C(9)-C(10)-C(11)	120.7(5)		
C(22)-C(23)	1.396(6)				
C(23)-C(27)	1.509(6)				
C(24)-C(26)	1.524(7)				
C(24)-C(25)	1.557(7)				
C(27)-C(28)	1.499(7)				
C(27)-C(29)	1.509(8)				
N(3)-C(30)	1.45(2)				
N(3)-C(31)	1.48(3)				

9.2.8 Kristallstruktur von [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ 24

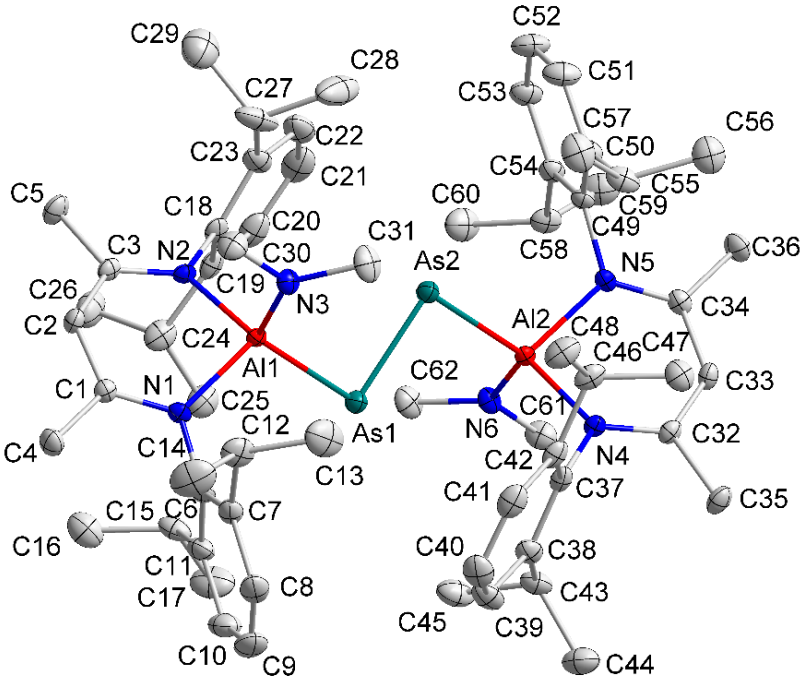


Tabelle 1: Daten zur Kristallstruktur von **24**.

Identifikationsnummer	**24**
Formel	$C_{62}H_{94}Al_2N_6As_2$
Molekulare Masse	1127.27 g/mol
Kristallgröße	0.401 × 0.327 × 0.040 [mm]
Messtemperatur	100(2) K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	a = 10.7453(7) Å, α = 84.315(3)°
	b = 15.6155(10) Å, β = 89.408(3)°
	c = 18.2991(12) Å, γ = 79.142(3)°
Zellvolumen	3000.6(3) Å^3
Z	2
Dichte (berechnet)	1.248 [g/cm^3]
Wellenlänge (MoK_α)	0.71073 Å
F(000)	1200
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 8$
	$-22 \leq k \leq 22$
	$-24 \leq l \leq 25$
Aufgenommene Reflexe	72834
Unabhängige Reflexe	18296
R_{int}	0.0426
Verfeinerte Parameter	673
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0473
	wR_2 = 0.1154
R Indizes [alle Daten]	R_1 = 0.0944
	wR_2 = 0.1432
GooF	1.042
$\Delta\rho_{final}$ (max/min)	1.581/-0.874 [e·Å^{-3}]

Tabelle 2: Atomkoordinaten (× 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å^2 × 10^3) für **24**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	***y***	***z***	U_{eq}					
As(1)	2763(1)	8134(1)	7234(1)	17(1)	C(27)	1334(3)	7660(2)	9934(2)	38(1)
As(2)	2101(1)	6910(1)	7737(1)	17(1)	C(28)	341(3)	7148(3)	9728(2)	57(1)
Al(1)	1919(1)	9052(1)	8207(1)	12(1)	C(29)	1365(3)	7662(3)	10771(2)	48(1)
Al(2)	2990(1)	5982(1)	6783(1)	12(1)	C(30)	-325(2)	9723(2)	8972(2)	26(1)
N(1)	2323(2)	10195(1)	7996(1)	14(1)	C(31)	-641(2)	8690(2)	8157(2)	29(1)
N(2)	2894(2)	8778(1)	9106(1)	14(1)	C(32)	1994(2)	5642(2)	5427(1)	16(1)
N(3)	266(2)	9153(1)	8434(1)	18(1)	C(33)	2156(2)	4752(2)	5691(1)	17(1)
N(4)	2139(2)	6268(1)	5848(1)	13(1)	C(34)	2285(2)	4394(1)	6429(1)	16(1)
N(5)	2473(2)	4865(1)	6972(1)	13(1)	C(35)	1615(2)	5875(2)	4627(1)	22(1)
N(6)	4686(2)	5820(1)	6666(1)	17(1)	C(36)	2196(3)	3442(2)	6582(2)	24(1)
C(1)	2499(2)	10671(2)	8540(1)	16(1)	C(37)	1796(2)	7189(1)	5574(1)	16(1)
C(2)	2771(2)	10299(2)	9266(1)	17(1)	C(38)	2690(2)	7611(2)	5187(1)	21(1)
C(3)	3078(2)	9400(2)	9516(1)	16(1)	C(39)	2394(3)	8515(2)	5021(2)	27(1)
C(4)	2412(2)	11644(2)	8390(1)	22(1)	C(40)	1255(3)	8997(2)	5224(2)	28(1)
C(5)	3647(3)	9175(2)	10277(1)	25(1)	C(41)	367(3)	8573(2)	5582(2)	26(1)
C(6)	2300(2)	10589(2)	7241(1)	18(1)	C(42)	603(2)	7664(2)	5760(1)	19(1)
C(7)	1150(2)	11046(2)	6911(1)	21(1)	C(43)	3971(2)	7132(2)	4948(2)	24(1)
C(8)	1178(3)	11393(2)	6175(2)	29(1)	C(44)	4094(3)	7228(2)	4107(2)	35(1)
C(9)	2282(3)	11303(2)	5787(2)	34(1)	C(45)	5053(3)	7461(2)	5302(2)	33(1)
C(10)	3398(3)	10841(2)	6114(2)	30(1)	C(46)	-374(2)	7218(2)	6170(1)	22(1)
C(11)	3432(2)	10468(2)	6841(1)	22(1)	C(47)	-937(2)	6606(2)	5722(2)	26(1)
C(12)	-103(2)	11158(2)	7302(2)	28(1)	C(48)	-1480(3)	7868(2)	6457(2)	30(1)
C(13)	-986(3)	10643(2)	6959(2)	44(1)	C(49)	2339(2)	4530(2)	7730(1)	16(1)
C(14)	-742(3)	12128(2)	7289(2)	44(1)	C(50)	1123(2)	4725(2)	8047(1)	21(1)
C(15)	4668(2)	9943(2)	7178(2)	25(1)	C(51)	996(3)	4455(2)	8787(2)	30(1)
C(16)	5360(3)	10487(2)	7632(2)	34(1)	C(52)	2025(3)	4018(2)	9205(2)	31(1)
C(17)	5557(3)	9531(2)	6599(2)	40(1)	C(53)	3207(3)	3832(2)	8889(2)	26(1)
C(18)	3414(2)	7859(2)	9318(1)	18(1)	C(54)	3393(2)	4081(2)	8148(1)	18(1)
C(19)	4670(2)	7529(2)	9113(1)	21(1)	C(55)	-44(2)	5195(2)	7601(2)	24(1)
C(20)	5101(3)	6627(2)	9200(2)	30(1)	C(56)	-794(3)	4538(2)	7349(2)	33(1)
C(21)	4322(3)	6077(2)	9477(2)	37(1)	C(57)	-914(3)	5875(2)	8002(2)	34(1)
C(22)	3122(3)	6405(2)	9712(2)	34(1)	C(58)	4705(2)	3856(2)	7828(1)	22(1)
C(23)	2637(3)	7308(2)	9647(2)	26(1)	C(59)	5137(3)	2859(2)	7830(2)	34(1)
C(24)	5582(2)	8124(2)	8833(2)	25(1)	C(60)	5667(3)	4230(2)	8241(2)	33(1)
C(25)	6223(2)	7886(2)	8120(2)	29(1)	C(61)	5344(2)	5240(2)	6159(2)	23(1)
C(26)	6583(3)	8107(2)	9423(2)	39(1)	C(62)	5566(2)	6187(2)	7080(2)	26(1)

Tabelle 3: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å² × 10³) für **24**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+...+2hka^*b^*U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}							
As(1)	20(1)	16(1)	16(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)	C(27)	24(1)	44(2)	42(2)	26(1)	-4(1)	-12(1)
As(2)	21(1)	15(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	-4(1)	C(28)	39(2)	109(3)	32(2)	10(2)	-3(1)	-41(2)
Al(1)	12(1)	12(1)	11(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)	C(29)	36(2)	57(2)	52(2)	-10(2)	3(2)	-12(2)
Al(2)	11(1)	10(1)	12(1)	1(1)	-3(1)	0(1)	C(30)	18(1)	30(1)	27(1)	-5(1)	4(1)	-2(1)
N(1)	14(1)	12(1)	17(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)	C(31)	14(1)	31(2)	42(2)	-7(1)	-6(1)	-4(1)
N(2)	12(1)	16(1)	12(1)	2(1)	-2(1)	-2(1)	C(32)	14(1)	17(1)	14(1)	-1(1)	-3(1)	1(1)
N(3)	13(1)	20(1)	20(1)	-2(1)	-2(1)	-3(1)	C(33)	18(1)	16(1)	16(1)	-5(1)	-4(1)	-1(1)
N(4)	13(1)	12(1)	14(1)	0(1)	-2(1)	1(1)	C(34)	13(1)	12(1)	22(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
N(5)	12(1)	10(1)	17(1)	1(1)	-3(1)	-1(1)	C(35)	27(1)	22(1)	15(1)	-2(1)	-6(1)	1(1)
N(6)	12(1)	17(1)	23(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)	C(36)	28(1)	14(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	-4(1)
C(1)	14(1)	15(1)	17(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)	C(37)	20(1)	12(1)	15(1)	0(1)	-7(1)	2(1)
C(2)	19(1)	17(1)	15(1)	-4(1)	-2(1)	-2(1)	C(38)	22(1)	18(1)	20(1)	5(1)	-5(1)	-2(1)
C(3)	13(1)	21(1)	14(1)	0(1)	-3(1)	-2(1)	C(39)	26(1)	21(1)	33(2)	10(1)	-6(1)	-5(1)
C(4)	28(1)	15(1)	24(1)	-2(1)	-3(1)	-4(1)	C(40)	31(1)	17(1)	34(2)	4(1)	-10(1)	1(1)
C(5)	28(1)	28(1)	17(1)	-1(1)	-9(1)	-2(1)	C(41)	24(1)	23(1)	25(1)	-3(1)	-8(1)	8(1)
C(6)	23(1)	13(1)	16(1)	4(1)	-1(1)	-4(1)	C(42)	19(1)	20(1)	16(1)	-2(1)	-7(1)	4(1)
C(7)	26(1)	16(1)	20(1)	3(1)	-7(1)	-4(1)	C(43)	23(1)	22(1)	26(1)	6(1)	2(1)	-4(1)
C(8)	38(2)	23(1)	24(1)	7(1)	-12(1)	-7(1)	C(44)	42(2)	33(2)	28(2)	4(1)	7(1)	-4(1)
C(9)	53(2)	28(2)	20(1)	8(1)	-5(1)	-10(1)	C(45)	22(1)	39(2)	36(2)	10(1)	0(1)	-8(1)
C(10)	37(2)	27(1)	25(1)	1(1)	9(1)	-9(1)	C(46)	18(1)	25(1)	18(1)	2(1)	-3(1)	5(1)
C(11)	27(1)	17(1)	23(1)	0(1)	5(1)	-7(1)	C(47)	20(1)	27(1)	32(2)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
C(12)	22(1)	28(1)	28(1)	8(1)	-10(1)	2(1)	C(48)	25(1)	35(2)	24(1)	-3(1)	0(1)	6(1)
C(13)	28(2)	56(2)	46(2)	11(2)	-17(1)	-11(2)	C(49)	20(1)	13(1)	16(1)	2(1)	0(1)	-4(1)
C(14)	42(2)	36(2)	43(2)	7(1)	-4(1)	16(1)	C(50)	16(1)	20(1)	25(1)	4(1)	1(1)	-4(1)
C(15)	21(1)	20(1)	32(2)	2(1)	9(1)	-4(1)	C(51)	23(1)	35(2)	30(2)	7(1)	6(1)	-3(1)
C(16)	22(1)	29(2)	48(2)	0(1)	1(1)	-2(1)	C(52)	31(2)	38(2)	23(1)	9(1)	5(1)	-5(1)
C(17)	33(2)	38(2)	44(2)	-1(1)	16(1)	5(1)	C(53)	24(1)	28(1)	24(1)	8(1)	-3(1)	-4(1)
C(18)	20(1)	18(1)	14(1)	2(1)	-9(1)	-1(1)	C(54)	19(1)	17(1)	19(1)	2(1)	-3(1)	-3(1)
C(19)	21(1)	23(1)	16(1)	-3(1)	-9(1)	3(1)	C(55)	14(1)	23(1)	32(2)	5(1)	3(1)	0(1)
C(20)	34(2)	26(1)	25(1)	-2(1)	-11(1)	8(1)	C(56)	23(1)	30(2)	42(2)	-4(1)	-5(1)	1(1)
C(21)	52(2)	23(1)	31(2)	1(1)	-12(1)	4(1)	C(57)	20(1)	32(2)	49(2)	-6(1)	-4(1)	1(1)
C(22)	44(2)	29(2)	30(2)	11(1)	-11(1)	-15(1)	C(58)	16(1)	24(1)	22(1)	6(1)	-5(1)	1(1)
C(23)	28(1)	26(1)	24(1)	10(1)	-10(1)	-10(1)	C(59)	28(2)	31(2)	36(2)	4(1)	0(1)	6(1)
C(24)	14(1)	32(1)	26(1)	-2(1)	-2(1)	4(1)	C(60)	20(1)	44(2)	35(2)	3(1)	-7(1)	-6(1)
C(25)	21(1)	35(2)	29(2)	-4(1)	-2(1)	0(1)	C(61)	17(1)	21(1)	30(1)	-2(1)	4(1)	2(1)
C(26)	30(2)	57(2)	32(2)	-13(2)	-3(1)	-14(1)	C(62)	15(1)	27(1)	35(2)	-1(1)	-6(1)	-4(1)

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] für **24.**

As(1)-As(2)	2.2707(4)	C(19)-C(20)	1.392(4)
As(1)-Al(1)	2.4554(7)	C(19)-C(24)	1.524(4)
As(2)-Al(2)	2.4501(7)	C(20)-C(21)	1.369(5)
Al(1)-N(3)	1.802(2)	C(21)-C(22)	1.376(5)
Al(1)-N(1)	1.918(2)	C(22)-C(23)	1.403(4)
Al(1)-N(2)	1.9277(19)	C(23)-C(27)	1.513(4)
Al(2)-N(6)	1.806(2)	C(24)-C(25)	1.515(4)
Al(2)-N(4)	1.9214(19)	C(24)-C(26)	1.527(4)
Al(2)-N(5)	1.926(2)	C(27)-C(28)	1.519(5)
N(1)-C(1)	1.336(3)	C(27)-C(29)	1.533(5)
N(1)-C(6)	1.453(3)	C(32)-C(33)	1.406(3)
N(2)-C(3)	1.330(3)	C(32)-C(35)	1.515(3)
N(2)-C(18)	1.453(3)	C(33)-C(34)	1.407(3)
N(3)-C(31)	1.442(3)	C(34)-C(36)	1.506(3)
N(3)-C(30)	1.452(3)	C(37)-C(38)	1.411(3)
N(4)-C(32)	1.335(3)	C(37)-C(42)	1.412(3)
N(4)-C(37)	1.455(3)	C(38)-C(39)	1.390(3)
N(5)-C(34)	1.333(3)	C(38)-C(43)	1.520(4)
N(5)-C(49)	1.448(3)	C(39)-C(40)	1.379(4)
N(6)-C(61)	1.446(3)	C(40)-C(41)	1.384(4)
N(6)-C(62)	1.451(3)	C(41)-C(42)	1.400(3)
C(1)-C(2)	1.407(3)	C(42)-C(46)	1.518(4)
C(1)-C(4)	1.502(3)	C(43)-C(45)	1.530(4)
C(2)-C(3)	1.411(3)	C(43)-C(44)	1.538(4)
C(3)-C(5)	1.508(3)	C(46)-C(47)	1.527(4)
C(6)-C(11)	1.406(3)	C(46)-C(48)	1.536(3)
C(6)-C(7)	1.414(3)	C(49)-C(54)	1.404(3)
C(7)-C(8)	1.404(3)	C(49)-C(50)	1.416(3)
C(7)-C(12)	1.506(4)	C(50)-C(51)	1.390(4)
C(8)-C(9)	1.367(4)	C(50)-C(55)	1.527(3)
C(9)-C(10)	1.385(4)	C(51)-C(52)	1.380(4)
C(10)-C(11)	1.396(4)	C(52)-C(53)	1.383(4)
C(11)-C(15)	1.525(4)	C(53)-C(54)	1.397(3)
C(12)-C(13)	1.531(4)	C(54)-C(58)	1.514(3)
C(12)-C(14)	1.538(4)	C(55)-C(57)	1.519(4)
C(15)-C(17)	1.527(4)	C(55)-C(56)	1.525(4)
C(15)-C(16)	1.536(4)	C(58)-C(60)	1.521(4)
C(18)-C(23)	1.399(4)	C(58)-C(59)	1.538(4)
C(18)-C(19)	1.411(3)		

Tabelle 5: Bindungswinkel [°] für **24**.

As(2)-As(1)-Al(1)	95.640(19)	C(19)-C(18)-N(2)	118.1(2)
As(1)-As(2)-Al(2)	95.694(19)	C(20)-C(19)-C(18)	118.4(3)
N(3)-Al(1)-N(1)	109.57(9)	C(20)-C(19)-C(24)	119.0(2)
N(3)-Al(1)-N(2)	108.25(9)	C(18)-C(19)-C(24)	122.6(2)
N(1)-Al(1)-N(2)	94.91(9)	C(21)-C(20)-C(19)	120.5(3)
N(3)-Al(1)-As(1)	118.69(7)	C(20)-C(21)-C(22)	120.8(3)
N(1)-Al(1)-As(1)	109.36(7)	C(21)-C(22)-C(23)	121.3(3)
N(2)-Al(1)-As(1)	113.45(6)	C(18)-C(23)-C(22)	117.2(3)
N(6)-Al(2)-N(4)	110.44(9)	C(18)-C(23)-C(27)	122.2(2)
N(6)-Al(2)-N(5)	109.81(9)	C(22)-C(23)-C(27)	120.6(3)
N(4)-Al(2)-N(5)	94.51(8)	C(25)-C(24)-C(19)	113.9(2)
N(6)-Al(2)-As(2)	116.59(7)	C(25)-C(24)-C(26)	109.7(2)
N(4)-Al(2)-As(2)	114.70(6)	C(19)-C(24)-C(26)	109.2(2)
N(5)-Al(2)-As(2)	108.48(6)	C(23)-C(27)-C(28)	113.0(3)
C(1)-N(1)-C(6)	119.24(19)	C(23)-C(27)-C(29)	110.8(2)
C(1)-N(1)-Al(1)	120.51(16)	C(28)-C(27)-C(29)	109.0(3)
C(6)-N(1)-Al(1)	119.89(15)	N(4)-C(32)-C(33)	123.1(2)
C(3)-N(2)-C(18)	121.44(18)	N(4)-C(32)-C(35)	120.3(2)
C(3)-N(2)-Al(1)	121.49(15)	C(33)-C(32)-C(35)	116.6(2)
C(18)-N(2)-Al(1)	117.06(15)	C(32)-C(33)-C(34)	126.9(2)
C(31)-N(3)-C(30)	110.2(2)	N(5)-C(34)-C(33)	122.4(2)
C(31)-N(3)-Al(1)	127.55(17)	N(5)-C(34)-C(36)	120.9(2)
C(30)-N(3)-Al(1)	122.17(17)	C(33)-C(34)-C(36)	116.6(2)
C(32)-N(4)-C(37)	120.78(18)	C(38)-C(37)-C(42)	120.9(2)
C(32)-N(4)-Al(2)	121.04(15)	C(38)-C(37)-N(4)	120.1(2)
C(37)-N(4)-Al(2)	117.76(15)	C(42)-C(37)-N(4)	118.7(2)
C(34)-N(5)-C(49)	120.33(19)	C(39)-C(38)-C(37)	118.5(2)
C(34)-N(5)-Al(2)	121.64(16)	C(39)-C(38)-C(43)	118.0(2)
C(49)-N(5)-Al(2)	117.98(15)	C(37)-C(38)-C(43)	123.5(2)
C(61)-N(6)-C(62)	111.3(2)	C(40)-C(39)-C(38)	121.5(3)
C(61)-N(6)-Al(2)	122.37(17)	C(39)-C(40)-C(41)	119.6(2)
C(62)-N(6)-Al(2)	126.23(17)	C(40)-C(41)-C(42)	121.7(2)
N(1)-C(1)-C(2)	122.6(2)	C(41)-C(42)-C(37)	117.6(2)
N(1)-C(1)-C(4)	120.1(2)	C(41)-C(42)-C(46)	120.7(2)
C(2)-C(1)-C(4)	117.2(2)	C(37)-C(42)-C(46)	121.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)	127.2(2)	C(38)-C(43)-C(45)	111.1(2)
N(2)-C(3)-C(2)	122.4(2)	C(38)-C(43)-C(44)	111.3(2)
N(2)-C(3)-C(5)	121.2(2)	C(45)-C(43)-C(44)	110.1(2)
C(2)-C(3)-C(5)	116.4(2)	C(42)-C(46)-C(47)	114.1(2)
C(11)-C(6)-C(7)	121.1(2)	C(42)-C(46)-C(48)	113.1(2)
C(11)-C(6)-N(1)	118.4(2)	C(47)-C(46)-C(48)	107.6(2)
C(7)-C(6)-N(1)	120.4(2)	C(54)-C(49)-C(50)	121.3(2)
C(8)-C(7)-C(6)	118.0(2)	C(54)-C(49)-N(5)	121.1(2)
C(8)-C(7)-C(12)	118.5(2)	C(50)-C(49)-N(5)	117.5(2)
C(6)-C(7)-C(12)	123.5(2)	C(51)-C(50)-C(49)	118.1(2)
C(9)-C(8)-C(7)	121.4(3)	C(51)-C(50)-C(55)	119.5(2)
C(8)-C(9)-C(10)	120.0(3)	C(49)-C(50)-C(55)	122.3(2)
C(9)-C(10)-C(11)	121.5(3)	C(52)-C(51)-C(50)	121.2(3)
C(10)-C(11)-C(6)	118.0(2)	C(51)-C(52)-C(53)	120.0(3)

C(10)-C(11)-C(15)	120.2(2)	C(52)-C(53)-C(54)	121.4(2)
C(6)-C(11)-C(15)	121.8(2)	C(53)-C(54)-C(49)	117.9(2)
C(7)-C(12)-C(13)	110.1(3)	C(53)-C(54)-C(58)	119.2(2)
C(7)-C(12)-C(14)	112.1(2)	C(49)-C(54)-C(58)	122.9(2)
C(13)-C(12)-C(14)	110.1(2)	C(57)-C(55)-C(56)	109.6(2)
C(11)-C(15)-C(17)	112.0(2)	C(57)-C(55)-C(50)	113.9(2)
C(11)-C(15)-C(16)	112.7(2)	C(56)-C(55)-C(50)	110.8(2)
C(17)-C(15)-C(16)	109.9(2)	C(54)-C(58)-C(60)	111.4(2)
C(23)-C(18)-C(19)	121.6(2)	C(54)-C(58)-C(59)	111.2(2)
C(23)-C(18)-N(2)	120.0(2)	C(60)-C(58)-C(59)	109.7(2)

9.2.9 Kristallstruktur von [ddp(Cl)Ga]$_2$As$_2$ 25

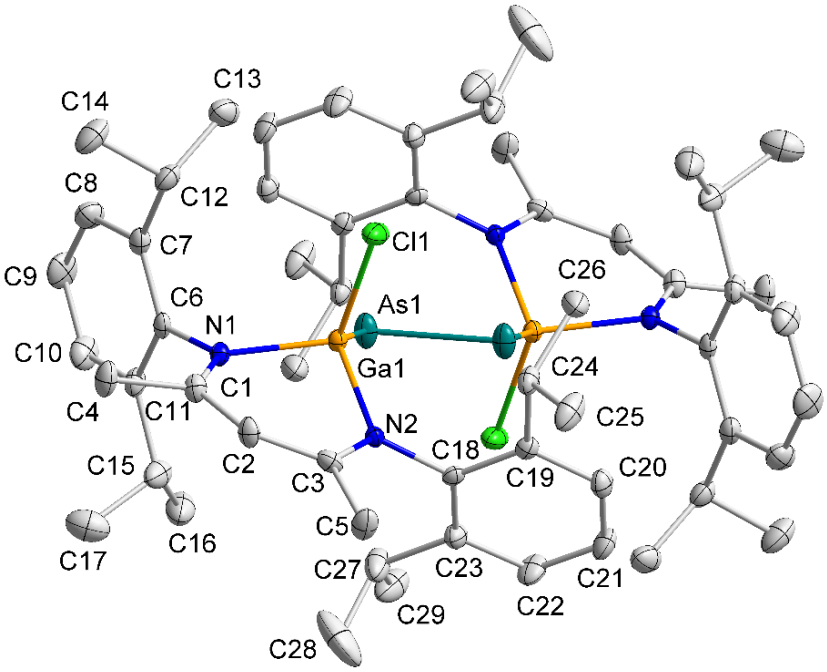


Tabelle 1: Daten zur Kristallstruktur von **25**.

