Synthese und Festkörperstruktur eines Ga-substituierten Distibens und des ersten Sb-Analogons eines Bicyclo[1,1,0]butans.

Lars Tüscher, Chelladurai Ganesamoorthy, Dieter Bläser, Christoph Wölper und Stephan Schulz ^{*[a]}

Professor Manfred Scheer zum 60. Geburtstag gewidmet.

Abstract: RGa ($\text{R} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$) reagiert mit $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ unter Insertion in die Sb-N Bindung und der Eliminierung von $\text{RGa}(\text{NMe}_2)_2$ **2**, gefolgt von der Bildung eines Ga-substituierten Distibens $\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\text{GaSb}=\text{SbGa}(\text{NMe}_2)\text{R}$ **1**. Die Thermolyse von **1** verläuft unter Eliminierung von RGa und **2** und darauffolgend unter der Bildung eines Bicyclo[1,1,0]butan-Analogon $[\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\text{Ga}]_2\text{Sb}_4$ **3**.

Monovalente Verbindungen der 13. Gruppe $[\text{RM}]_x$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) und metalloide Cluster $[\text{R}_x\text{M}_y]$ ($x < y$) sind Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten in den letzten Jahrzehnten.^[1] Während sich frühe Studien insbesondere auf die Strukturaufklärung dieser faszinierenden Verbindungen, z. B. den großen Al_{77} und Ga_{84} Clustern oder einer ungewöhnlichen In-Verbindung mit einer gewinkelten In_6 -Kette,^[2] konzentrierten, wurde ihre chemischen Reaktivität erst in den letzten Jahren vermehrt untersucht.^[3] $\text{Cp}^*\text{M}^{[4]}$ und RM ($\text{R} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$,^[5] $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) reagieren mit Olefinen und Aziden, kleinen Molekülen wie O_2 , S_8 oder P_4 sowie mit Lewis-sauren Hauptgruppenmetall- und späten Übergangsmetallkomplexen.^[6-8] Die Redoxaktivität der monovalenten Diyle der 13. Gruppe spielt dabei eine entscheidende Rolle bei der Aktivierung kleinerer Moleküle und in Reaktionen mit Hauptgruppenmetallkomplexen. So verlaufen Reaktionen von RGa mit GaX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$),^[9] Me_3PbCl , $\text{Pb}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ unter Insertion,^[10] während Reaktionen mit SnCl_2 zu größeren intermetallischen Clustern wie $[\text{Sn}_7\{\text{Ga}(\text{Cl})(\text{R})\}_2]$ und $[\text{Sn}_{17}\{\text{Ga}(\text{Cl})(\text{R})\}_4]$ führten.^[11] Reaktionen von RGa mit $\text{Bi}(\text{OR})_3$ verlaufen unter Reduktion und Bildung von Dibismuthenen $[\text{RGa}(\text{OR})\text{Bi}]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, SO_2CF_3),^[12] während basenstabilisiertes GeCl_2 mit RGa und RGa/KC_8 zu $\text{Ge}_2(\text{GaR})_2$ und $\text{Ge}_4(\text{GaR})_2$ reagiert.^[13] Diese Reaktionen illustrieren das vielversprechende Potential von RGa als selektives Reduktionsmittel für die Synthese von intermetallischen Verbindungen, auch wenn die genauen Reaktionsmechanismen und die Bedingungen, unter welchen eine einfache Insertion oder eine komplexere Reduktionsreaktion stattfindet, noch nicht endgültig verstanden sind. Im Zuge unseres generellen Interesses an der Reaktivität der Gruppe-13 Diyle RM ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) untersuchten wir Reaktionen von RM mit Et_3Bi ,^[14a] Et_4E_2 ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$),^[14b] $i\text{-Pr}_2\text{Te}$ und Ph_2Te_2 ,^[15] welche jeweils unter Insertion in die Bi-C, E-E, Te-C und Te-Te Bindung verliefen.

Wir berichten hier über Reaktionen von RGa mit EX_3 ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{X} = \text{Et}, \text{NMe}_2$) und den Festkörperstrukturen von $\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\text{GaSb}=\text{SbGa}(\text{NMe}_2)\text{R}$ **1**, einem Ga-stabilisierten Distiben mit einer Sb=Sb Doppelbindung, und des ersten Sb-Analogons eines Bicyclo[1,1,0]butans, $[\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\text{Ga}]_2\text{Sb}_4$ **3**, mit einer Sb_4 -Schmetterlingsstruktur.