Identifikationsnummer	**25**
Formel	$C_{58}H_{82}Ga_2N_4Cl_2As_2$
Molekulare Masse	1195.51 g/mol
Kristallgröße	0.116 × 0.050 × 0.046 [mm]
Messtemperatur	100(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	a = 13.6550(16) Å, α = 90°
	b = 13.9479(15) Å, β = 105.410(4)°
	c = 15.7645(19) Å, γ = 90°
Zellvolumen	2894.5(6) Å^3
Z	2
Dichte (berechnet)	1.372 [g/cm^3]
Wellenlänge (MoK_α)	0.71073 Å
F(000)	1240
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 19$
	$-15 \leq k \leq 19$
	$-22 \leq l \leq 20$
Aufgenommene Reflexe	34157
Unabhängige Reflexe	8734
R_{int}	0.0512
Verfeinerte Parameter	317
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0489
	wR_2 = 0.0820
R Indizes [alle Daten]	R_1 = 0.1095
	wR_2 = 0.0965
GooF	1.005
$\Delta\rho_{final}$ (max/min)	0.589/-0.737 [e·Å^{-3}]

Tabelle 2: Atomkoordinaten (× 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å^2 × 10^3) für **25**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	***y***	***z***	U_{eq}
As(1)	-609(1)	9747(1)	310(1)	21(1)
Ga(1)	517(1)	8650(1)	1263(1)	12(1)
Cl(1)	1761(1)	9269(1)	2332(1)	22(1)
N(1)	-214(2)	7807(2)	1856(1)	13(1)
N(2)	1196(2)	7654(2)	769(1)	12(1)
C(1)	201(2)	6968(2)	2162(2)	17(1)
C(2)	1011(2)	6559(2)	1902(2)	18(1)
C(3)	1412(2)	6826(2)	1202(2)	17(1)
C(4)	-217(2)	6429(2)	2820(2)	24(1)
C(5)	2112(2)	6123(2)	943(2)	24(1)
C(6)	-1185(2)	8127(2)	1958(2)	14(1)
C(7)	-1221(2)	8744(2)	2653(2)	17(1)
C(8)	-2168(2)	9095(2)	2684(2)	24(1)
C(9)	-3041(2)	8844(2)	2057(2)	29(1)
C(10)	-2992(2)	8234(2)	1383(2)	27(1)
C(11)	-2068(2)	7867(2)	1311(2)	19(1)
C(12)	-288(2)	9039(2)	3365(2)	22(1)
C(13)	-86(2)	10110(2)	3330(2)	29(1)
C(14)	-392(3)	8755(3)	4281(2)	33(1)
C(15)	-2052(2)	7194(2)	554(2)	26(1)
C(16)	-2745(3)	7528(3)	-320(2)	34(1)
C(17)	-2329(3)	6170(3)	755(2)	39(1)
C(18)	1530(2)	7851(2)	-15(2)	13(1)
C(19)	2499(2)	8239(2)	59(2)	14(1)
C(20)	2763(2)	8474(2)	-710(2)	19(1)
C(21)	2099(2)	8336(2)	-1525(2)	24(1)
C(22)	1146(2)	7972(2)	-1592(2)	26(1)
C(23)	835(2)	7733(2)	-848(2)	19(1)
C(24)	3260(2)	8423(2)	936(2)	19(1)
C(25)	4262(2)	7890(3)	1002(2)	31(1)
C(26)	3479(3)	9494(2)	1079(2)	31(1)
C(27)	-240(2)	7354(3)	-952(2)	32(1)
C(28)	-263(3)	6274(3)	-1031(3)	66(2)
C(29)	-1021(2)	7797(3)	-1721(2)	38(1)

Tabelle 3: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2 × 10^3) für **25**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: -2π^2[$h^2a^{*2}U_{11}$+...+2$hka^*b^*U_{12}$].

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As(1)	17(1)	21(1)	27(1)	11(1)	8(1)	5(1)
Ga(1)	12(1)	12(1)	13(1)	1(1)	4(1)	0(1)
Cl(1)	18(1)	28(1)	21(1)	-9(1)	6(1)	-6(1)
N(1)	12(1)	14(1)	12(1)	2(1)	3(1)	0(1)
N(2)	13(1)	11(1)	13(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(1)	14(1)	19(2)	16(1)	4(1)	3(1)	0(1)
C(2)	17(1)	16(2)	22(2)	7(1)	6(1)	2(1)
C(3)	17(1)	12(2)	21(2)	-2(1)	3(1)	0(1)
C(4)	24(2)	25(2)	27(2)	11(1)	13(1)	4(1)
C(5)	27(2)	18(2)	31(2)	5(1)	16(1)	7(1)
C(6)	14(1)	12(2)	19(1)	5(1)	8(1)	1(1)
C(7)	16(1)	16(2)	20(2)	4(1)	8(1)	1(1)
C(8)	23(2)	23(2)	29(2)	-5(1)	11(1)	2(1)
C(9)	16(2)	35(2)	39(2)	-1(2)	12(1)	7(1)
C(10)	14(2)	40(2)	26(2)	-1(2)	3(1)	-2(1)
C(11)	15(2)	25(2)	20(2)	2(1)	7(1)	-3(1)
C(12)	21(2)	28(2)	18(2)	-2(1)	10(1)	1(1)
C(13)	25(2)	30(2)	36(2)	-12(2)	14(2)	-4(2)
C(14)	30(2)	52(3)	19(2)	-2(2)	9(1)	5(2)
C(15)	14(2)	40(2)	25(2)	-11(2)	6(1)	-6(1)
C(16)	30(2)	48(2)	23(2)	-4(2)	7(2)	-14(2)
C(17)	40(2)	32(2)	40(2)	-7(2)	0(2)	-1(2)
C(18)	15(1)	12(2)	14(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
C(19)	15(1)	14(2)	15(1)	1(1)	5(1)	3(1)
C(20)	14(1)	22(2)	24(2)	1(1)	8(1)	-1(1)
C(21)	24(2)	34(2)	16(2)	3(1)	10(1)	0(1)
C(22)	22(2)	42(2)	12(2)	-1(1)	2(1)	-3(2)
C(23)	16(2)	25(2)	19(2)	-3(1)	6(1)	-5(1)
C(24)	14(1)	29(2)	16(2)	1(1)	5(1)	-3(1)
C(25)	14(2)	55(2)	22(2)	2(2)	4(1)	5(2)
C(26)	36(2)	34(2)	26(2)	-9(2)	14(2)	-17(2)
C(27)	23(2)	53(3)	21(2)	-5(2)	6(1)	-17(2)
C(28)	49(3)	50(3)	83(3)	19(2)	-11(2)	-31(2)
C(29)	19(2)	66(3)	28(2)	-15(2)	6(1)	-8(2)

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **25**.

As(1)-As(1)#1	2.2556(6)	As(1)#1-As(1)-Ga(1)	92.69(2)	C(10)-C(11)-C(6)	117.9(3)
As(1)-Ga(1)	2.3957(5)	N(1)-Ga(1)-N(2)	96.98(9)	C(10)-C(11)-C(15)	119.5(3)
Ga(1)-N(1)	1.936(2)	N(1)-Ga(1)-Cl(1)	104.95(7)	C(6)-C(11)-C(15)	122.7(3)
Ga(1)-N(2)	1.944(2)	N(2)-Ga(1)-Cl(1)	103.42(7)	C(7)-C(12)-C(13)	111.4(3)
Ga(1)-Cl(1)	2.2247(8)	N(1)-Ga(1)-As(1)	111.28(7)	C(7)-C(12)-C(14)	110.9(3)
N(1)-C(1)	1.333(4)	N(2)-Ga(1)-As(1)	120.02(7)	C(13)-C(12)-C(14)	110.4(3)
N(1)-C(6)	1.448(3)	Cl(1)-Ga(1)-As(1)	117.43(3)	C(16)-C(15)-C(11)	112.7(3)
N(2)-C(3)	1.334(4)	C(1)-N(1)-C(6)	122.9(2)	C(16)-C(15)-C(17)	110.1(3)
N(2)-C(18)	1.453(3)	C(1)-N(1)-Ga(1)	118.94(18)	C(11)-C(15)-C(17)	110.9(3)
C(1)-C(2)	1.399(4)	C(6)-N(1)-Ga(1)	118.12(17)	C(19)-C(18)-C(23)	120.5(3)
C(1)-C(4)	1.510(4)	C(3)-N(2)-C(18)	121.5(2)	C(19)-C(18)-N(2)	120.2(2)
C(2)-C(3)	1.407(4)	C(3)-N(2)-Ga(1)	118.53(18)	C(23)-C(18)-N(2)	119.0(2)
C(3)-C(5)	1.500(4)	C(18)-N(2)-Ga(1)	119.78(17)	C(20)-C(19)-C(18)	118.3(2)
C(6)-C(7)	1.403(4)	N(1)-C(1)-C(2)	122.9(3)	C(20)-C(19)-C(24)	118.8(2)
C(6)-C(11)	1.404(4)	N(1)-C(1)-C(4)	119.0(3)	C(18)-C(19)-C(24)	122.9(2)
C(7)-C(8)	1.397(4)	C(2)-C(1)-C(4)	118.1(3)	C(21)-C(20)-C(19)	121.5(3)
C(7)-C(12)	1.514(4)	C(1)-C(2)-C(3)	128.7(3)	C(20)-C(21)-C(22)	119.9(3)
C(8)-C(9)	1.376(4)	N(2)-C(3)-C(2)	123.4(3)	C(21)-C(22)-C(23)	121.3(3)
C(9)-C(10)	1.377(5)	N(2)-C(3)-C(5)	119.8(3)	C(22)-C(23)-C(18)	118.5(3)
C(10)-C(11)	1.394(4)	C(2)-C(3)-C(5)	116.8(3)	C(22)-C(23)-C(27)	119.5(3)
C(11)-C(15)	1.523(4)	C(7)-C(6)-C(11)	121.6(3)	C(18)-C(23)-C(27)	122.0(3)
C(12)-C(13)	1.523(5)	C(7)-C(6)-N(1)	120.0(2)	C(19)-C(24)-C(26)	111.1(3)
C(12)-C(14)	1.539(4)	C(11)-C(6)-N(1)	118.3(2)	C(19)-C(24)-C(25)	111.3(2)
C(15)-C(16)	1.523(4)	C(8)-C(7)-C(6)	117.9(3)	C(26)-C(24)-C(25)	109.1(3)
C(15)-C(17)	1.532(5)	C(8)-C(7)-C(12)	118.9(3)	C(28)-C(27)-C(29)	110.2(3)
C(18)-C(19)	1.405(4)	C(6)-C(7)-C(12)	123.2(3)	C(28)-C(27)-C(23)	110.6(3)
C(18)-C(23)	1.411(4)	C(9)-C(8)-C(7)	121.3(3)	C(29)-C(27)-C(23)	113.4(3)
C(19)-C(20)	1.392(4)	C(8)-C(9)-C(10)	120.1(3)	#1 -x,-y+2,-z	
C(19)-C(24)	1.514(4)	C(9)-C(10)-C(11)	121.3(3)		
C(20)-C(21)	1.375(4)				
C(21)-C(22)	1.375(4)				
C(22)-C(23)	1.388(4)				
C(23)-C(27)	1.528(4)				
C(24)-C(26)	1.528(4)				
C(24)-C(25)	1.536(4)				
C(27)-C(28)	1.511(6)				
C(27)-C(29)	1.517(5)				

9.2.10 Kristallstruktur von [ddp(Br)Ga]$_2$PBr 27

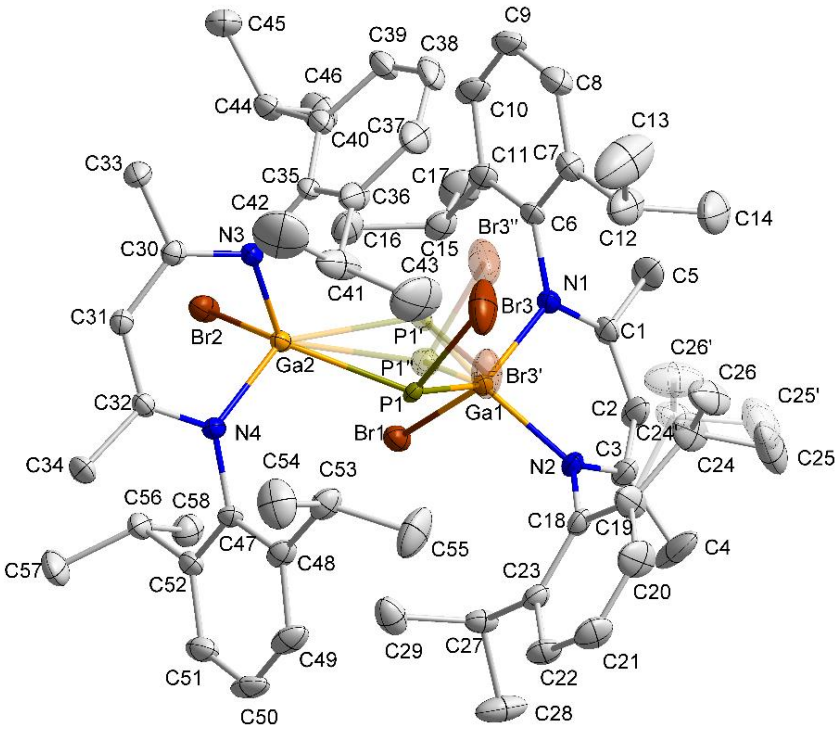


Tabelle 1: Daten zur Kristallstruktur von **27**.

Identifikationsnummer	**27**
Formel	$C_{58}H_{82}Ga_2N_4Br_3P$
Molekulare Masse	1245.45 G/mol
Kristallgröße	0.390 × 0.329 × 0.160 [mm]
Messtemperatur	100(2) K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	a = 14.1855(7) Å, α = 90°
	b = 20.0810(9) Å, β = 99.843(3)°
	c = 24.7875(12) Å, γ = 90°
Zellvolumen	6957.0(6) Å^3
Z	4
Dichte (berechnet)	1.365 [g/cm^3]
Wellenlänge (MoK_α)	0.71073 Å
F(000)	2960
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21$
	$-19 \leq k \leq 30$
	$-38 \leq l \leq 39$
Aufgenommene Reflexe	176583
Unabhängige Reflexe	26734
R_{int}	0.0425
Verfeinerte Parameter	955
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0571
	wR_2 = 0.1142
R Indizes [alle Daten]	R_1 = 0.0976
	wR_2 = 0.1386
GooF	1.147
$\Delta\rho_{final}$ (max/min)	2.178/-01.654 [e·Å^{-3}]

Fehlordnung: Die zentrale P-Br-Einheit ist über drei Positionen fehlgeordnet, das Phosphoratom der kleinsten Einheit konnte nur isotrop verfeinert werden. Eine *iso*-Propylgruppe ist über zwei Positionen fehlgeordnet.

Tabelle 2: Atomkoordinaten (× 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å^2 × 10^3) für **27**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	***y***	***z***	U_{eq}					
Ga(1)	3334(1)	7927(1)	6432(1)	15(1)	C(10)	6002(2)	6592(2)	5788(2)	31(1)
Ga(2)	1355(1)	6769(1)	5549(1)	15(1)	C(36)	1356(3)	7272(2)	4049(1)	31(1)
Br(1)	3294(1)	7230(1)	7192(1)	22(1)	C(37)	1967(3)	7542(2)	3718(2)	38(1)
Br(2)	2024(1)	5814(1)	6025(1)	24(1)	C(38)	2877(3)	7297(2)	3728(2)	38(1)
Br(3)	2224(2)	8236(1)	5044(1)	53(1)	C(39)	3190(3)	6754(2)	4056(1)	32(1)
P(1)	1897(2)	7816(1)	5811(1)	13(1)	C(40)	2604(2)	6455(2)	4388(1)	23(1)
P(1')	2570(1)	7564(1)	5600(1)	23(1)	C(41)	360(3)	7552(2)	4019(2)	43(1)
Br(3')	1786(1)	8492(1)	5294(1)	42(1)	C(42)	-326(4)	7246(3)	3538(3)	76(2)
Br(3")	2786(3)	8003(2)	5039(1)	51(1)	C(43)	305(5)	8302(2)	3963(3)	76(2)
P(1")	2102(4)	7820(2)	5650(2)	24(1)	C(44)	2963(2)	5843(2)	4715(1)	25(1)
N(1)	4706(2)	7949(1)	6389(1)	20(1)	C(45)	3199(3)	5275(2)	4344(2)	36(1)
N(2)	3265(2)	8837(1)	6695(1)	19(1)	C(46)	3847(3)	5993(2)	5143(2)	40(1)
N(3)	1119(2)	6500(1)	4780(1)	18(1)	C(47)	-396(2)	7114(1)	6048(1)	18(1)
N(4)	14(2)	6733(1)	5648(1)	17(1)	C(48)	-776(2)	7747(2)	5899(1)	23(1)
C(1)	5264(2)	8302(2)	6771(1)	23(1)	C(49)	-1256(2)	8077(2)	6268(2)	31(1)
C(2)	4924(2)	8764(2)	7115(2)	28(1)	C(50)	-1337(2)	7802(2)	6766(2)	32(1)
C(3)	4015(2)	9048(2)	7055(2)	29(1)	C(51)	-928(2)	7189(2)	6915(1)	28(1)
C(4)	3899(3)	9634(2)	7420(2)	56(1)	C(52)	-445(2)	6831(2)	6563(1)	21(1)
C(5)	6337(2)	8232(2)	6852(2)	36(1)	C(53)	-709(2)	8065(2)	5356(1)	27(1)
C(6)	5145(2)	7556(2)	6009(1)	21(1)	C(54)	-1619(3)	7948(3)	4943(2)	48(1)
C(7)	5182(2)	7829(2)	5492(2)	29(1)	C(55)	-471(4)	8805(2)	5404(2)	50(1)
C(8)	5634(3)	7461(2)	5130(2)	36(1)	C(56)	16(2)	6174(2)	6757(1)	24(1)
C(9)	6044(2)	6851(2)	5279(2)	34(1)	C(57)	-673(3)	5702(2)	6983(2)	38(1)
					C(58)	897(3)	6294(2)	7194(1)	29(1)

Tabelle 3: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å² × 10³) für **27**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+...+2hka^*b^*U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga(1)	13(1)	12(1)	22(1)	-2(1)	6(1)	0(1)
Ga(2)	14(1)	13(1)	18(1)	1(1)	6(1)	1(1)
Br(1)	24(1)	20(1)	25(1)	4(1)	9(1)	2(1)
Br(2)	24(1)	21(1)	27(1)	8(1)	9(1)	8(1)
Br(3)	81(2)	42(1)	32(1)	10(1)	-2(1)	-31(1)
P(1)	14(1)	10(1)	15(1)	-3(1)	2(1)	1(1)
P(1')	20(1)	28(1)	24(1)	-1(1)	8(1)	-9(1)
Br(3')	38(1)	29(1)	52(1)	14(1)	-8(1)	-4(1)
Br(3")	67(2)	54(2)	35(1)	-1(1)	11(1)	-30(1)
N(1)	16(1)	16(1)	28(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
N(2)	17(1)	13(1)	29(1)	-5(1)	6(1)	-1(1)
N(3)	19(1)	15(1)	21(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
N(4)	18(1)	15(1)	19(1)	-1(1)	7(1)	2(1)
C(1)	13(1)	21(1)	36(2)	-3(1)	6(1)	-2(1)
C(2)	17(1)	26(2)	42(2)	-12(1)	2(1)	-3(1)
C(3)	24(2)	22(1)	42(2)	-12(1)	10(1)	-3(1)
C(4)	30(2)	47(2)	87(4)	-48(3)	0(2)	1(2)
C(5)	13(1)	37(2)	56(2)	-12(2)	3(1)	-2(1)
C(6)	13(1)	20(1)	31(2)	-4(1)	9(1)	-1(1)
C(7)	29(2)	26(2)	34(2)	-1(1)	14(1)	-5(1)
C(8)	35(2)	40(2)	37(2)	-6(2)	20(2)	-8(2)
C(9)	20(1)	43(2)	42(2)	-17(2)	14(1)	-3(1)
C(10)	18(1)	31(2)	45(2)	-13(2)	7(1)	5(1)
C(11)	16(1)	24(1)	35(2)	-5(1)	6(1)	2(1)
C(12)	73(3)	28(2)	41(2)	9(2)	24(2)	3(2)
C(13)	161(7)	49(3)	41(3)	15(2)	16(3)	25(4)
C(14)	97(4)	32(2)	73(3)	2(2)	46(3)	-17(2)
C(15)	26(2)	21(1)	34(2)	-1(1)	4(1)	8(1)
C(16)	34(2)	21(2)	43(2)	2(1)	7(2)	5(1)
C(17)	32(2)	38(2)	53(2)	2(2)	-2(2)	12(2)
C(18)	23(1)	12(1)	34(2)	-4(1)	7(1)	1(1)
C(19)	41(2)	19(2)	56(2)	12(2)	24(2)	9(1)
C(20)	53(2)	21(2)	55(2)	15(2)	19(2)	16(2)
C(21)	35(2)	25(2)	43(2)	1(1)	6(2)	15(1)
C(22)	25(2)	26(2)	32(2)	-3(1)	7(1)	10(1)
C(23)	22(1)	17(1)	25(1)	-5(1)	4(1)	3(1)
C(24)	56(7)	20(5)	61(9)	22(6)	27(7)	13(4)
C(25)	48(7)	43(6)	101(14)	26(8)	27(7)	-8(5)
C(26)	74(9)	35(6)	61(9)	24(6)	45(7)	13(6)
C(24')	43(5)	33(5)	40(5)	8(4)	24(4)	6(3)
C(25')	81(8)	75(8)	67(9)	8(7)	33(7)	-34(6)
C(26')	76(8)	74(9)	37(5)	11(5)	21(5)	30(6)
C(27)	24(1)	26(2)	23(1)	0(1)	8(1)	8(1)
C(28)	61(3)	46(2)	26(2)	1(2)	14(2)	29(2)
C(29)	24(2)	33(2)	49(2)	11(2)	8(1)	2(1)
C(30)	19(1)	16(1)	19(1)	2(1)	4(1)	2(1)
C(31)	19(1)	16(1)	23(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(32)	16(1)	17(1)	24(1)	2(1)	7(1)	0(1)
C(33)	31(2)	24(1)	24(1)	-6(1)	10(1)	-5(1)
C(34)	17(1)	27(2)	34(2)	-4(1)	9(1)	-4(1)
C(35)	28(1)	19(1)	18(1)	-3(1)	12(1)	-6(1)
C(36)	49(2)	20(1)	29(2)	5(1)	20(2)	3(1)
C(37)	62(3)	27(2)	32(2)	6(1)	23(2)	-5(2)
C(38)	51(2)	36(2)	31(2)	-1(2)	23(2)	-20(2)
C(39)	29(2)	39(2)	32(2)	-5(2)	16(1)	-13(1)
C(40)	25(1)	26(2)	22(1)	-5(1)	10(1)	-7(1)
C(41)	60(3)	34(2)	41(2)	22(2)	31(2)	23(2)
C(42)	40(3)	82(4)	108(5)	-1(4)	15(3)	20(3)
C(43)	105(5)	35(3)	100(5)	17(3)	46(4)	31(3)
C(44)	18(1)	29(2)	29(2)	-3(1)	10(1)	-2(1)
C(45)	36(2)	35(2)	43(2)	-7(2)	19(2)	2(2)
C(46)	27(2)	51(2)	41(2)	0(2)	3(1)	-7(2)
C(47)	14(1)	18(1)	25(1)	-4(1)	7(1)	2(1)
C(48)	17(1)	20(1)	31(2)	-3(1)	2(1)	5(1)
C(49)	21(1)	29(2)	40(2)	-10(1)	0(1)	11(1)
C(50)	18(1)	42(2)	37(2)	-17(2)	8(1)	6(1)
C(51)	21(1)	35(2)	30(2)	-8(1)	10(1)	-1(1)
C(52)	16(1)	21(1)	25(1)	-3(1)	7(1)	-2(1)
C(53)	28(2)	20(1)	32(2)	1(1)	1(1)	7(1)
C(54)	44(2)	55(3)	40(2)	8(2)	-8(2)	-9(2)
C(55)	77(3)	21(2)	48(2)	3(2)	-4(2)	-2(2)
C(56)	30(2)	19(1)	24(1)	2(1)	12(1)	-2(1)
C(57)	47(2)	33(2)	38(2)	4(2)	19(2)	-14(2)
C(58)	36(2)	24(2)	29(2)	3(1)	7(1)	2(1)

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] für **27**.

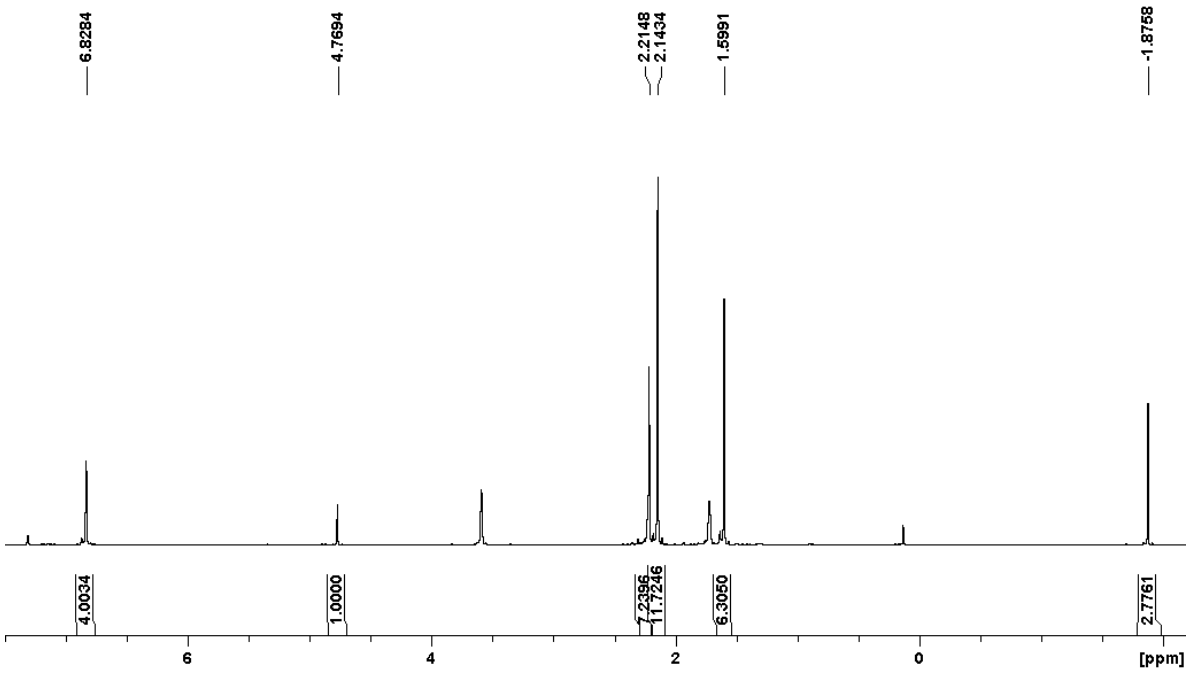
Ga(1)-N(2)	1.947(2)	C(19)-C(20)	1.396(5)
Ga(1)-N(1)	1.967(2)	C(19)-C(24)	1.494(17)
Ga(1)-P(1')	2.2786(19)	C(19)-C(24')	1.563(13)
Ga(1)-P(1)	2.346(2)	C(20)-C(21)	1.382(6)
Ga(1)-Br(1)	2.3550(4)	C(21)-C(22)	1.371(5)
Ga(1)-P(1")	2.388(5)	C(22)-C(23)	1.398(4)
Ga(2)-N(3)	1.955(2)	C(23)-C(27)	1.514(4)
Ga(2)-N(4)	1.961(2)	C(24)-C(26)	1.517(12)
Ga(2)-P(1)	2.295(2)	C(24)-C(25)	1.532(12)
Ga(2)-P(1')	2.3373(18)	C(24')-C(25')	1.517(11)
Ga(2)-P(1")	2.355(5)	C(24')-C(26')	1.522(10)
Ga(2)-Br(2)	2.3631(4)	C(27)-C(29)	1.516(5)
Br(3)-P(1)	2.201(3)	C(27)-C(28)	1.533(5)
P(1')-Br(3')	2.235(2)	C(30)-C(31)	1.396(4)
Br(3")-P(1")	1.969(6)	C(30)-C(33)	1.504(4)
N(1)-C(1)	1.330(4)	C(31)-C(32)	1.405(4)
N(1)-C(6)	1.447(4)	C(32)-C(34)	1.506(4)
N(2)-C(3)	1.336(4)	C(35)-C(40)	1.402(4)
N(2)-C(18)	1.446(4)	C(35)-C(36)	1.407(5)
N(3)-C(30)	1.338(4)	C(36)-C(37)	1.400(5)
N(3)-C(35)	1.449(3)	C(36)-C(41)	1.511(5)
N(4)-C(32)	1.337(4)	C(37)-C(38)	1.378(6)
N(4)-C(47)	1.450(3)	C(38)-C(39)	1.387(6)
C(1)-C(2)	1.402(4)	C(39)-C(40)	1.400(4)
C(1)-C(5)	1.507(4)	C(40)-C(44)	1.512(5)
C(2)-C(3)	1.393(4)	C(41)-C(43)	1.514(6)
C(3)-C(4)	1.509(5)	C(41)-C(42)	1.533(8)
C(6)-C(11)	1.401(4)	C(44)-C(46)	1.528(5)
C(6)-C(7)	1.404(5)	C(44)-C(45)	1.536(5)
C(7)-C(8)	1.397(5)	C(47)-C(48)	1.404(4)
C(7)-C(12)	1.517(5)	C(47)-C(52)	1.410(4)
C(8)-C(9)	1.379(6)	C(48)-C(49)	1.396(4)
C(9)-C(10)	1.376(6)	C(48)-C(53)	1.509(5)
C(10)-C(11)	1.401(4)	C(49)-C(50)	1.377(5)
C(11)-C(15)	1.517(5)	C(50)-C(51)	1.384(5)
C(12)-C(14)	1.523(7)	C(51)-C(52)	1.397(4)
C(12)-C(13)	1.542(7)	C(52)-C(56)	1.514(4)
C(15)-C(16)	1.523(5)	C(53)-C(54)	1.522(5)
C(15)-C(17)	1.542(5)	C(53)-C(55)	1.524(5)
C(18)-C(23)	1.396(4)	C(56)-C(58)	1.526(5)
C(18)-C(19)	1.412(5)	C(56)-C(57)	1.535(4)

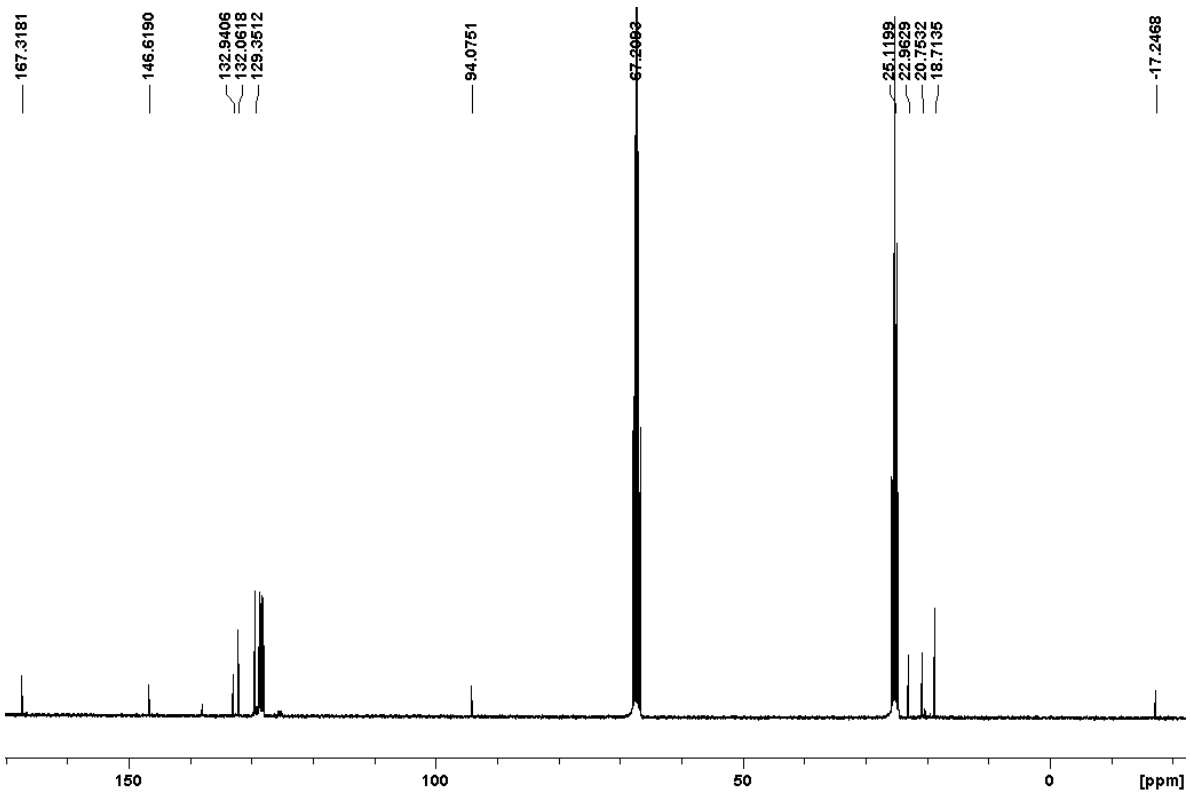
Tabelle 5: Bindungswinkel [°] für **27**.

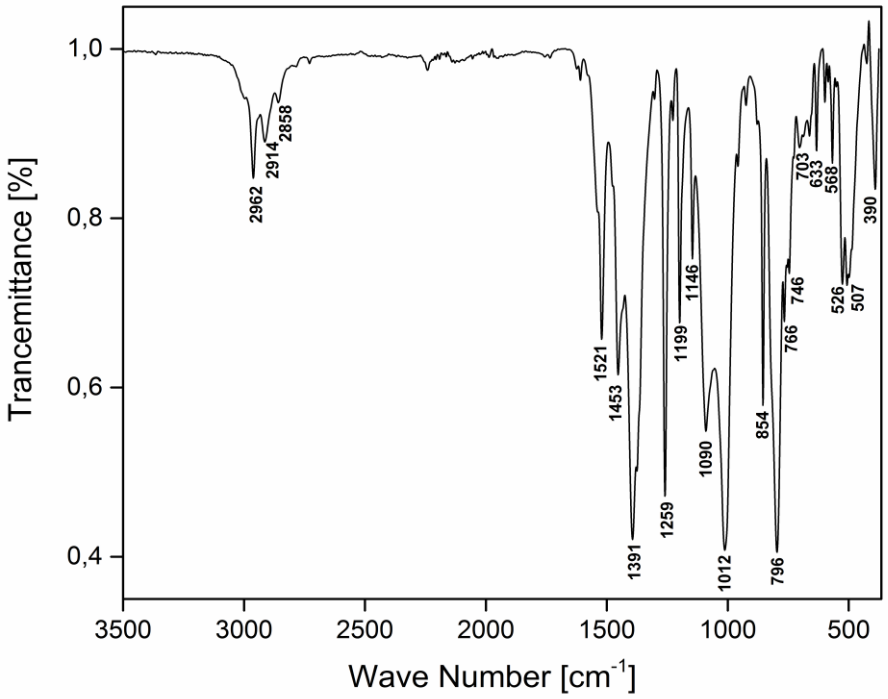
N(2)-Ga(1)-N(1)	95.99(10)	N(1)-C(1)-C(5)	120.7(3)	C(29)-C(27)-C(28)	109.9(3)
N(2)-Ga(1)-P(1')	123.99(9)	C(2)-C(1)-C(5)	115.2(3)	N(3)-C(30)-C(31)	123.2(3)
N(1)-Ga(1)-P(1')	106.24(9)	C(3)-C(2)-C(1)	127.9(3)	N(3)-C(30)-C(33)	119.9(3)
N(2)-Ga(1)-P(1)	102.73(9)	N(2)-C(3)-C(2)	123.9(3)	C(31)-C(30)-C(33)	116.9(3)
N(1)-Ga(1)-P(1)	136.31(10)	N(2)-C(3)-C(4)	119.5(3)	C(30)-C(31)-C(32)	127.8(3)
N(2)-Ga(1)-Br(1)	106.32(8)	C(2)-C(3)-C(4)	116.7(3)	N(4)-C(32)-C(31)	124.3(2)
N(1)-Ga(1)-Br(1)	102.52(8)	C(11)-C(6)-C(7)	121.4(3)	N(4)-C(32)-C(34)	119.4(3)
P(1')-Ga(1)-Br(1)	117.40(5)	C(11)-C(6)-N(1)	120.6(3)	C(31)-C(32)-C(34)	116.3(3)
P(1)-Ga(1)-Br(1)	109.31(7)	C(7)-C(6)-N(1)	117.9(3)	C(40)-C(35)-C(36)	121.8(3)
N(2)-Ga(1)-P(1")	106.52(15)	C(8)-C(7)-C(6)	118.3(3)	C(40)-C(35)-N(3)	120.0(3)
N(1)-Ga(1)-P(1")	123.45(16)	C(8)-C(7)-C(12)	120.8(3)	C(36)-C(35)-N(3)	118.2(3)
Br(1)-Ga(1)-P(1")	118.72(12)	C(6)-C(7)-C(12)	121.0(3)	C(37)-C(36)-C(35)	117.7(3)
N(3)-Ga(2)-N(4)	95.93(10)	C(9)-C(8)-C(7)	121.1(4)	C(37)-C(36)-C(41)	119.6(3)
N(3)-Ga(2)-P(1)	121.50(10)	C(10)-C(9)-C(8)	119.9(3)	C(35)-C(36)-C(41)	122.7(3)
N(4)-Ga(2)-P(1)	106.49(9)	C(9)-C(10)-C(11)	121.5(3)	C(38)-C(37)-C(36)	121.5(4)
N(3)-Ga(2)-P(1')	104.10(8)	C(6)-C(11)-C(10)	117.8(3)	C(37)-C(38)-C(39)	119.8(3)
N(4)-Ga(2)-P(1')	137.81(9)	C(6)-C(11)-C(15)	123.2(3)	C(38)-C(39)-C(40)	121.2(3)
N(3)-Ga(2)-P(1")	110.49(15)	C(10)-C(11)-C(15)	119.0(3)	C(39)-C(40)-C(35)	117.9(3)
N(4)-Ga(2)-P(1")	116.65(16)	C(7)-C(12)-C(14)	110.2(4)	C(39)-C(40)-C(44)	119.0(3)
N(3)-Ga(2)-Br(2)	104.50(7)	C(7)-C(12)-C(13)	112.9(4)	C(35)-C(40)-C(44)	123.2(3)
N(4)-Ga(2)-Br(2)	102.86(7)	C(14)-C(12)-C(13)	110.4(4)	C(36)-C(41)-C(43)	114.0(4)
P(1)-Ga(2)-Br(2)	121.06(5)	C(11)-C(15)-C(16)	110.8(3)	C(36)-C(41)-C(42)	110.7(4)
P(1')-Ga(2)-Br(2)	107.34(5)	C(11)-C(15)-C(17)	111.9(3)	C(43)-C(41)-C(42)	108.2(5)
P(1")-Ga(2)-Br(2)	122.62(12)	C(16)-C(15)-C(17)	110.0(3)	C(40)-C(44)-C(46)	111.9(3)
Br(3)-P(1)-Ga(2)	102.46(10)	C(23)-C(18)-C(19)	121.1(3)	C(40)-C(44)-C(45)	111.7(3)
Br(3)-P(1)-Ga(1)	104.05(11)	C(23)-C(18)-N(2)	120.1(3)	C(46)-C(44)-C(45)	109.0(3)
Ga(2)-P(1)-Ga(1)	118.94(8)	C(19)-C(18)-N(2)	118.7(3)	C(48)-C(47)-C(52)	121.7(3)
Br(3')-P(1')-Ga(1)	99.97(9)	C(20)-C(19)-C(18)	118.0(3)	C(48)-C(47)-N(4)	118.6(3)
Br(3')-P(1')-Ga(2)	103.42(8)	C(20)-C(19)-C(24)	122.8(6)	C(52)-C(47)-N(4)	119.6(2)
Ga(1)-P(1')-Ga(2)	120.01(8)	C(18)-C(19)-C(24)	117.4(7)	C(49)-C(48)-C(47)	117.8(3)
Br(3")-P(1")-Ga(2)	110.9(2)	C(20)-C(19)-C(24')	117.6(6)	C(49)-C(48)-C(53)	119.6(3)
Br(3")-P(1")-Ga(1)	102.7(2)	C(18)-C(19)-C(24')	124.1(6)	C(47)-C(48)-C(53)	122.5(3)
Ga(2)-P(1")-Ga(1)	114.9(2)	C(21)-C(20)-C(19)	121.2(3)	C(50)-C(49)-C(48)	121.4(3)
C(1)-N(1)-C(6)	118.9(2)	C(22)-C(21)-C(20)	119.9(3)	C(49)-C(50)-C(51)	120.1(3)
C(1)-N(1)-Ga(1)	116.55(19)	C(21)-C(22)-C(23)	121.4(3)	C(50)-C(51)-C(52)	121.3(3)
C(6)-N(1)-Ga(1)	124.24(19)	C(18)-C(23)-C(22)	118.4(3)	C(51)-C(52)-C(47)	117.6(3)
C(3)-N(2)-C(18)	118.3(2)	C(18)-C(23)-C(27)	122.5(3)	C(51)-C(52)-C(56)	118.8(3)
C(3)-N(2)-Ga(1)	116.2(2)	C(22)-C(23)-C(27)	119.1(3)	C(47)-C(52)-C(56)	123.6(3)
C(18)-N(2)-Ga(1)	124.82(19)	C(19)-C(24)-C(26)	107.4(11)	C(48)-C(53)-C(54)	111.1(3)
C(30)-N(3)-C(35)	120.6(2)	C(19)-C(24)-C(25)	118.8(12)	C(48)-C(53)-C(55)	112.9(3)
C(30)-N(3)-Ga(2)	116.86(18)	C(26)-C(24)-C(25)	110.0(10)	C(54)-C(53)-C(55)	110.8(3)
C(35)-N(3)-Ga(2)	122.20(19)	C(25')-C(24')-C(26')	110.8(9)	C(52)-C(56)-C(58)	110.2(3)
C(32)-N(4)-C(47)	117.4(2)	C(25')-C(24')-C(19)	107.6(8)	C(52)-C(56)-C(57)	112.7(3)
C(32)-N(4)-Ga(2)	117.04(18)	C(26')-C(24')-C(19)	116.9(10)	C(58)-C(56)-C(57)	109.5(3)
C(47)-N(4)-Ga(2)	125.21(18)	C(23)-C(27)-C(29)	110.2(3)		
N(1)-C(1)-C(2)	124.1(3)	C(23)-C(27)-C(28)	111.7(3)		

9.3 Spektroskopischer Anhang

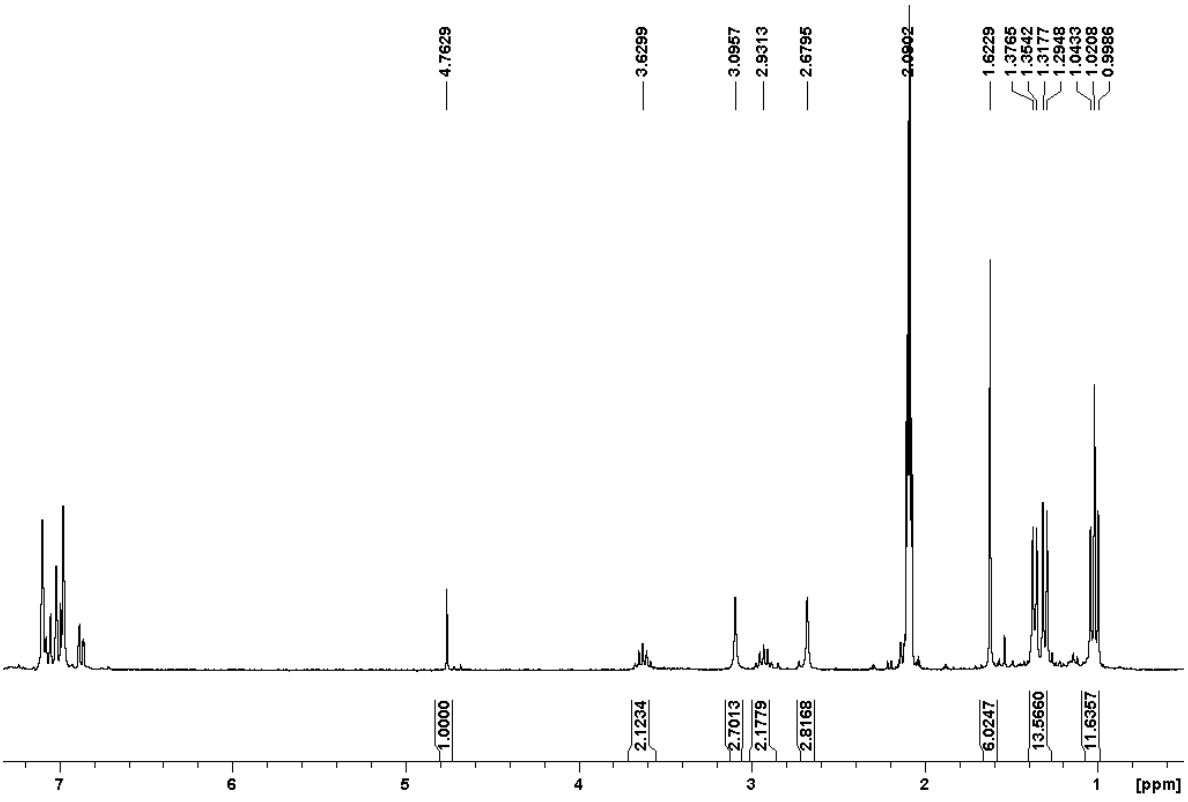
^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und IR-Spektrum von [ttpMg(μ-Me)]$_2$ **16**.