Im Gegensatz zu den Reaktionen von RGa mit BiEt_3 und Bi_2Et_2 , die bei 80 °C bzw. Raumtemperatur unter Insertion zur Bildung von $\text{R}(\text{Et})\text{GaBiEt}_2$ und $\text{RGa}(\text{EEt}_2)_2$ führten,^[14] wurden bei Umsetzungen von RGa mit Et_3Sb in unterschiedlichen molaren Verhältnissen (1:1, 2:1) bei verschiedenen Temperaturen (25 °C - 110 °C) keine Reaktion beobachtet. SbEt_3 ist aufgrund der stärkeren Sb-C Bindung weniger reaktiv als Et_3Bi und das Reduktionspotential von RGa zu gering. Im Gegensatz dazu verlief die Reaktion von $\text{Sb}(n\text{-Bu})_3$ mit dem stärkeren Reduktionsmittel Cp^*_2Sm unter Bildung von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}](\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^1\text{-Sb}_3)$ mit einem Sb_3^{3-} Anion.^[16] Daher untersuchten wir die Reaktion von RGa mit $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$, welches über eine schwächere Sb-N Bindung verfügt. Die Reaktion in einem molaren Verhältnis von 2:1 verläuft bei 75 °C in guten Ausbeuten unter Bildung von $\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\text{GaSb}=\text{SbGa}(\text{NMe}_2)\text{R}$ **1** und $\text{RGa}(\text{NMe}_2)_2$ **2** (Schema 1). Die Insertion in die Sb-N Bindung wurde auch bei Raumtemperatur beobachtet, allerdings wird für Bildung von **1** und **2** in guten Ausbeuten eine sehr lange Reaktionszeit von ca. einem Monat benötigt.

Schema 1. Synthese von **1** und **2**.

1 zersetzt sich schnell an Luft, während es sowohl als isolierter Feststoff als auch in Lösung unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur für lange Zeit stabil ist. **1** löst sich bei Raumtemperatur schlecht, bei erhöhten Temperaturen dagegen gut in Benzol und Toluol. Das ^1H NMR Spektrum von **1** zeigt zwei Singulets (3.09, 2.67 ppm) für die NMe_2 Gruppe und zwei Septetts (3.62, 2.90 ppm) sowie vier Dubletts (1.35, 1.29, 1.02, 1.00 ppm) für die magnetisch nicht-äquivalenten $i\text{-Pr}$ Gruppen des β -Diketiminatliganden. Das $\gamma\text{-CH}$ und die beiden Methylgruppen des $\text{C}_3\text{N}_2\text{M}$ Rings liegen in einer nicht-kristallographischen Symmetrieebene und ergeben jeweils Singulets (4.75, 1.61 ppm).

Die Reaktion von RGa mit $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ unterscheidet sich erheblich von den Reaktionen mit $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ und BiEt_3 .

[a] MSc. L. Tüscher, Dr. C. Ganesamoorthy, D. Bläser, Dr. C. Wölper, Prof. Dr. S. Schulz
Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstr. 5-7, S07 S03 C30, D-45117 Essen
Fax: (+) 201-183 3830
E-mail: stephan.schulz@uni-due.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind über dem Link am Ende dieses Dokuments abrufbar.

Während die Reaktion mit BiEt_3 bei 80°C zum Insertionsprodukt $\text{R}(\text{Et})\text{GaBiEt}_2$ führte, reagiert RGa mit $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ bereits bei Raumtemperatur unter Bildung von elementarem Bismut und **2**. Bei tiefen Temperaturen (-80°C) ist der Reaktionsfortschritt durch einen allmählichen Farbwechsel der Reaktionslösung von orange nach dunkelrot erkennbar. Der Reaktionsverlauf wurde mittels *in situ* ^1H NMR Spektroskopie verfolgt. Unmittelbar nach Beginn der Reaktion werden bei -80°C Signale detektiert, die keiner bekannten Spezies zugeordnet werden können. Mit zunehmender Reaktionstemperatur nimmt deren Intensität ab und ab -30°C werden ausschließlich die bekannten Signale von **2** und $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ beobachtet (Abbildung S9). Wir vermuten, dass der Reaktionsmechanismus identisch ist mit dem für die Reaktion mit BiEt_3 , auch wenn ein entsprechendes Reaktionsintermediat $\text{R}(\text{NMe}_2)\text{GaBi}(\text{NMe}_2)_2$ nicht isoliert werden konnte, da es weniger stabil gegenüber Disproportionierung in $\text{RGa}(\text{NMe}_2)_2$, **2**, $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und elementarem Bismut (Abbildung S10) als das entsprechende $\text{R}(\text{Et})\text{GaBiEt}_2$ ist. Die Bildung von **2** wurde unabhängig voneinander in beiden Reaktionen von RGa mit $\text{E}(\text{NMe}_2)_3$ [$\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$] beobachtet und **2** wurde vollständig durch ^1H , ^{13}C NMR, IR Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Einkristalle von **1** und **2** wurden aus gesättigten Toluollösungen nach Lagerung für 24 h bei Raumtemperatur (**1**) bzw. -30°C (**2**) erhalten.^[16] **1** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ und **2** in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$.^[17]