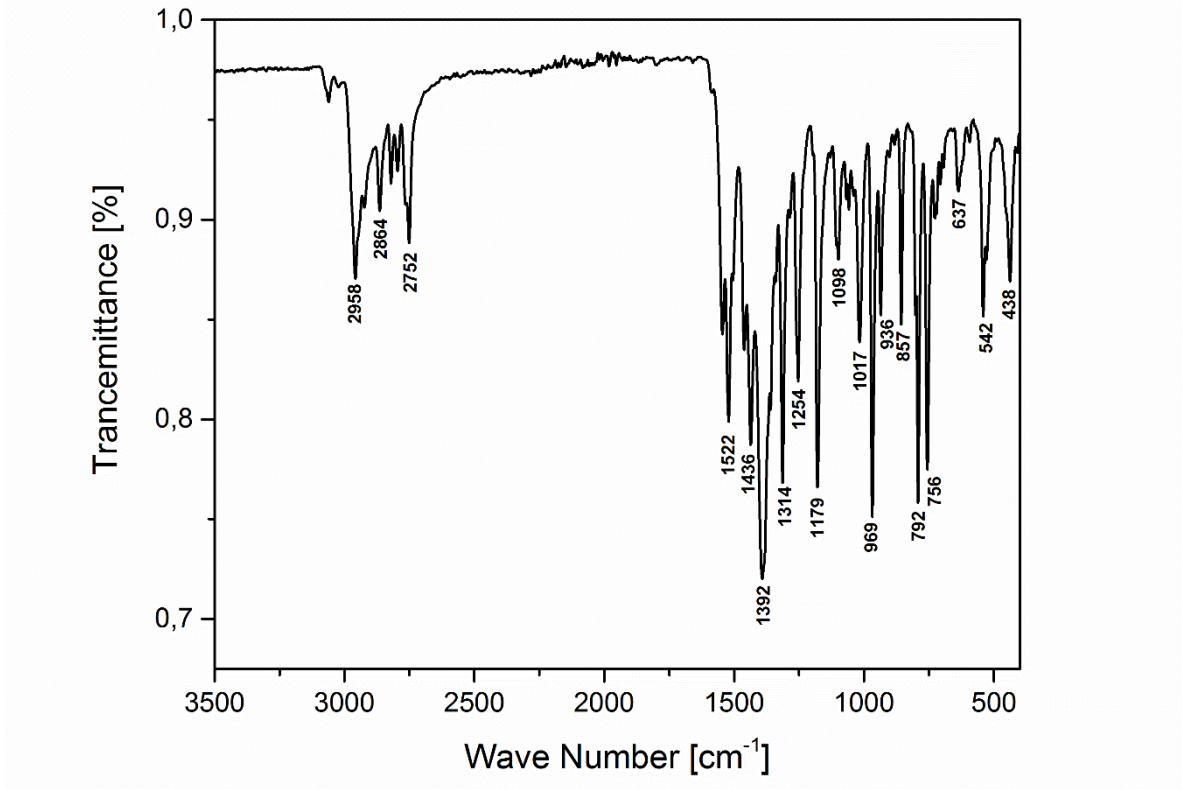




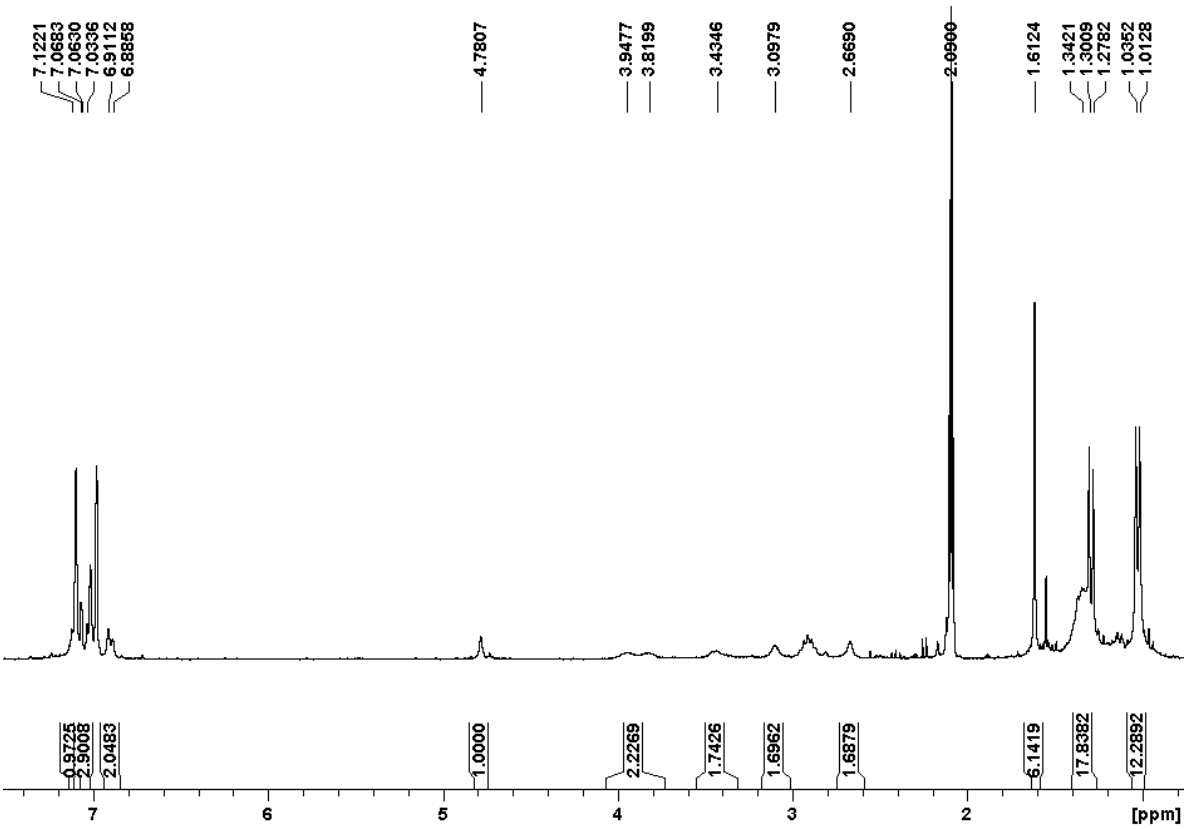

Trancemittance [%]
1,0
0,8
0,6
0,4
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wave Number [cm-1]
2962
2914
2858
1521
1453
1391
1259
1199
1146
1090
1012
854
796
766
746
703
633
568
526
507
390

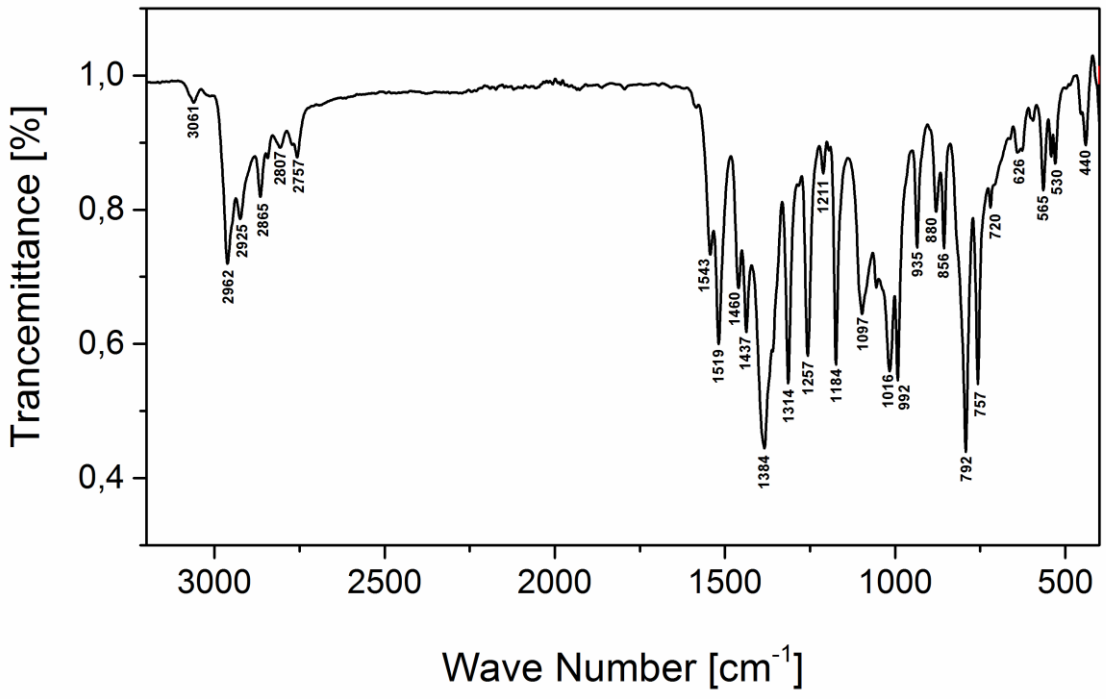
^{1}H-NMR- und IR-Spektrum von [ddp(Me$_2$N)Ga]$_2$Sb$_2$ **17**.



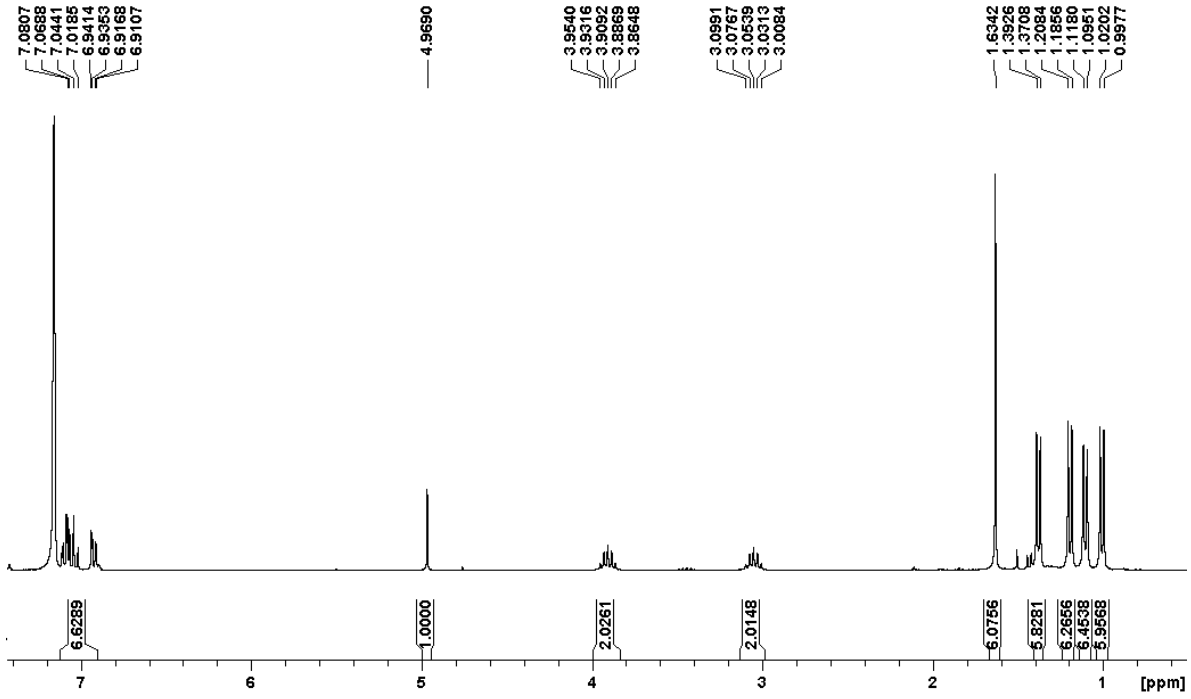


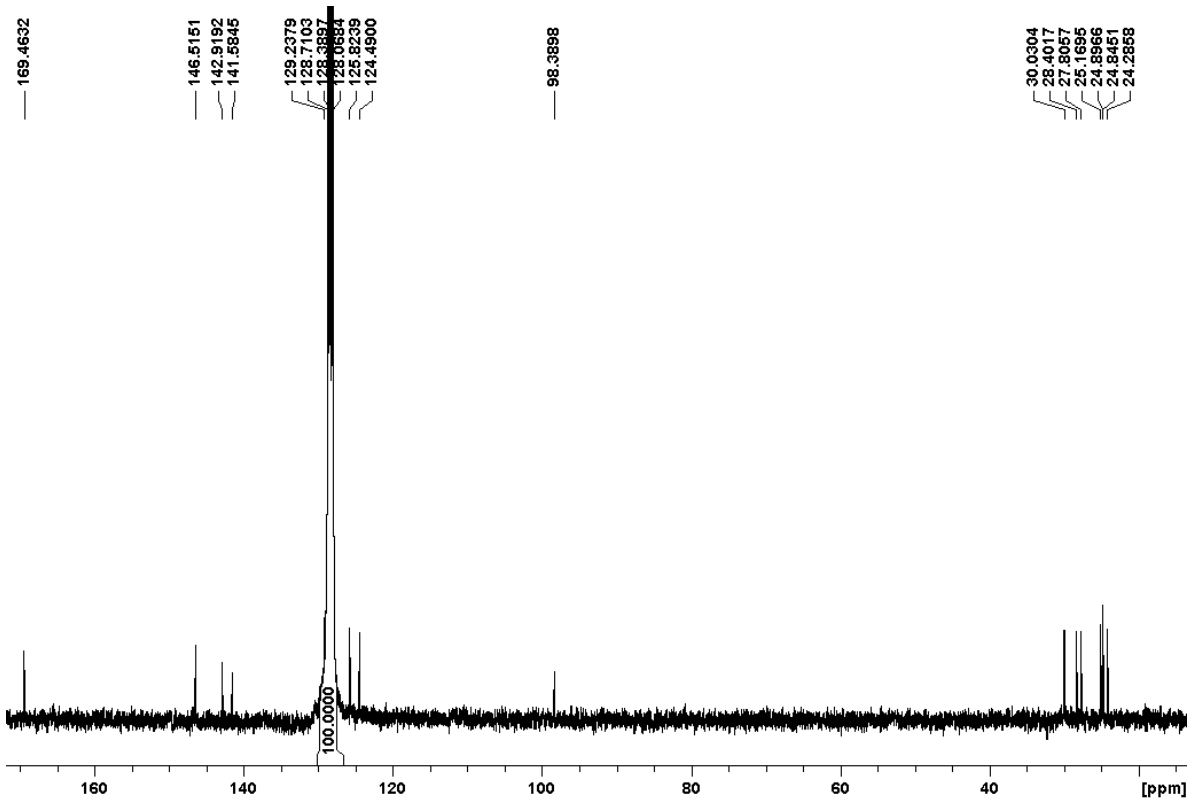
^{1}H-NMR- und IR-Spektrum von [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18**.

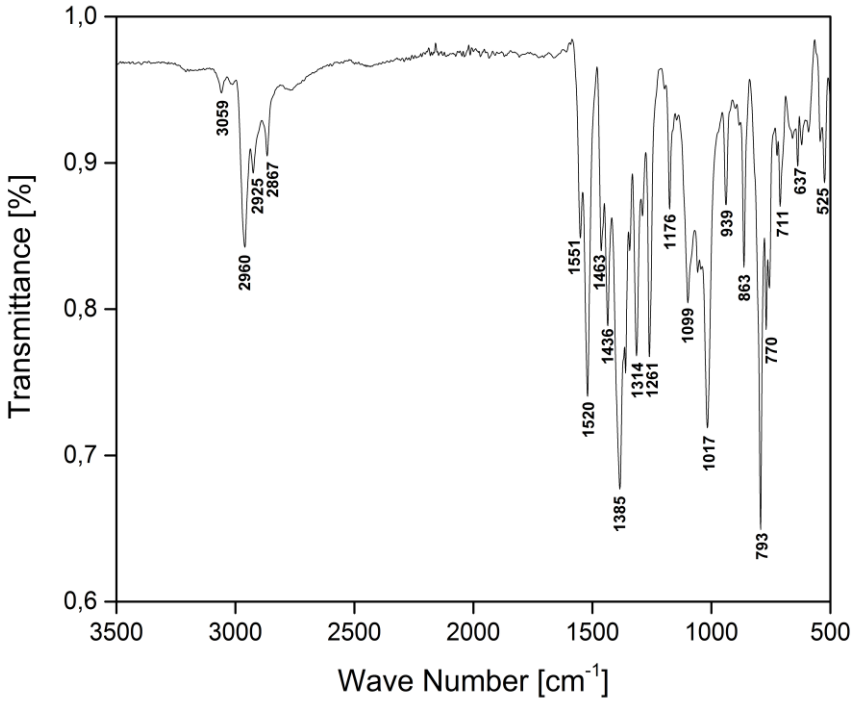




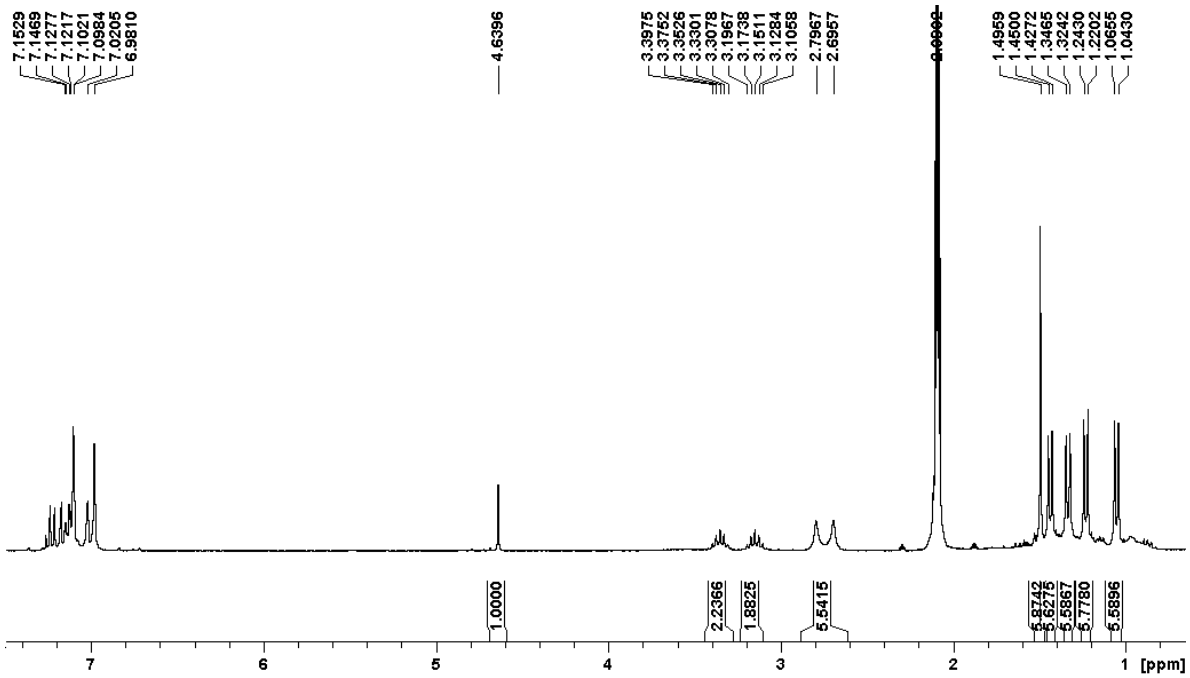
^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und IR-Spektrum von [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19**.

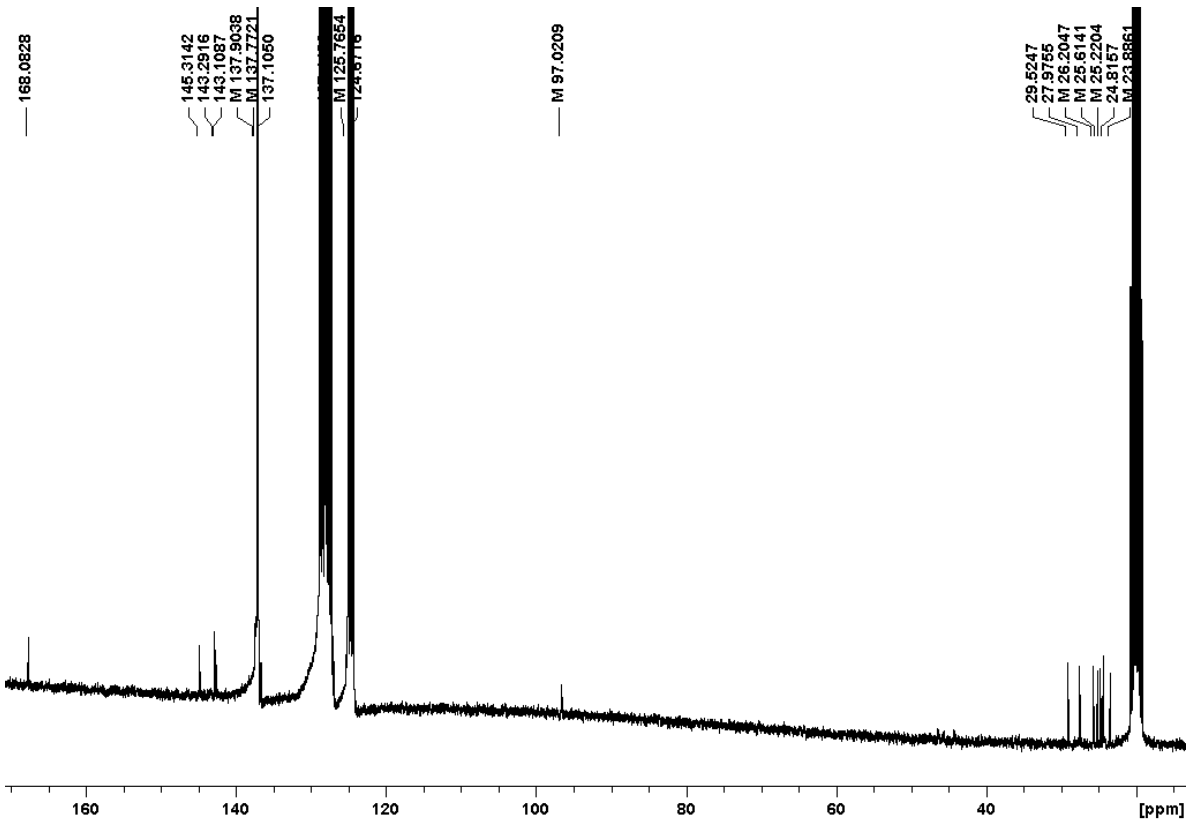


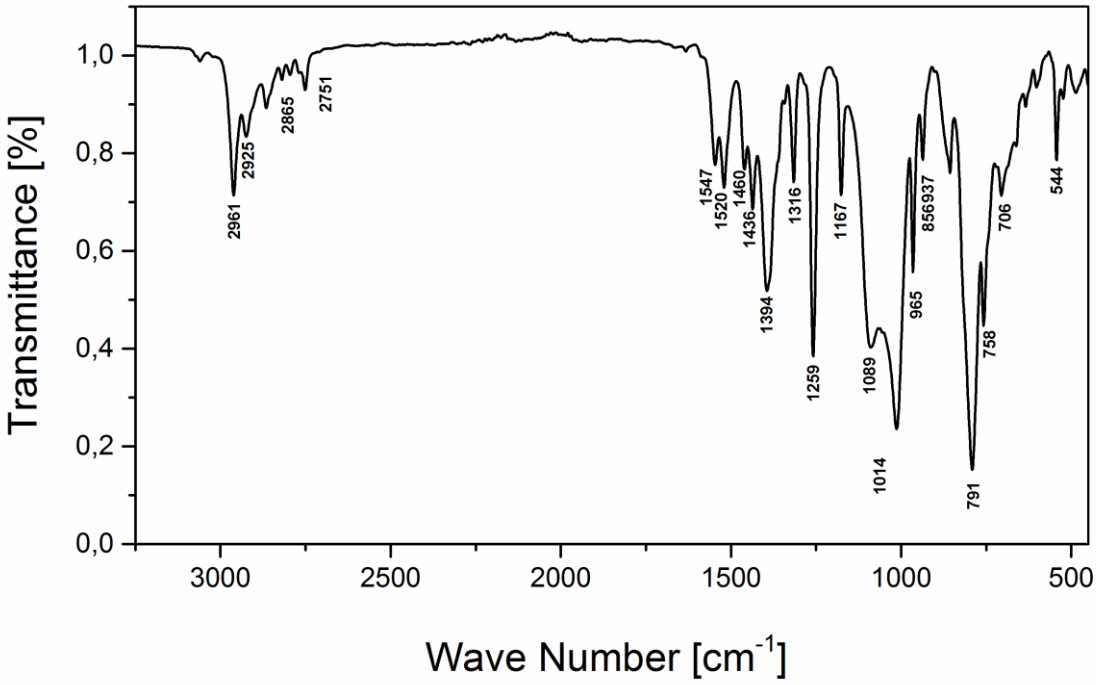



1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
Transmittance [%]
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wave Number [cm-1]
3059
2960
2925
2867
1551
1520
1463
1436
1385
1314
1261
1176
1099
1017
939
863
793
770
711
637
525

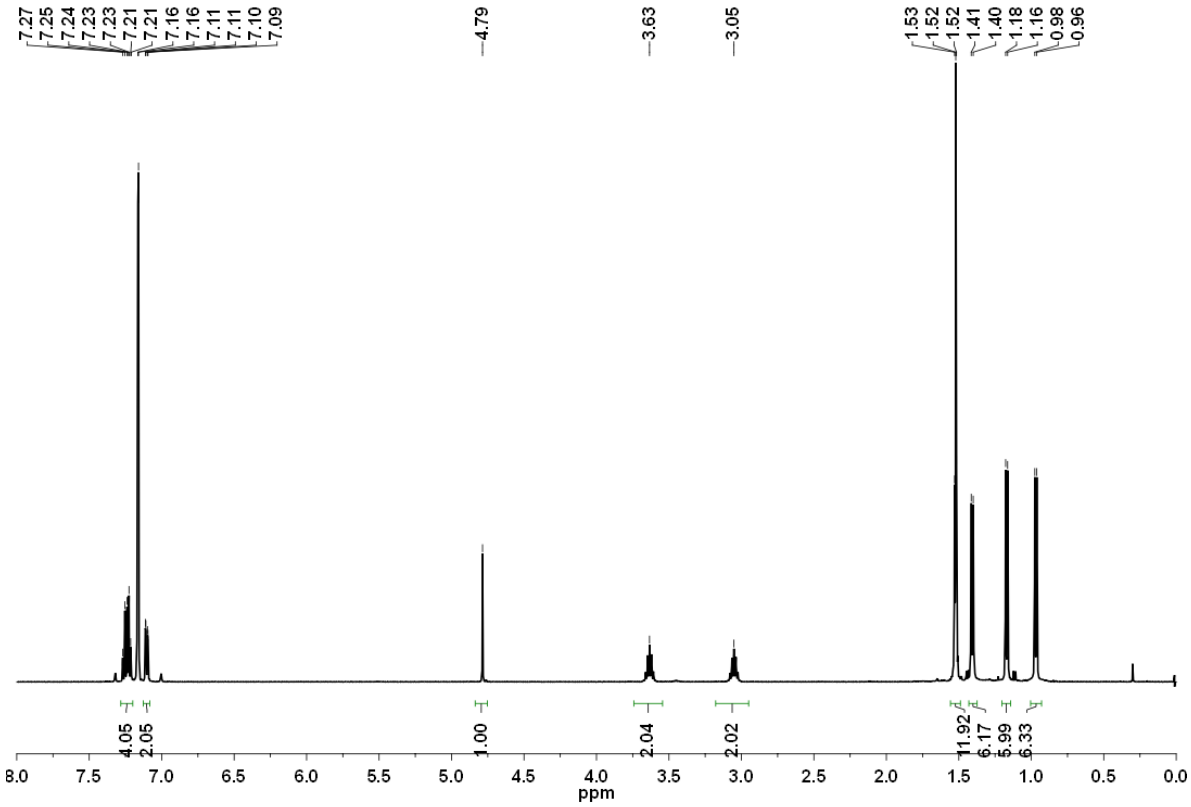
^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und IR-Spektrum von [ddp(Me$_2$N)Ga$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **20**.

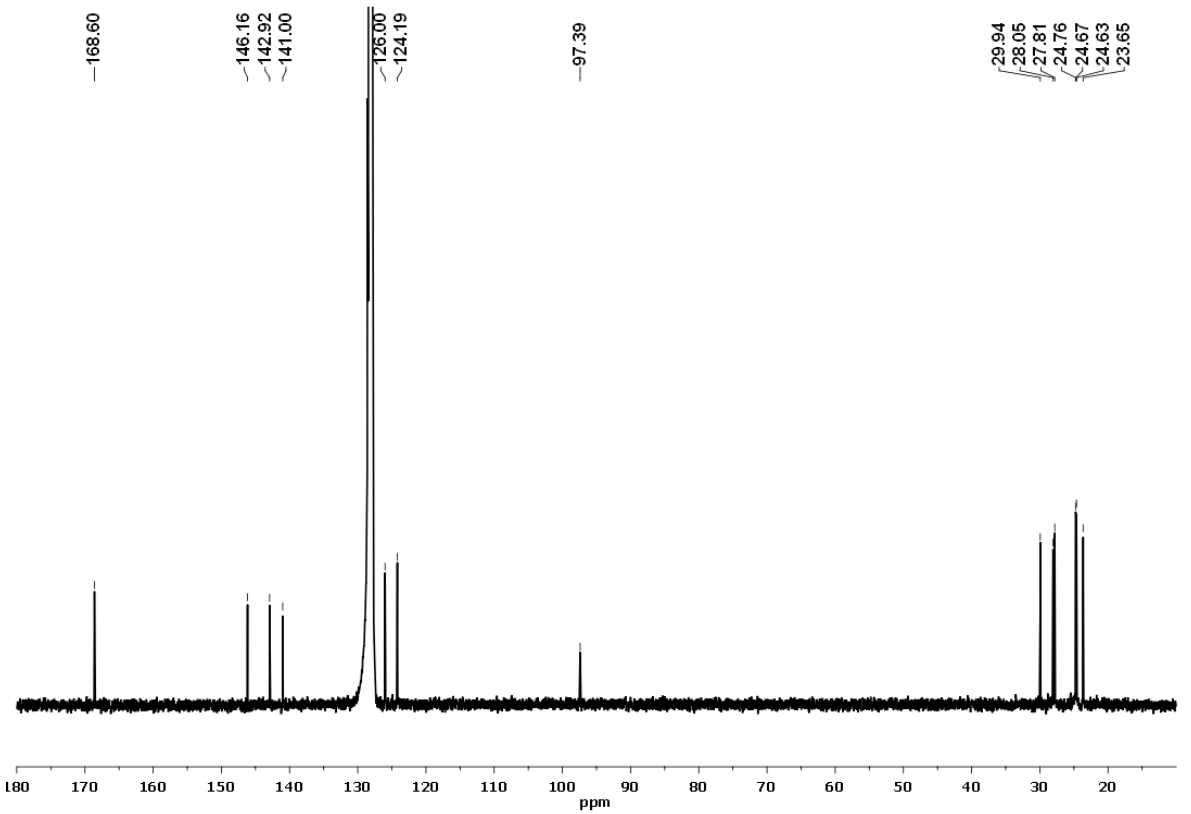


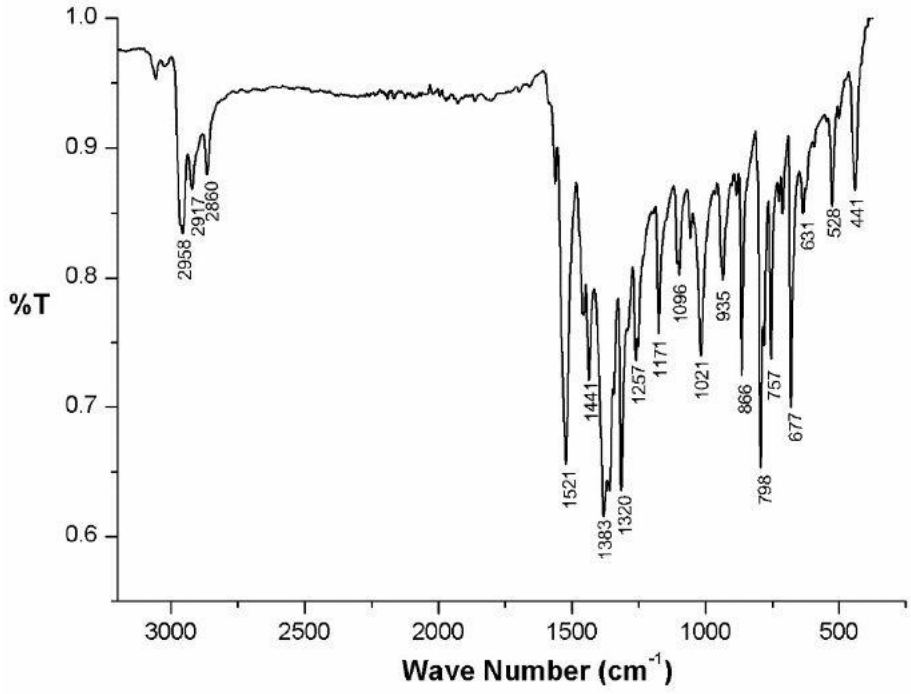



Transmittance [%]
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wave Number [cm-1]
2961
2925
2865
2751
1547
1520
1460
1436
1394
1316
1259
1167
1089
1014
965
856937
791
758
706
544

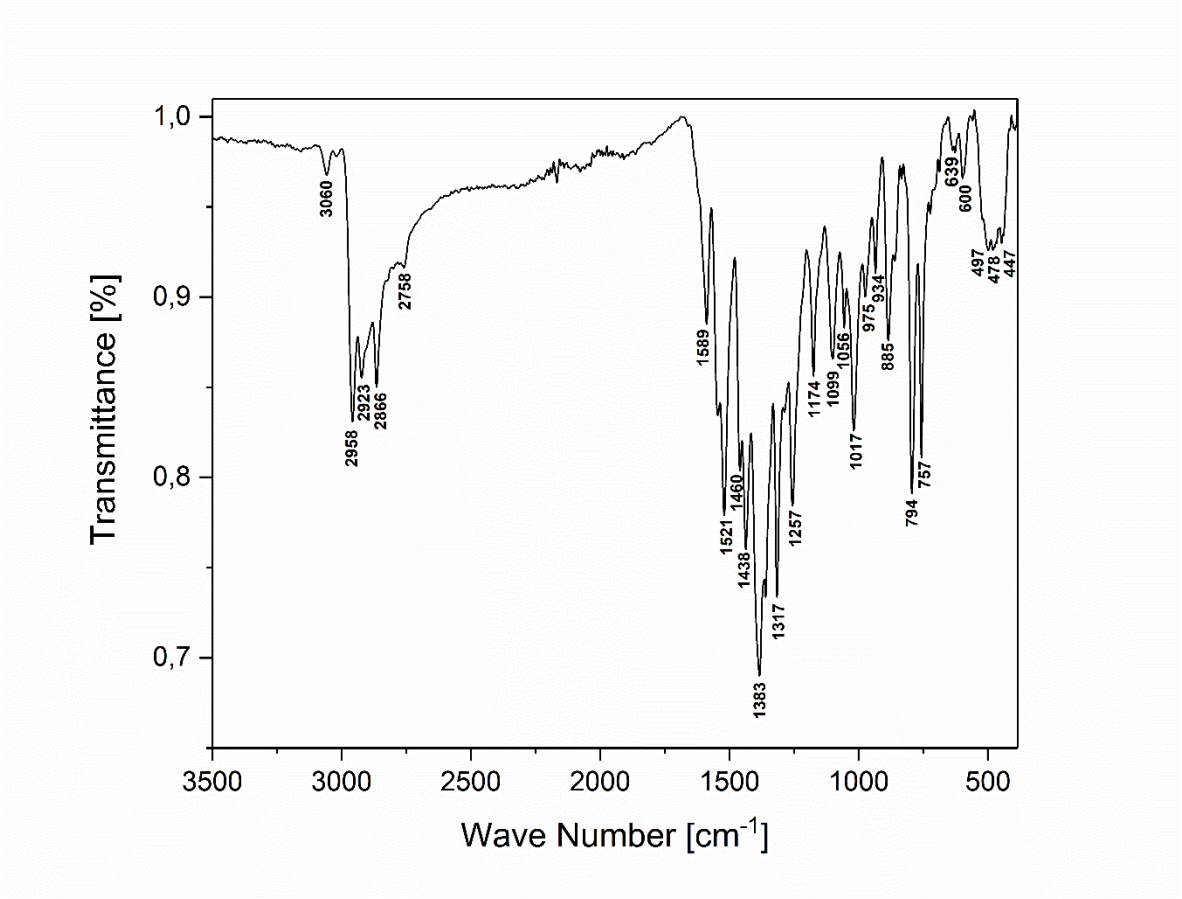
^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und IR-Spektrum von [ddp(Cl)Ga$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] **21**.



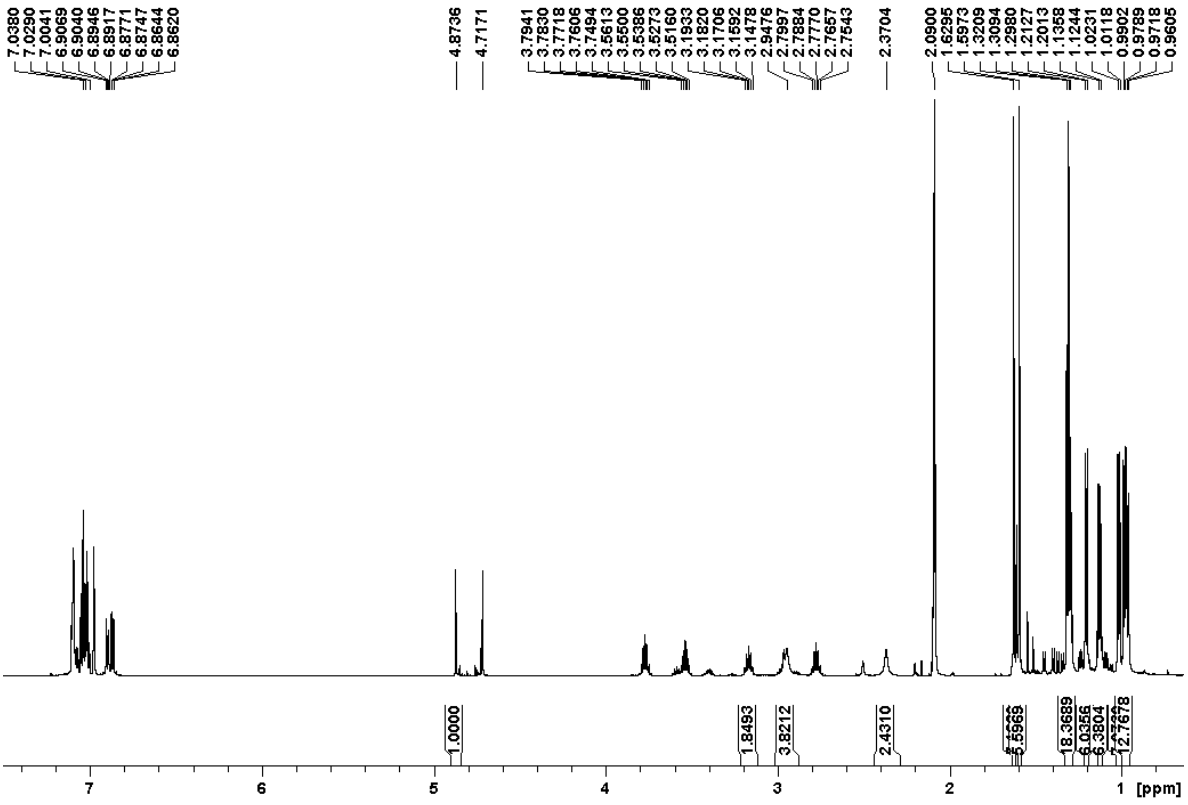


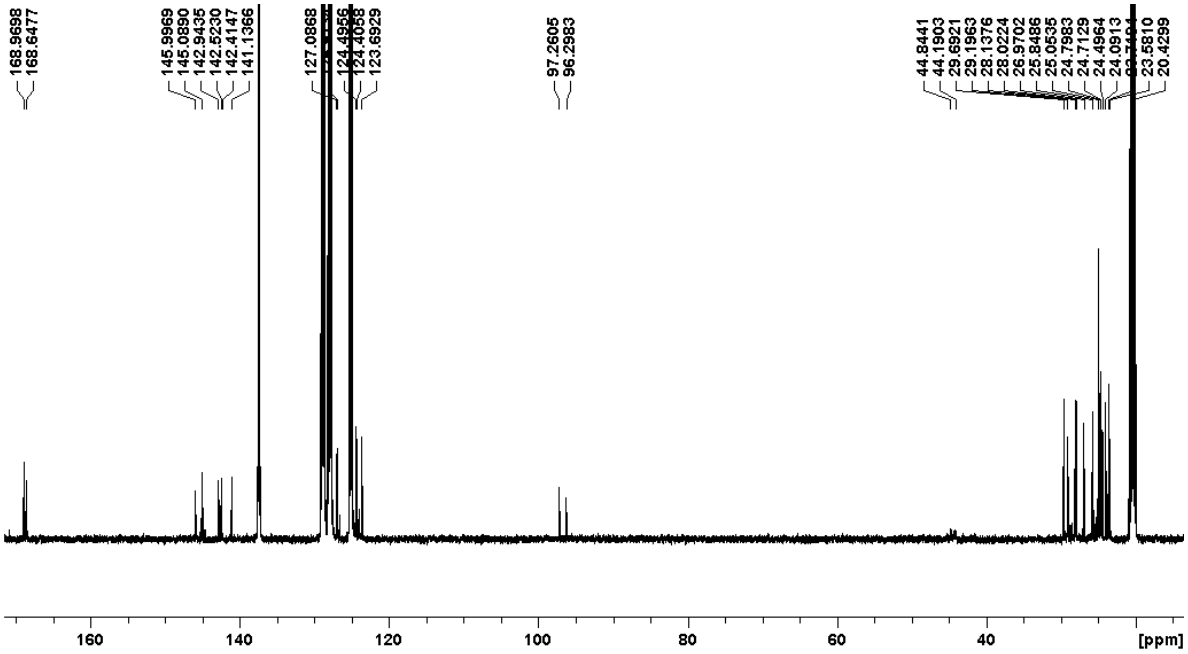

1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
%T
2958
2917
2860
1521
1441
1383
1320
1257
1171
1096
1021
935
866
798
757
677
631
528
441
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wave Number (cm-1)

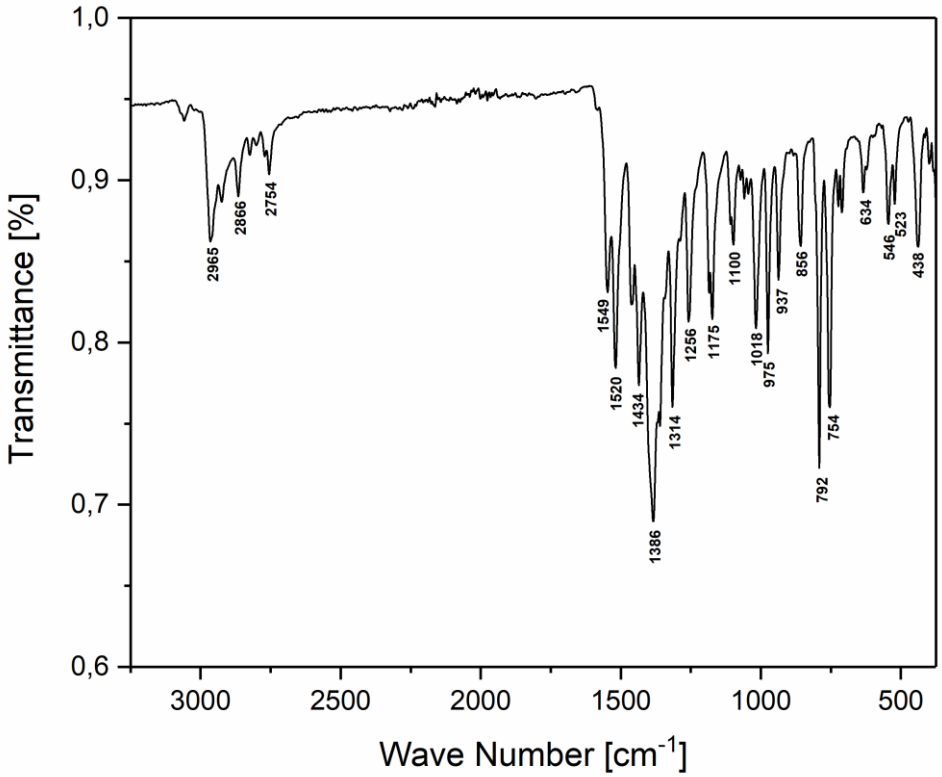
IR-Spektrum von $[ddp(Me_2N)Ga]_2As_2$ **22**.



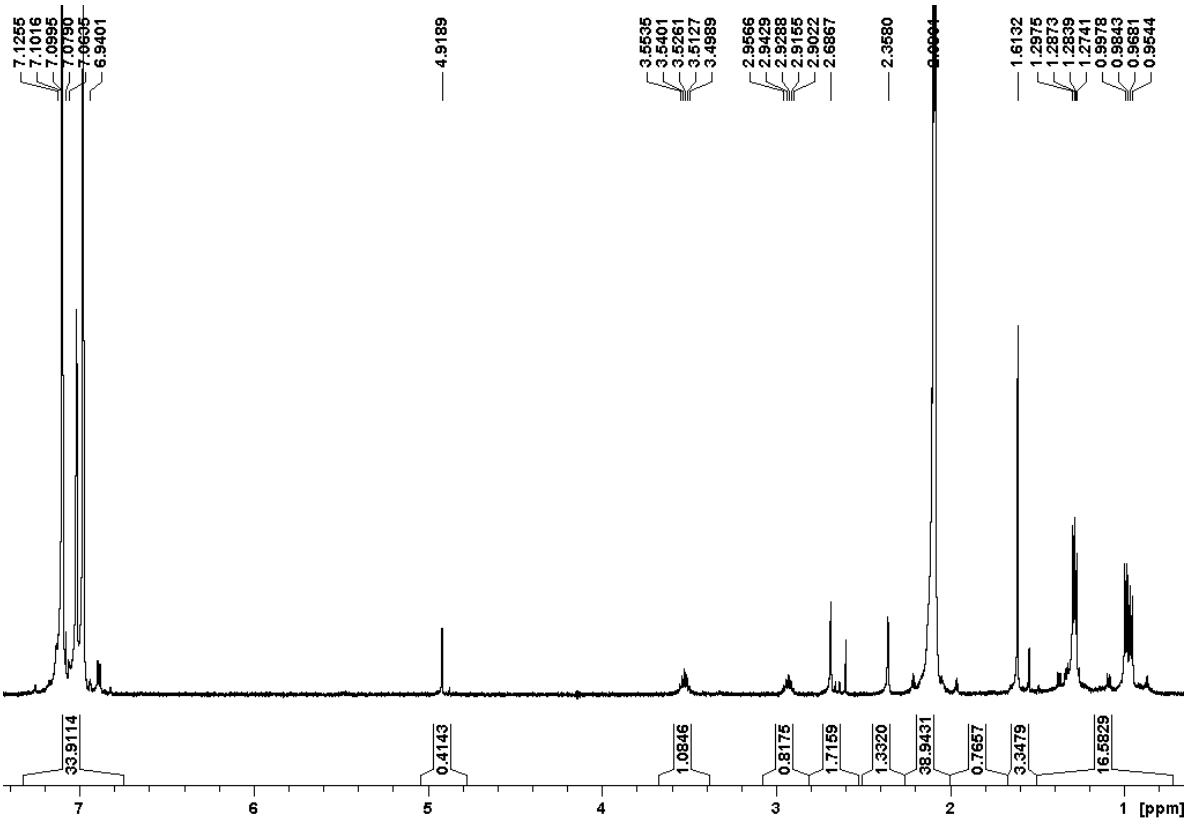
^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und IR-Spektrum von [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] **23**.

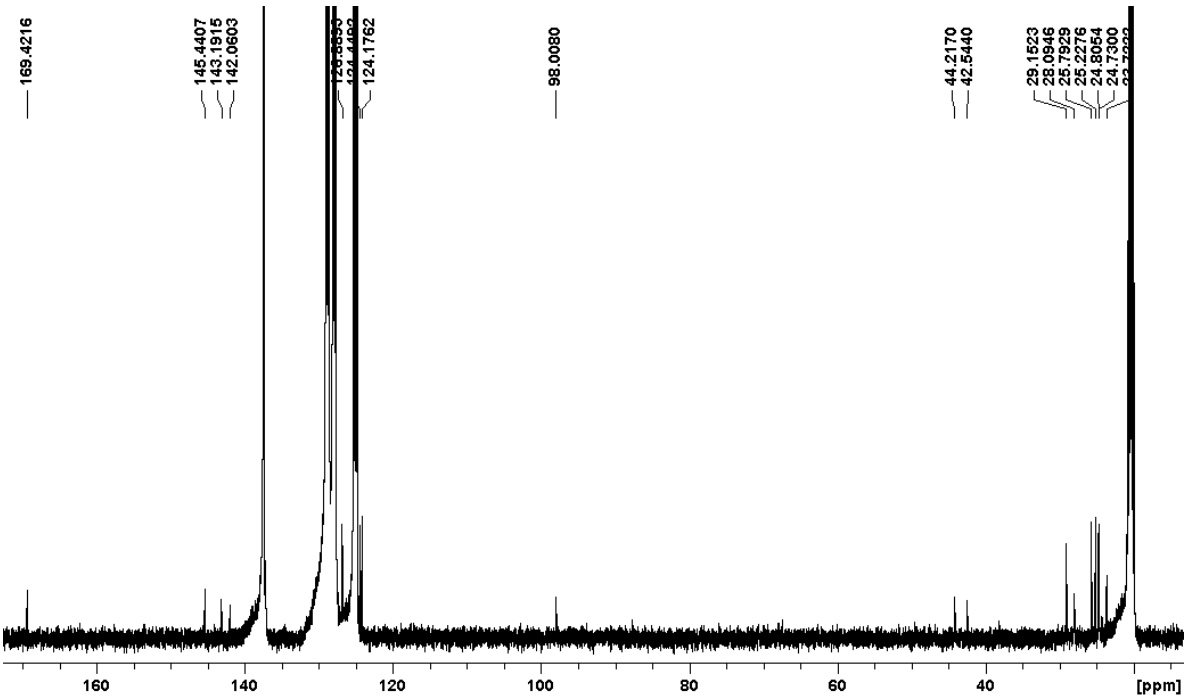


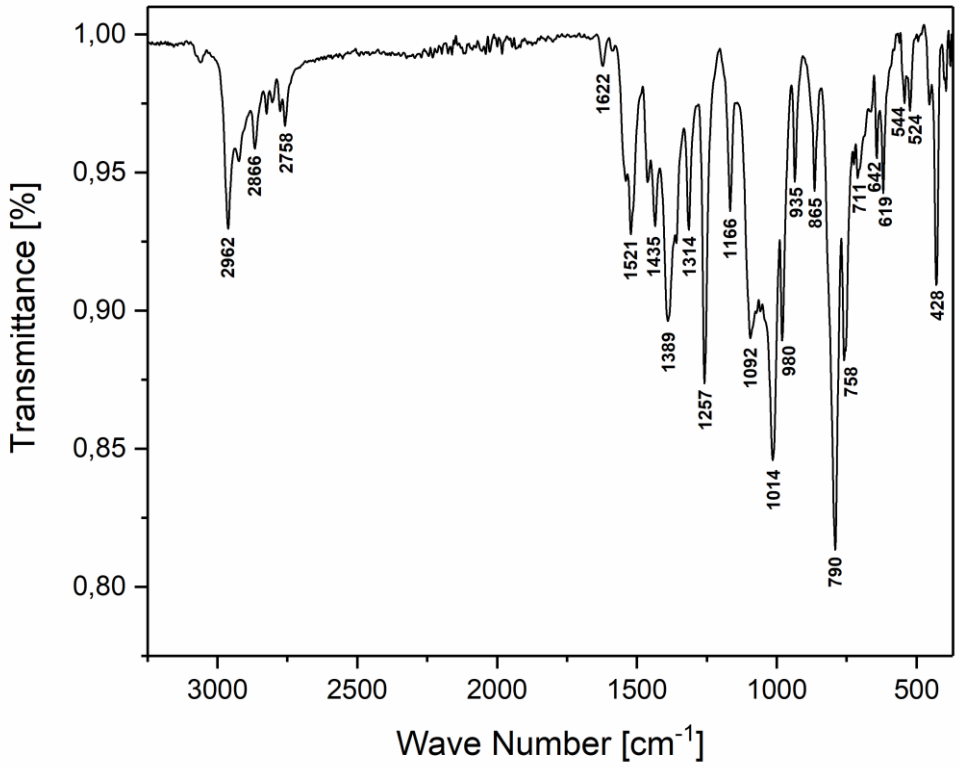



1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
Transmittance [%]
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wave Number [cm-1]
2965
2866
2754
1549
1520
1434
1386
1314
1256
1175
1100
1018
975
937
856
792
754
634
546
523
438

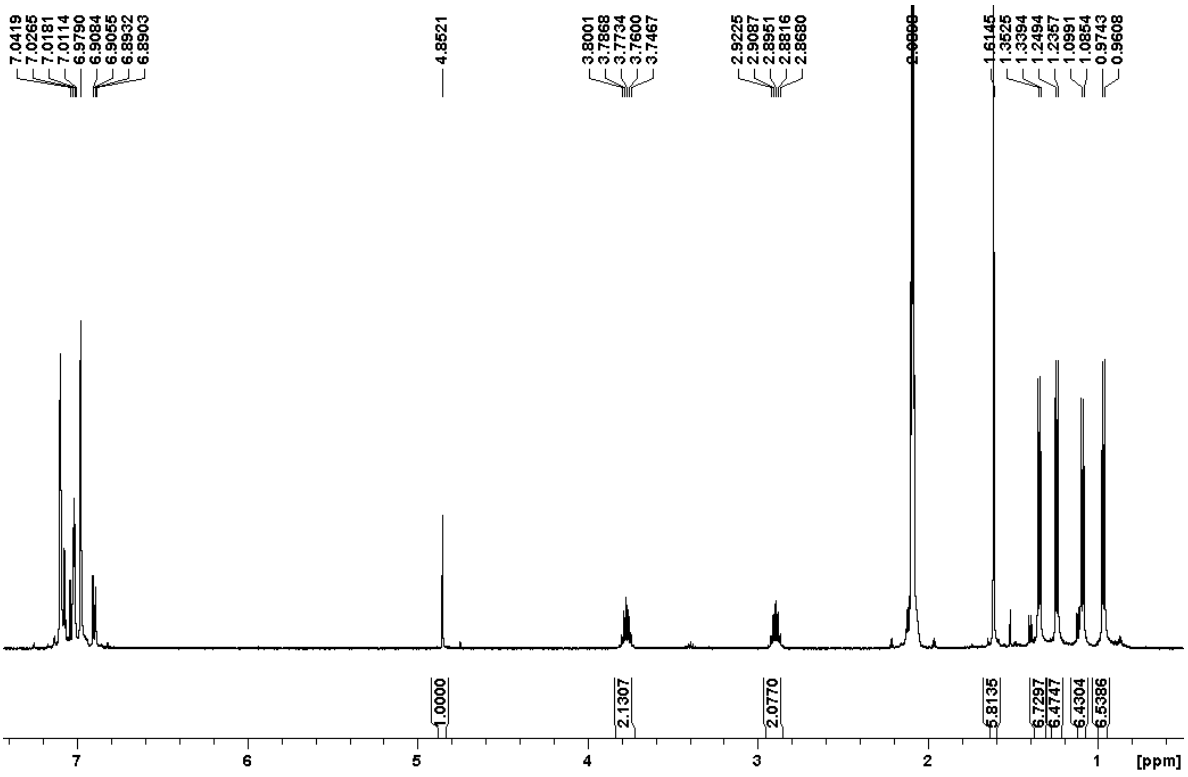
^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und IR-Spektrum von [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ **24**.

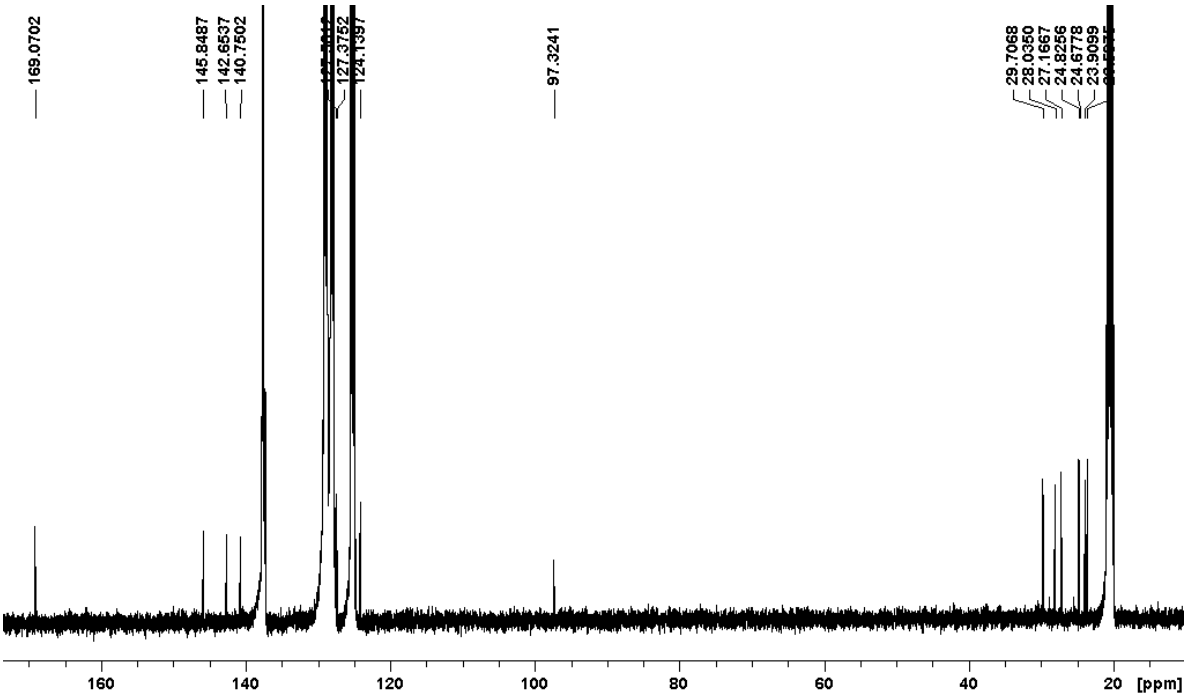


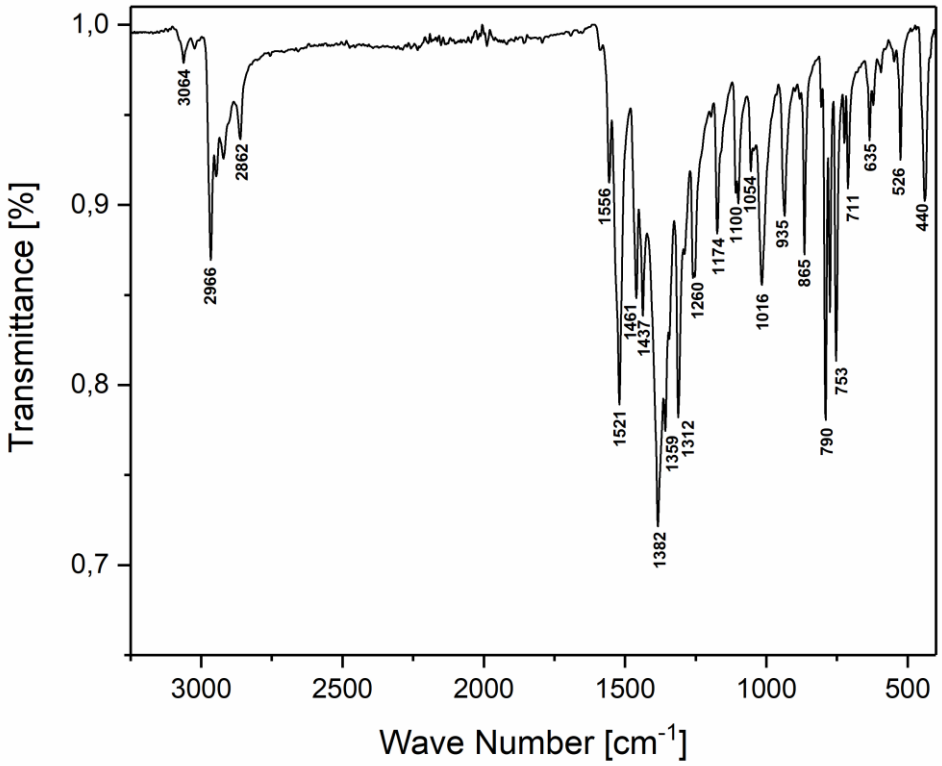



Transmittance [%]
1,00
0,95
0,90
0,85
0,80
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wave Number [cm-1]
2962
2866
2758
1622
1521
1435
1389
1314
1257
1166
1092
1014
980
935
865
790
758
711
642
619
544
524
428

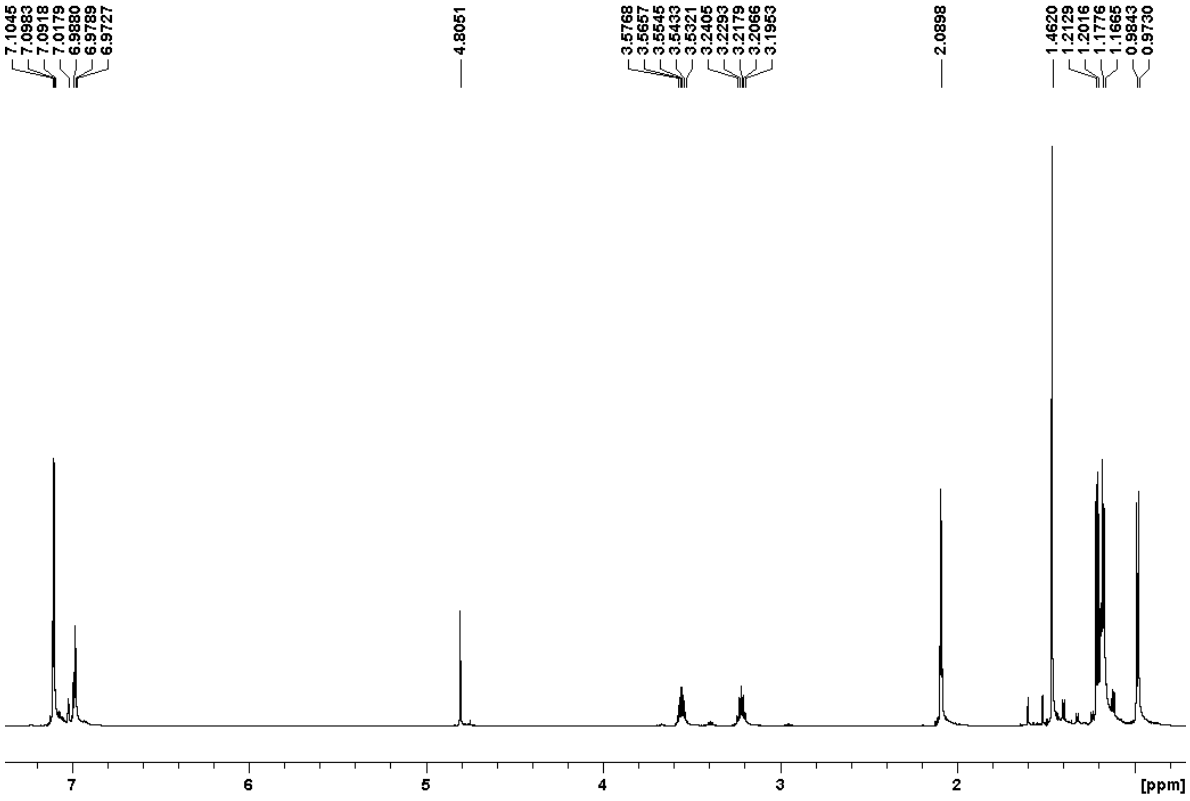
^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und IR-Spektrum von [ddp(Cl)Ga]$_2$As$_2$ **25**.

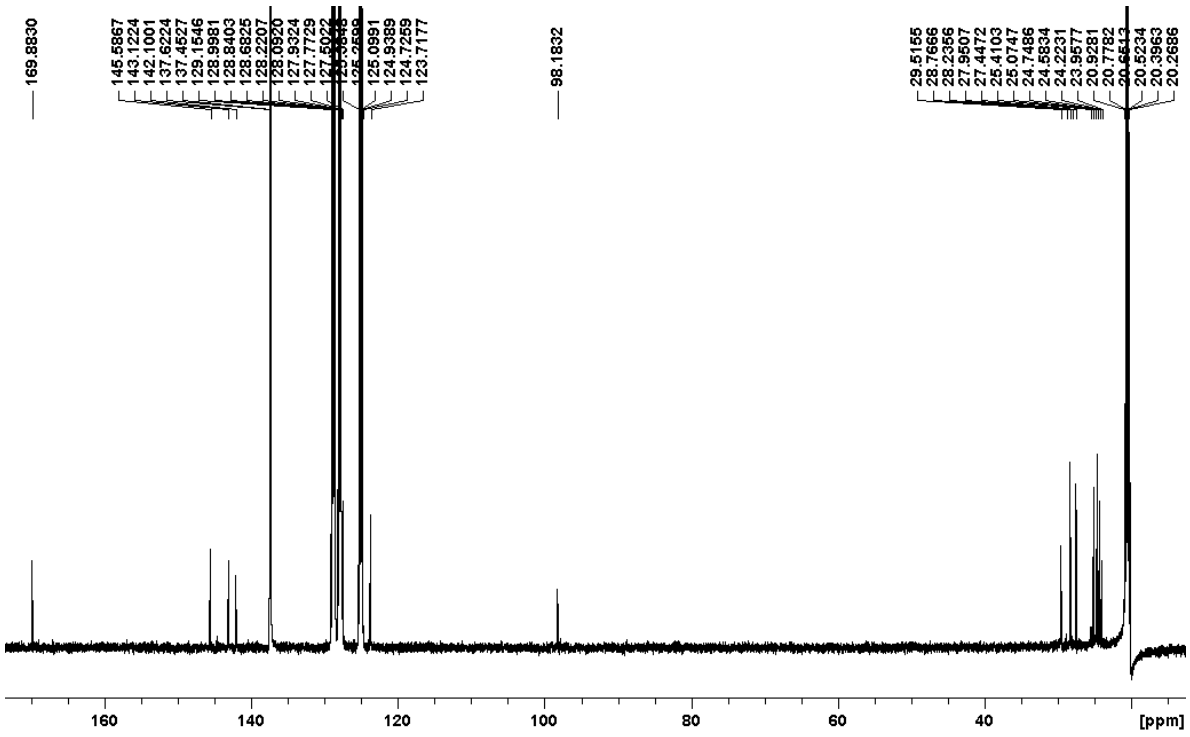


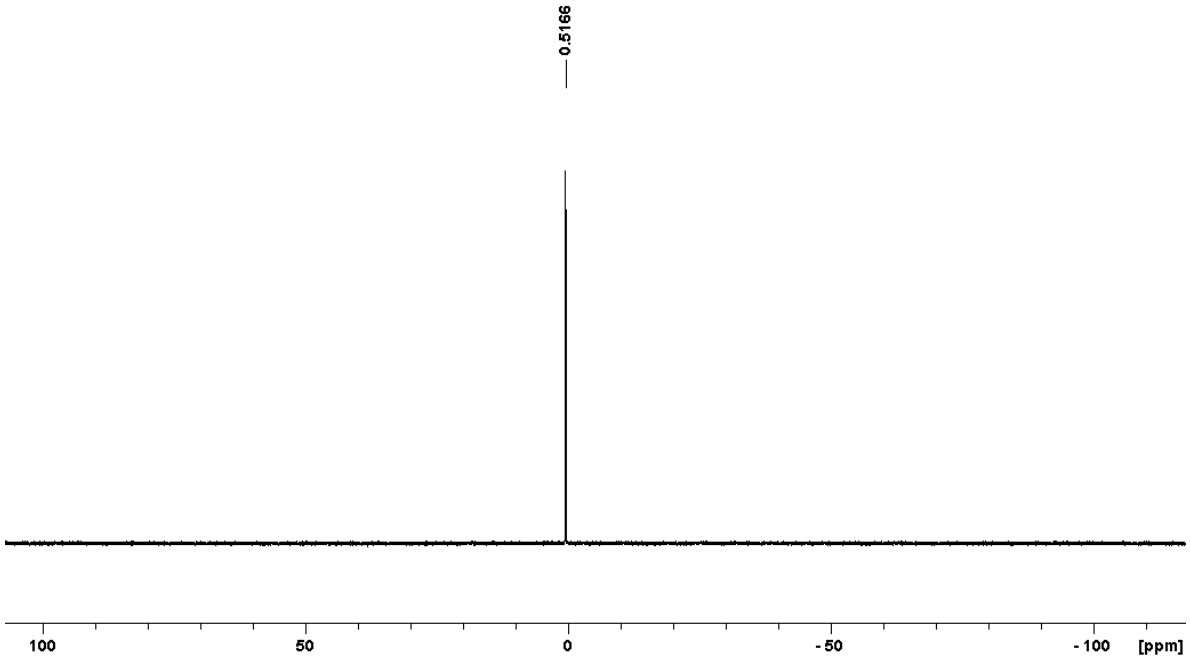


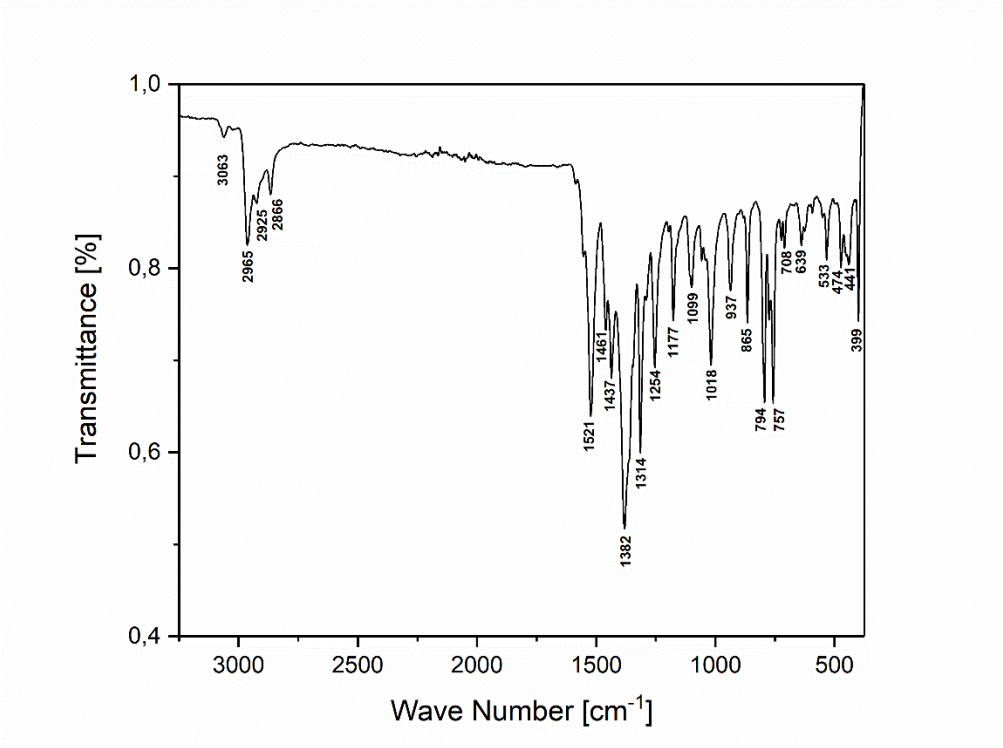

Transmittance [%]
1,0
0,9
0,8
0,7
3064
2966
2862
1556
1521
1461
1437
1382
1359
1312
1260
1174
1100
1054
1016
935
865
790
753
711
635
526
440
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wave Number [cm-1]

^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, ^{31}P-NMR- und IR-Spektrum von [ddp(Cl)Ga]$_2$PCl **26**.

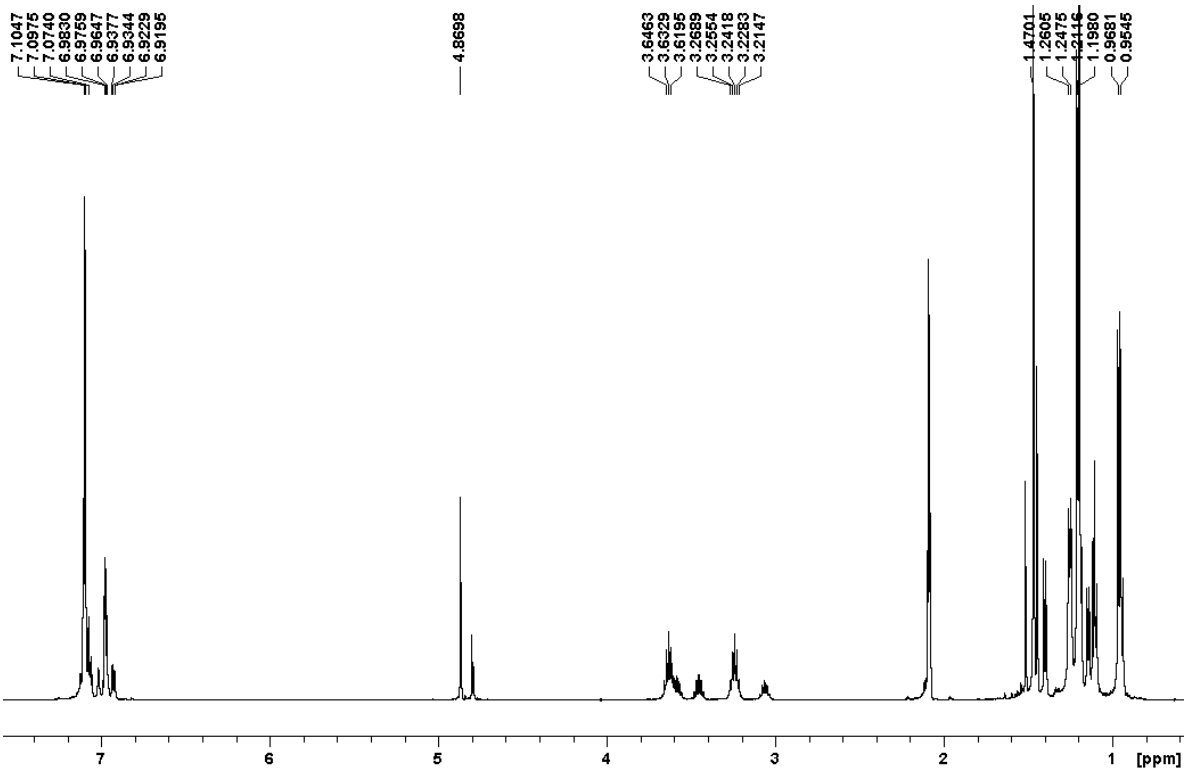


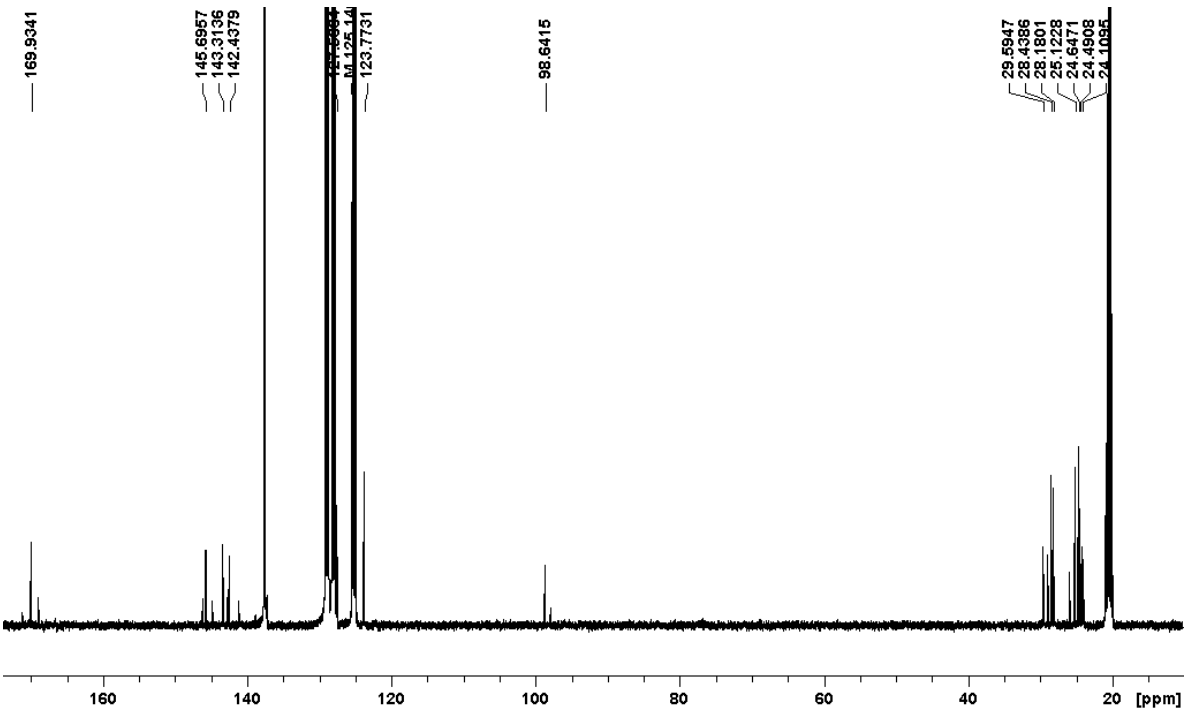


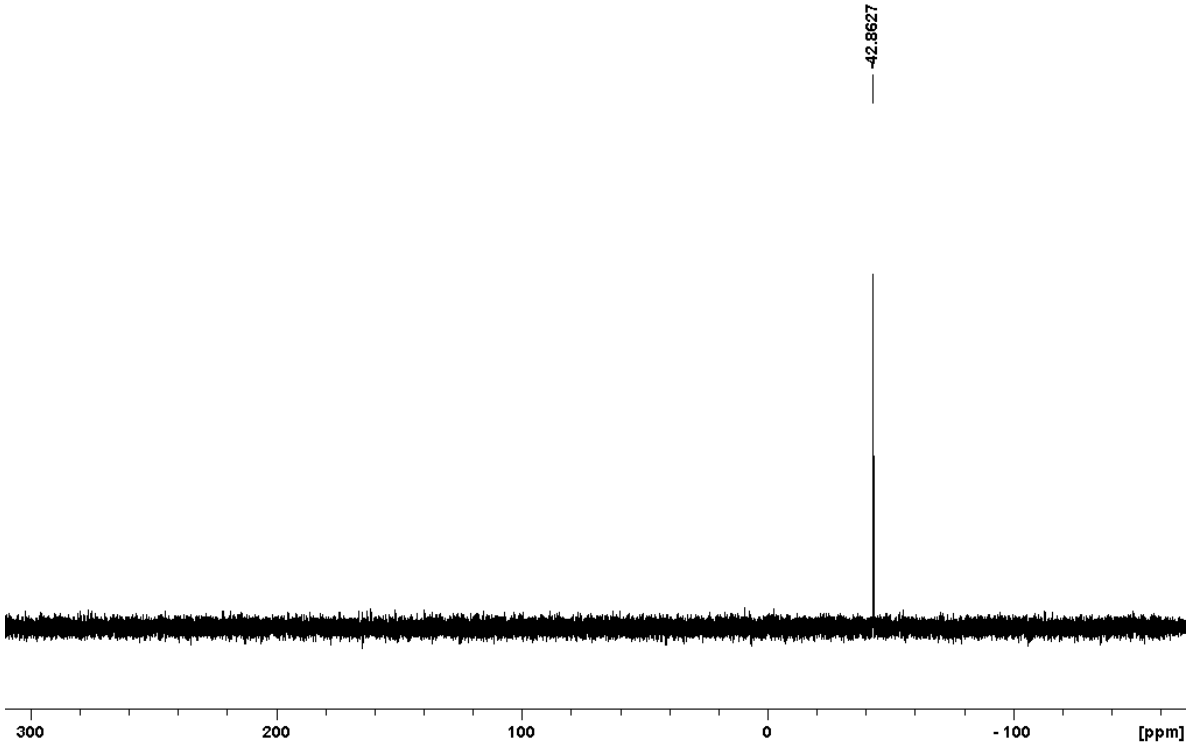

0.5166
100
50
0
-50
-100
[ppm]

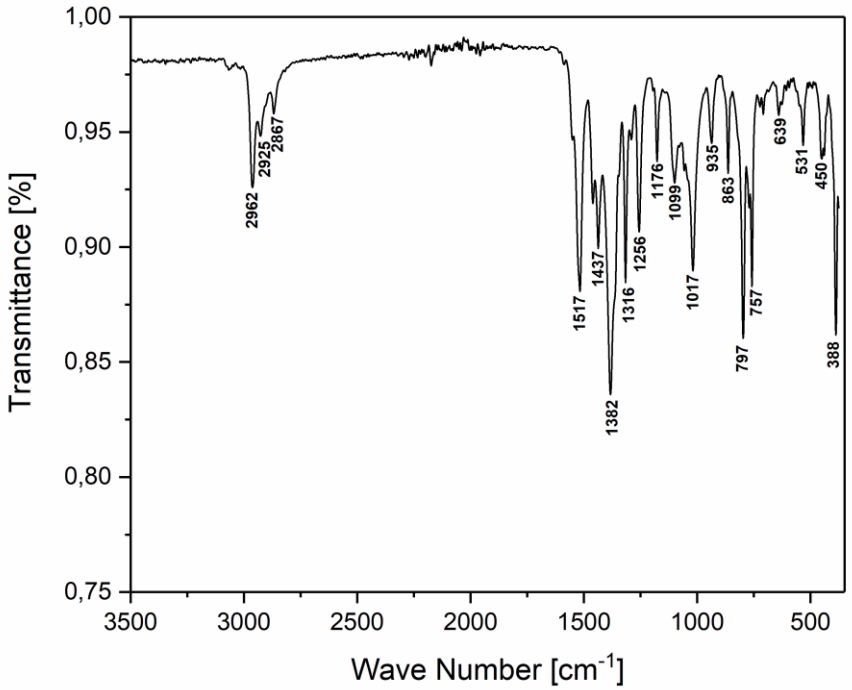

Transmittance [%]
1,0
0,8
0,6
0,4
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wave Number [cm-1]
3063
2965
2925
2866
1521
1461
1437
1382
1314
1254
1177
1099
1018
937
865
794
757
708
639
533
474
441
399

^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, ^{31}P-NMR- und IR-Spektrum von [ddp(Br)Ga]$_2$PBr **27**.



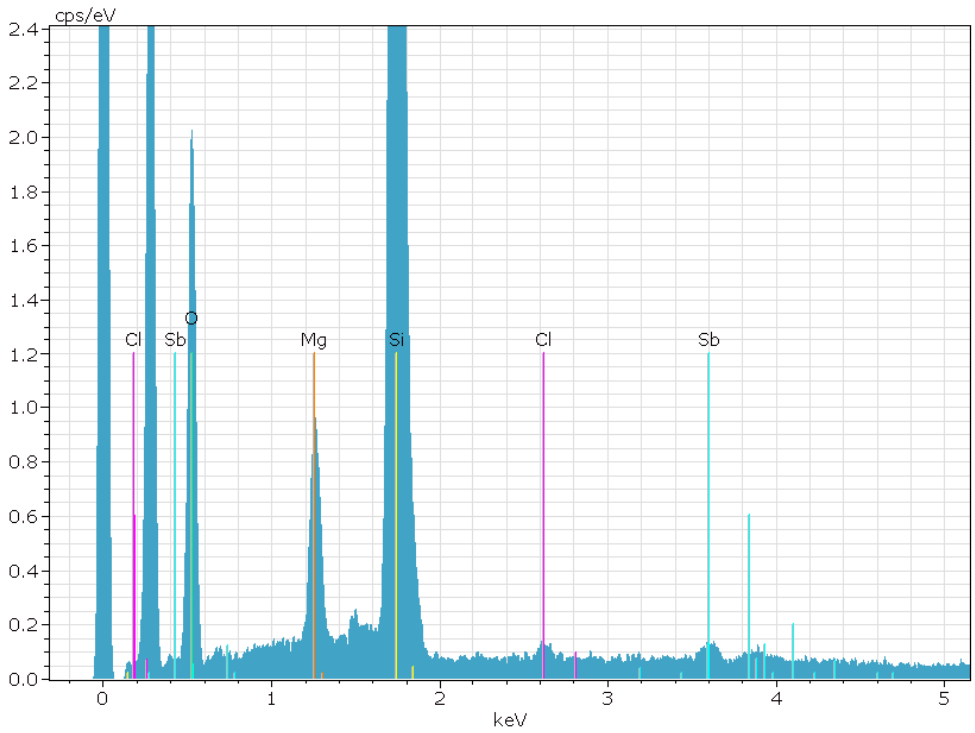



42.8627
300
200
100
0
- 100
[ppm]

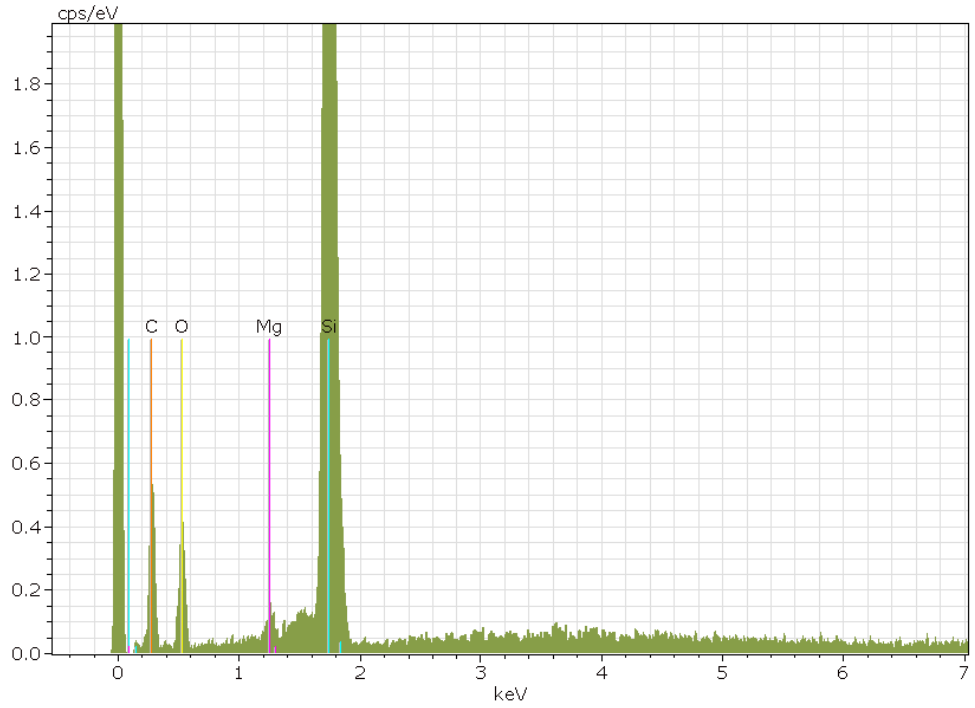

Transmittance [%]
1,00
0,95
0,90
0,85
0,80
0,75
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wave Number [cm-1]
2962
2925
2867
1517
1437
1382
1316
1256
1176
1099
1017
935
863
797
757
639
531
450
388

9.4 EDX-Analysen

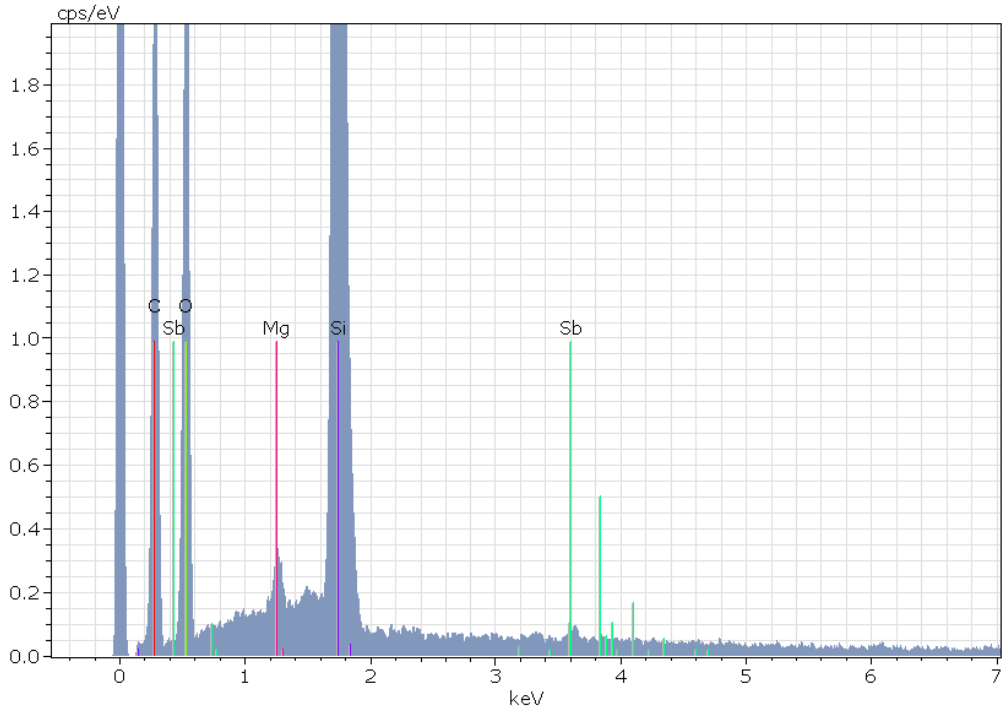
EDX der Reaktion von [ttpMg]$_2$ **1** mit SbMe$_3$ **5**.



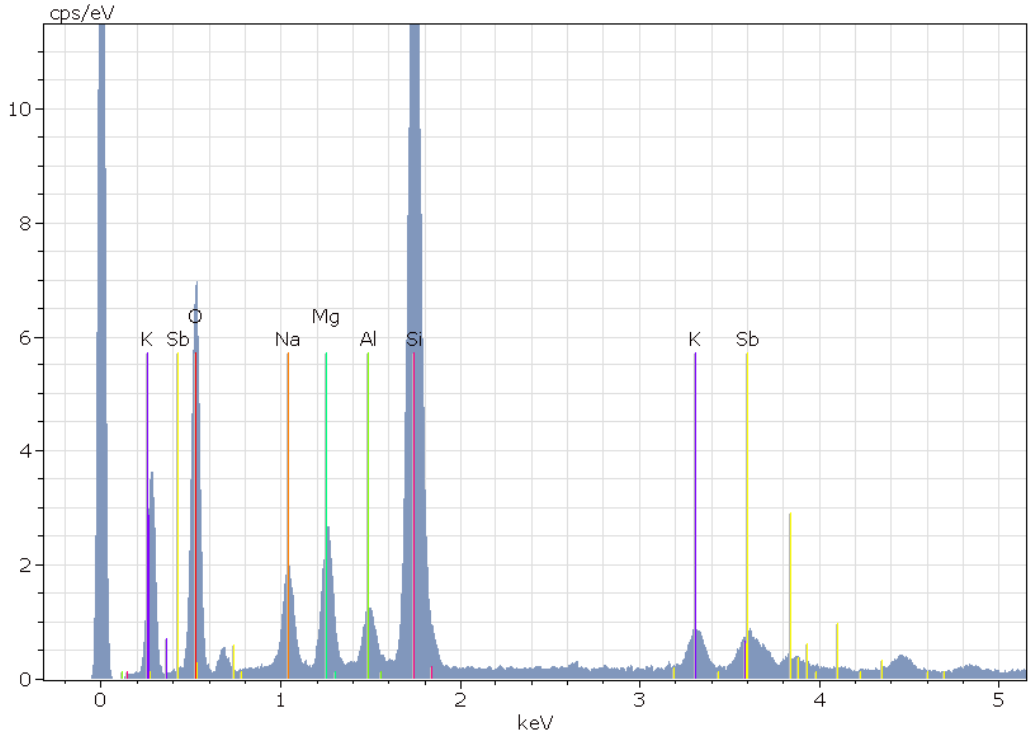
EDX der Reaktion von [ttpMg]$_2$ **1** mit SbEt$_3$ **6**.



EDX der Reaktion von [ddpMg]$_2$ **2** mit SbMe$_3$ **5**.



EDX der Reaktion von [ddpMg]$_2$ **2** mit SbEt$_3$ **6**.

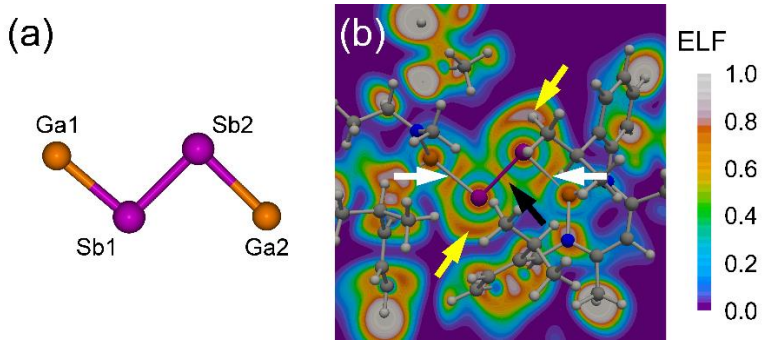


9.5 Theoretische Rechnungen

Rechnungen für [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ 18. Berechnete X-Y-Bindungslängen (r, Å), Atomladungen aus NPA-Analyse (natürliche Population) von X und Y (q | e |) und Besetzungsnummern (ON, | e |) der $\sigma_{X\text{-}Y}$-Bindungen aus der NBO-Analyse (Natürliche Bindungsorbitale), Populationen der V(X,Y) ELF-Bassins (Elektronenlokalisierungsfunktion) ($\bar{N}$[V(X,Y)], | e |) und AIM-Parameter (Atome in Molekülen) an bindungskritischen Punkten (($\rho(\mathbf{r}_b)$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, $|V(\mathbf{r}_b)|/G(\mathbf{r}_b)$, $H(\mathbf{r}_b)$, in atomaren Einheiten) für das Ga$_2$Sb$_2$-Fragment in **18**.

X-Y	Ga1-Sb1	Ga2-Sb2	Sb1-Sb2
r(X-Y)	2.611	2.645	2.677
q(X)	1.26	1.23	–0.15
q(Y)	–0.15	–0.10	–0.10
ON [a,b]	1.97 (40.6%)	1.97 (42.0%)	1.95 (50.4%) 1.90 (50.3%)[c]
$\bar{N}$[V(X,Y)][d,e]	2.4 (1.2)	2.3 (1.2)	1.1 / 1.2
$\rho(\mathbf{r}_b)$	0.065	0.062	0.067
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$	–0.0095	–0.0083	0.0162
$\lvert V(\mathbf{r}_b)\rvert/G(\mathbf{r}_b)$	2.126	2.122	1.841
$H(\mathbf{r}_b)$	–0.021	–0.019	–0.021

[a] Quadrierte Polarisationskoeffizienten c_X ($|c_X|^2$ x 100%) der $\sigma_{X\text{-}Y}$-Bindungen (NBO) in Klammern.
[b] Freie Elektronenpaare der Sb-Atome besetzt durch 1.94 e (Sb1) und 1.95 e (Sb2).
[c] $\pi_{(Sb\text{-}Sb)}$-Bindung.
[d] Beiträge der Elektronen des Galliumatoms in den Bassins ($\bar{N}$[V(Ga,Sb) | Ga], e) in Klammern.
[e] Monosynaptische Bassins V(Sb) sind besetzt von 2.9 e (Sb=Sb1) und 3.0 e (Sb=Sb2).

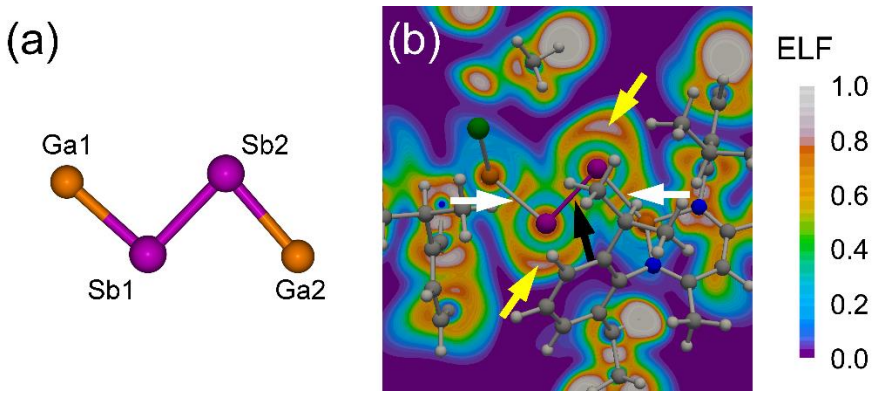


Benennung des Ga$_2$Sb$_2$-Molekülfragments (a) und (b) Elektronendichteverteilung (ELF) in der Ga1-Sb1-Sb2-Ebene in [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18**. V(Ga,Sb)-, V(Sb)- und V(Sb,Sb)-Bassins sind durch weiße, gelbe bzw. schwarze Pfeile markiert.

Rechnungen für [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ 19. Berechnete X-Y-Bindungslängen (r, Å), Atomladungen aus NPA-Analyse (natürliche Population) von X und Y (q, $|e|$) und Besetzungsnummern (ON, $|e|$) der $\sigma_{X\text{-}Y}$-Bindungen aus der NBO-Analyse (Natürliche Bindungsorbitale), Populationen der V(X,Y) ELF-Bassins (Elektronenlokalisierungsfunktion) ($\bar{N}$[V(X,Y], $|e|$) und AIM-Parameter (Atome in Molekülen) an bindungskritischen Punkten ($\rho(\mathbf{r}_b)$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, $|V(\mathbf{r}_b)|/G(\mathbf{r}_b)$, $H(\mathbf{r}_b)$, in atomaren Einheiten) für das Ga$_2$Sb$_2$-Fragment in **19**.

X-Y	Ga1-Sb1	Ga2-Sb2	Sb1-Sb2
r(X-Y)	2.599	2.618	2.682
q(X)	1.07	1.03	−0.10
q(Y)	−0.10	−0.06	−0.06
ON [a,b]	1.97 (42.7%)	1.96 (44.7%)	1.95 (50.5%) 1.90 (49.5%)[c]
$\bar{N}$[V(X,Y)][d,e]	2.3 (1.3)	2.3 (1.3)	1.2 / 1.3
$\rho(\mathbf{r}_b)$	0.066	0.064	0.067
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$	−0.0077	−0.0068	0.0158
$\lvert V(\mathbf{r}_b)\rvert/G(\mathbf{r}_b)$	2.099	2.092	1.843
$H(\mathbf{r}_b)$	−0.021	−0.020	−0.021

[a] Quadrierte Polarisationskoeffizienten c_X ($|c_X|^2$ x 100%) der $\sigma_{X\text{-}Y}$-Bindungen (NBO) in Klammern.
[b] Freie Elektronenpaare der Sb-Atome besetzt durch 1.93 e (Sb1) und 1.94 e (Sb2).
[c] $\pi_{(Sb\text{-}Sb)}$-Bindung.
[d] Beiträge der Elektronen des Galliumatoms in den Bassins ($\bar{N}$[V(Ga,Sb)|Ga], e) in Klammern.
[e] Monosynaptische Bassins V(Sb) sind besetzt von 2.8 e (Sb=Sb1) und 3.0 e (Sb=Sb2).



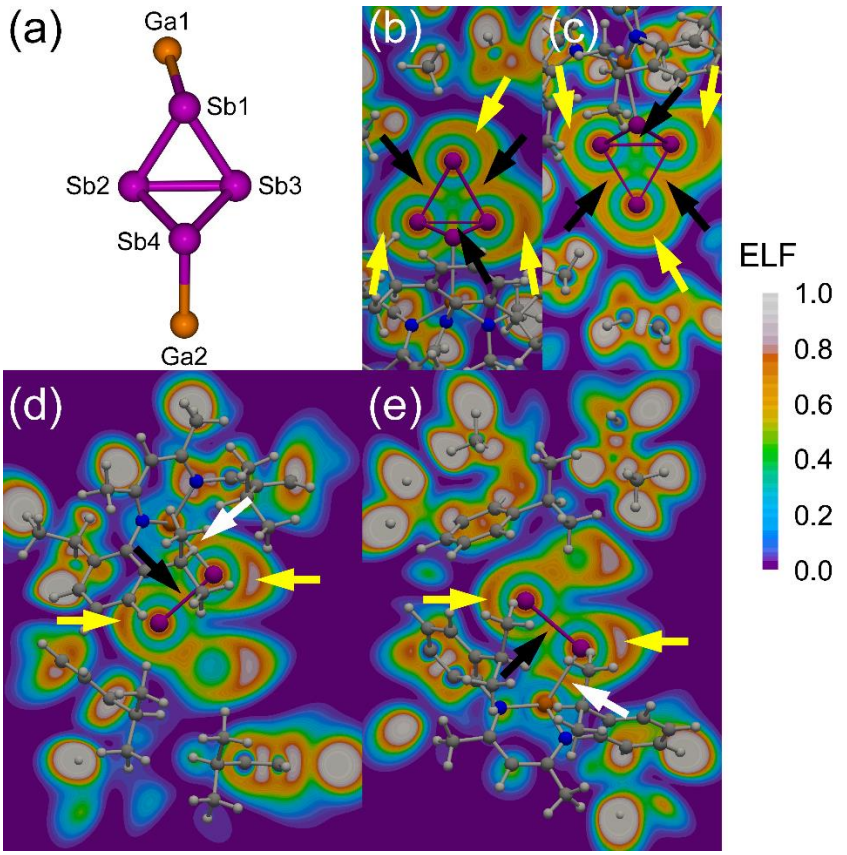
Benennung des Ga$_2$Sb$_2$-Molekülfragments (a) und (b) Elektronendichteverteilung (ELF) in der Ga1-Sb1-Sb2-Ebene in [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19**. V(Ga,Sb)-, V(Sb)- und V(Sb,Sb)-Bassins sind durch weiße, gelbe bzw. schwarze Pfeile markiert.

Rechnungen für [ddp(Me$_2$N)Ga$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] 20.

Berechnete X-Y-Bindungslängen (r, Å), Atomladungen aus NPA-Analyse (natürliche Population) von X und Y (q, $|e|$) und Besetzungsnummern (ON, $|e|$) der $\sigma_{X\text{-}Y}$-Bindungen aus der NBO-Analyse (Natürliche Bindungsorbitale), Populationen der V(X,Y) ELF-Bassins (Elektronenlokalisierungsfunktion) ($\bar{N}$[V(X,Y], $|e|$) und AIM-Parameter (Atome in Molekülen) an bindungskritischen Punkten (($\rho(\mathbf{r}_b)$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, $|V(\mathbf{r}_b)|/G(\mathbf{r}_b)$, $H(\mathbf{r}_b)$, in atomaren Einheiten) für das Ga$_2$Sb$_4$-Fragment in **20**.

X-Y	Ga1-Sb1	Ga2-Sb4	Sb1-Sb2	Sb1-Sb3	Sb2-Sb3	Sb2-Sb4	Sb3-Sb4
r(X-Y)	2.647	2.652	2.898	2.891	2.837	2.901	2.908
q(X)	1.25	1.24	−0.18	−0.18	0.06	0.06	0.03
q(Y)	−0.18	−0.17	0.06	0.03	0.03	−0.17	−0.17
ON [a,b]	1.97 (41.2%)	1.97 (41.4%)	1.95 (50.9%)	1.95 (50.7%)	1.97 (49.5%)	1.95 (49.4%)	1.95 (49.5%)
$\bar{N}$[V(X,Y)][d,e]	2.3 (1.2)	2.3 (1.2)	1.4	1.3	1.1	1.5	1.3
$\rho(r_b)$	0.061	0.061	0.050	0.050	0.053	0.049	0.048
$\nabla^2\rho(r_b)$	−0.0075	−0.0075	0.0130	0.0146	0.0177	0.0139	0.0148
$\|V(r_b)\|/G(r_b)$	2.111	2.114	1.782	1.758	1.752	1.765	1.747
$H(r_b)$	−0.019	−0.019	−0.012	−0.012	-0.013	-0.011	-0.011

[a] Quadrierte Polarisationskoeffizienten c_X ($|c_X|^2$ x 100%) der $\sigma_{X\text{-}Y}$-Bindungen (NBO) in Klammern.
[b] Freie Elektronenpaare von Sb besetzt von 1.95 *e* (Sb1), 1.99 *e* (Sb2), 1.99 *e* (Sb3), 1.95 *e* (Sb4).
[c] Beiträge der Elektronen des Galliumatoms in den Bassins ($\bar{N}$[V(Ga,Sb)|Ga], *e*) in Klammern.
[d] Monosynaptische Bassins V(Sb) besetzt von 2.9 *e* (Sb1), 2.9 *e* (Sb2), 3.4 *e* (Sb3) und 2.9 *e* (Sb4).



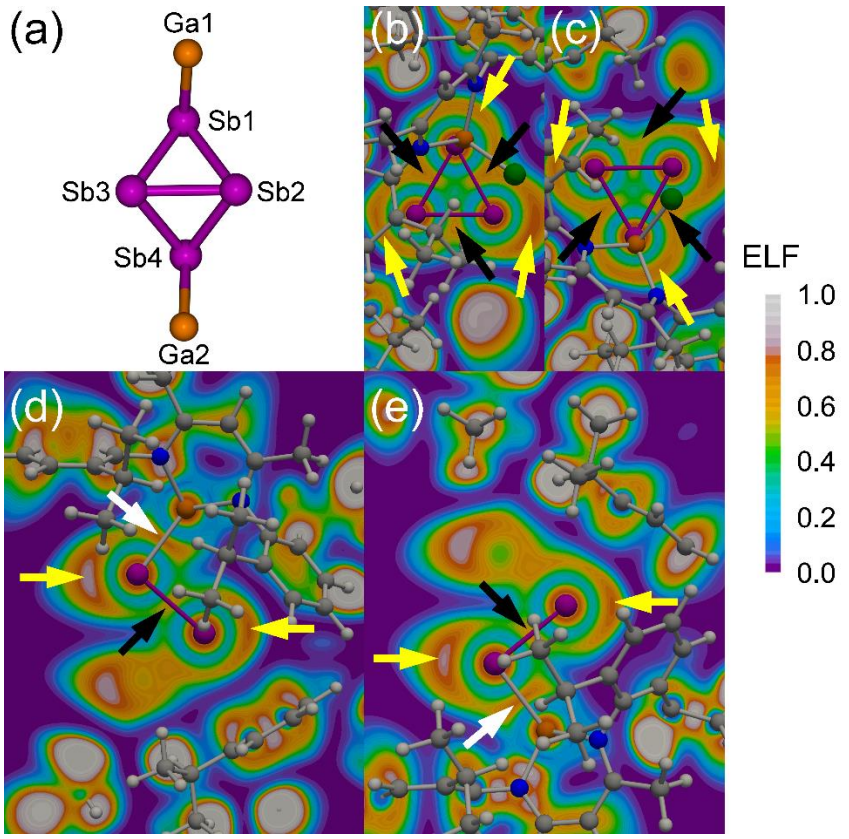
Benennung des Ga_2Sb_4-Molekülfragments (a) und Elektronendichteverteilung (ELF) in der (b) Sb1-Sb2-Sb3-Ebene, (c) Sb2-Sb3-Sb4-Ebene, (d) Ga1-Sb1-Sb2-Ebene und (e) Ga2-Sb4-Sb3-Ebene in [ddp(Me_2N)Ga_2(μ,$\eta^{1:1}$-Sb_4)] **20**. *V*(Ga,Sb)-, *V*(Sb)- und *V*(Sb,Sb)-Bassins sind durch weiße, gelbe bzw. schwarze Pfeile markiert.

Rechnungen für [ddp(Cl)Ga$_2$(μ,$\eta^{1:1}$-Sb$_4$)] 21.

Berechnete X-Y-Bindungslängen (r, Å), Atomladungen aus NPA-Analyse (natürliche Population) von X und Y (q, $|e|$) und Besetzungsnummern (ON, $|e|$) der $\sigma_{X\text{-}Y}$-Bindungen aus der NBO-Analyse (Natürliche Bindungsorbitale), Populationen der V(X,Y) ELF-Bassins (Elektronenlokalisierungsfunktion) ($\bar{N}$[V(X,Y], $|e|$) und AIM-Parameter (Atome in Molekülen) an bindungskritischen Punkten (($\rho(\mathbf{r}_b)$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, $|V(\mathbf{r}_b)|/G(\mathbf{r}_b)$, $H(\mathbf{r}_b)$, in atomaren Einheiten) für das Ga$_2$Sb$_4$-Fragment in **21**.

X-Y	Ga1-Sb1	Ga2-Sb4	Sb1-Sb2	Sb1-Sb3	Sb2-Sb3	Sb2-Sb4	Sb3-Sb4
r(X-Y)	2.634	2.633	2.905	2.905	2.845	2.899	2.906
q(X)	1.06	1.06	−0.18	−0.18	0.14	0.14	0.05
q(Y)	−0.18	−0.19	0.14	0.05	0.05	−0.19	−0.19
ON [a,b]	1.97 (44.1%)	1.97 (44.0%)	1.95 (52.9%)	1.95 (50.9%)	1.97 (49.2%)	1.95 (47.1%)	1.95 (48.9%)
$\bar{N}$[V(X,Y)][d,e]	2.3 (1.3)	2.3 (1.3)	1.3	1.3	1.2	1.3	1.3
$\rho(r_b)$	0.062	0.062	0.049	0.049	0.052	0.049	0.049
$\nabla^2\rho(r_b)$	−0.0066	−0.0066	0.0135	0.0139	0.0164	0.0135	0.0137
$\lvert V(r_b)\rvert/G(r_b)$	2.093	2.094	1.769	1.764	1.766	1.771	1.767
$H(r_b)$	−0.019	−0.019	−0.011	−0.011	-0.013	-0.011	-0.011

[a] Quadrierte Polarisationskoeffizienten c_X ($|c_X|^2$ x 100%) der $\sigma_{X\text{-}Y}$-Bindungen (NBO) in Klammern.
[b] Freie Elektronenpaare von Sb besetzt von 1.95 *e* (Sb1), 1.99 *e* (Sb2), 1.99 *e* (Sb3), 1.95 *e* (Sb4).
[c] Beiträge der Elektronen des Galliumatoms in den Bassins ($\bar{N}$[V(Ga,Sb)|Ga], *e*) in Klammern.
[d] Monosynaptische Bassins V(Sb) besetzt von 3.0 *e* (Sb1), 3.2 *e* (Sb2), 3.2 *e* (Sb3) und 3.0 *e* (Sb4).

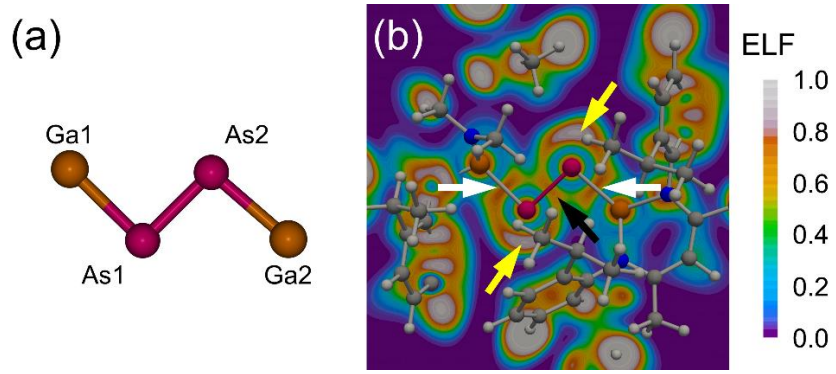


Benennung des Ga_2Sb_4-Molekülfragments (a) und Elektronendichteverteilung (ELF) in der (b) Sb1-Sb2-Sb3-Ebene, (c) Sb2-Sb3-Sb4-Ebene, (d) Ga1-Sb1-Sb3-Ebene und (e) Ga2-Sb4-Sb3-Ebene in [ddp(Cl)Ga_2(μ,$\eta^{1:1}$-Sb_4)] **21**. *V*(Ga,Sb)-, *V*(Sb)- und *V*(Sb,Sb)-Bassins sind durch weiße, gelbe bzw. schwarze Pfeile markiert.

Rechnungen für [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] 23. Berechnete X-Y-Bindungslängen (r, Å), Atomladungen aus NPA-Analyse (natürliche Population) von X und Y (q, $|e|$) und Besetzungsnummern (ON, $|e|$) der $\sigma_{X\text{-}Y}$-Bindungen aus der NBO-Analyse (Natürliche Bindungsorbitale), Wiberg Bindungsindizes (WBI), Populationen der V(X,Y) ELF-Bassins (Elektronenlokalisierungsfunktion) ($\bar{N}$[V(X,Y], $|e|$) und AIM-Parameter (Atome in Molekülen) an bindungskritischen Punkten (($\rho(\mathbf{r}_b)$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, $|V(\mathbf{r}_b)|/G(\mathbf{r}_b)$, $H(\mathbf{r}_b)$, in atomaren Einheiten) für das Ga$_2$As$_2$-Fragment in **23**.

X-Y	Ga1-As1	Ga2-As2	As1-As2
r(X-Y)	2.427	2.420	2.300
q(X)	1.37	1.17	−0.24
q(Y)	−0.24	−0.23	−0.23
ON [a,b]	1.96 (34.4%)	1.97 (37.8%)	1.96 (49.9%) 1.90 (49.0%)[c]
WBI	0.89	0.91	1.80
$\bar{N}[V(X,Y)]$[d,e]	2.4 (1.0)	2.4 (1.2)	1.2 / 1.3
$\rho(\mathbf{r}_b)$	0.076	0.076	0.096
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$	−0.0001	−0.0043	0.0055
$\|V(\mathbf{r}_b)\|/G(\mathbf{r}_b)$	2.001	2.041	2.036
$H(\mathbf{r}_b)$	−0.027	−0.027	−0.040

[a] Quadrierte Polarisationskoeffizienten c_X ($|c_X|^2$ x 100%) der $\sigma_{X\text{-}Y}$-Bindungen (NBO) in Klammern.
[b] Freie Elektronenpaare der As-Atome besetzt durch 1.93 e (As1) und 1.92 e (As2).
[c] $\pi_{(As\text{-}As)}$-Bindung.
[d] Beiträge der Elektronen des Galliumatoms in den Bassins ($\bar{N}[V(Ga,As)|Ga]$, e) in Klammern.
[e] Monosynaptische Bassins V(As) sind besetzt von 2.8 e (As=As1) und 2.9 e (As=As2).

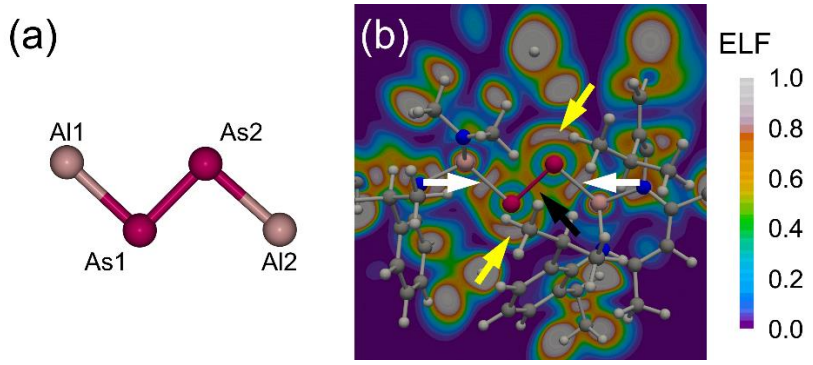


Benennung des Ga$_2$As$_2$-Molekülfragments (a) und (b) Elektronendichteverteilung (ELF) in der Ga1-As1-As2-Ebene in [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] **23**. V(Ga,As)-, V(As)- und V(As,As)-Bassins sind durch weiße, gelbe bzw. schwarze Pfeile markiert.

Rechnungen für [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ 24. Berechnete X-Y-Bindungslängen (r, Å), Atomladungen aus NPA-Analyse (natürliche Population) von X und Y (q, $|e|$) und Besetzungsnummern (ON, $|e|$) der $\sigma_{X\text{-}Y}$-Bindungen aus der NBO-Analyse (Natürliche Bindungsorbitale), Wiberg Bindungsindizes (WBI), Populationen der V(X,Y) ELF-Bassins (Elektronenlokalisierungsfunktion) ($\bar{N}$[V(X,Y], $|e|$) und AIM-Parameter (Atome in Molekülen) an bindungskritischen Punkten ($\rho(\mathbf{r}_b)$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$, $|V(\mathbf{r}_b)|/G(\mathbf{r}_b)$, $H(\mathbf{r}_b)$, in atomaren Einheiten) für das Al$_2$As$_2$-Fragment in **24**.

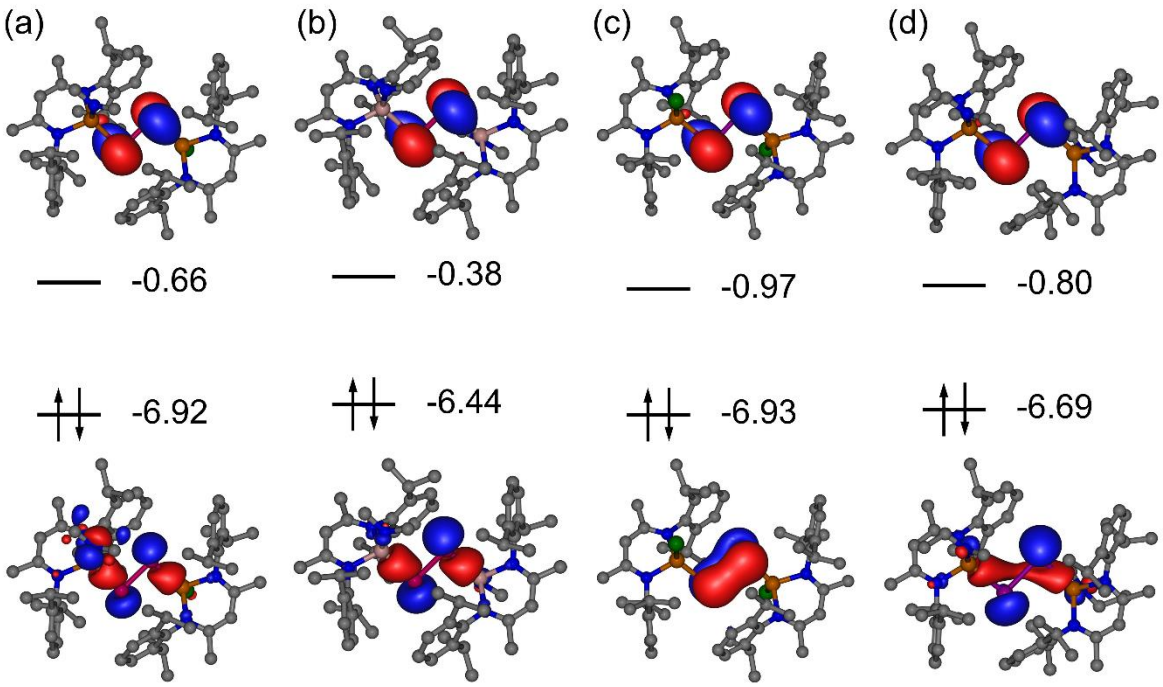
X-Y	Al1-As1	Al2-As2	As1-As2
r(X-Y)	2.451	2.441	2.302
q(X)	1.63	1.63	−0.36
q(Y)	−0.36	−0.36	−0.36
ON [a,b]	1.97 (27.2%)	1.97 (27.2%)	1.96 (50.1%) 1.89 (50.1%)[c]
WBI	0.83	0.82	1.81
$\bar{N}[V(X,Y)]$[d,e]	2.4 (0.3)	2.3 (0.3)	1.1 / 1.1
$\rho(\mathbf{r}_b)$	0.062	0.062	0.094
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b)$	0.0188	0.0235	−0.0015
$\|V(\mathbf{r}_b)\|/G(\mathbf{r}_b)$	1.850	1.820	2.010
$H(\mathbf{r}_b)$	−0.027	−0.027	−0.039

[a] Quadrierte Polarisationskoeffizienten c_X ($|c_X|^2$ x 100%) der $\sigma_{X\text{-}Y}$-Bindungen (NBO) in Klammern.
[b] Freie Elektronenpaare der As-Atome besetzt durch 1.94 e (As1) und 1.93 e (As2).
[c] $\pi_{(As\text{-}As)}$-Bindung.
[d] Beiträge der Elektronen des Aluminiumatoms in den Bassins ($\bar{N}[V(Al,As)|Al]$, e) in Klammern.
[e] Monosynaptische Bassins V(As) sind besetzt von 2.8 e (As=As1) und 2.8 e (As=As2).



Benennung des Al$_2$As$_2$-Molekülfragments (a) und (b) Elektronendichteverteilung (ELF) in der Al1-As1-As2-Ebene in [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ **24**. V(Al,As)-, V(As)- und V(As,As)-Bassins sind durch weiße, gelbe bzw. schwarze Pfeile markiert.

Grenzmolekülorbitale und Energielevel (eV) von (a) [ddp(Me$_2$N)Ga]As$_2$[Ga(Cl)ddp] **23**, (b) [ddp(Me$_2$N)Al]$_2$As$_2$ **24**, (c) [ddp(Cl)Ga]$_2$Sb$_2$ **19** und [ddp(EtMeN)Ga]$_2$Sb$_2$ **18**. Die Berechnungen erfolgten mittels ωB97X-D/def2-SVP//BP86-D3/def2-SVP.


(a)
(b)
(c)
(d)
-0.66
-0.38
-0.97
-0.80
-6.92
-6.44
-6.93
-6.69

9.6 Publikationsliste

1) **Synthese und Festkörperstruktur eines Ga-substituierten Distibens und eines Sb-Analogons von Bicyclo[1.1.0]butan**
L. Tuscher, C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10803-10807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10657-10661.

2) **Synthesis, Structure, and Reactivity of Ga-Substituted Distibenes and Sb-Analogues of Bicyclo[1.1.0]butane**
L. Tuscher, C. Helling, C. Ganesamoorthy, J. Krüger, C. Wölper, W. Frank, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12297-12304.

3) **A General Route to Metal-Substituted Dipnictenes of the Type $[L(X)M]_2E_2$**
L. Tuscher, C. Helling, C. Wölper, W. Frank, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *23*, 3241-3250.

9.7 Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt durch meine Unterschrift, dass ich die hier vorgelegte Dissertation mit dem Titel

„Reaktivitätsverhalten subvalenter Hauptgruppenmetallorganyle gegenüber Verbindungen der fünften Hauptgruppe: Neue Wege zur Darstellung von Dipnictenen“

selbstständig ausgeführt und verfasst habe und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen Quellen verwendet habe. Diese Arbeit hat in dieser oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Lars Tuscher Essen, den 23. März 2018

9.8 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.