Abbildung 1. Kristallstruktur von $[\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\text{GaSb}=\text{SbGa}(\text{NMe}_2)\text{R}]$ **1**. H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit. Der unbeschriftete Teil ist inversionsgeneriert. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in Å und $^\circ$: Sb1-Sb1a 2.6477(4), Ga1-Sb1 2.6200(4), Ga1-N1 1.9894(13), Ga1-N2 1.9826(13), Ga1-N3 1.8558(13), Ga1-Sb1-Sb1a $94.71(1)^\circ$, N1-Ga1-N2 $93.16(5)^\circ$, N1-Ga1-N3 $107.79(6)^\circ$, N2-Ga1-N3 $106.27(6)^\circ$, N1-Ga1-Sb1 $112.66(4)^\circ$, N2-Ga1-Sb1 $117.88(4)^\circ$, N3-Ga1-Sb1 $116.37(4)^\circ$.

1 enthält eine Distibeneinheit (Sb_2), die von zwei $\text{R}(\text{NMe}_2)\text{Ga}$ Fragmenten substituiert ist und mit einer nahezu planaren Ga-Sb-Sb-Ga Einheit in einer *trans*-bent Orientierung vorliegt (Abbildung 1). Die Ga Atome nehmen eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre ein. Die Sb-Sb Bindung (2.6477(4) Å) ist

kürzer als typische Sb-Sb Einfachbindungen in Distibanen des Typs $\text{L}_2\text{Sb-SbL}_2$,^[18] jedoch vergleichbar mit entsprechenden S-Sb-Bindungen in Distibenen ArSb=SbAr ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-[CH(SiMe}_3)_2]_3\text{C}_6\text{H}_2$, 2.642(1) Å;^[19a] $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$, 2.668(2) Å;^[19b] $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$, 2.6558(5) Å;^[19b] 1,2-bis(ferrocenyl), 2.6700(7) Å;^[19c] 2,6-[$\text{CH(SiMe}_3)_2$] $_2$ -4-[$\text{C(SiMe}_3)_3$]- C_6H_2 , 2.7037(6) Å;^[19d]). Der Sb-Sb-Ga Bindungswinkel ($94.71(1)^\circ$) stimmt gut mit dem berechneten Sb-Sb-H Winkel in HSb=SbH (93.0°)^[20] sowie den experimentell ermittelten Werten in Distibenen ArSb=SbAr überein.^[19] Das Ga Atom innerhalb des $\text{C}_3\text{N}_2\text{Ga}$ Ringes liegt leicht außerhalb der Ringebene (Abweichung aus der Ebene 0.6468(17) Å) und die Ga-Sb Bindungslänge (2.6200(4) Å) ist vergleichbar mit der Summe der Kovalenzradien ($\text{Ga} = 1.24$ Å; $\text{Sb} = 1.40$ Å)^[21] sowie experimentell ermittelten Bindungslängen in Verbindungen mit Ga-Sb σ -Bindung wie $[\text{Me}_2\text{GaSbR'}]_3$ ($\text{R}' = \text{SiMe}_3$, 2.6773(5)-2.7144(5) Å;^[22a] Me, 2.666(1)-2.682(1) Å;^[22b] *i*-Pr, 2.669(1)-2.694(1) Å;^[22b]) und $[(\text{dmap})\text{Et}_2\text{GaSb(SiMe}_3)_2]$ (2.648(1) Å; dmap = 4-Dimethylaminopyridin).^[23] Die Struktur von **2** (Abbildung S12) ist identisch mit der von $\text{RGa}(\text{NH}_2)_2$.^[24] Das Ga Atom ist wiederum verzerrt-tetraedrisch koordiniert und die Ga(1)-N(1)/(N2) Bindungslängen (1.9719(10), 1.9731(10) sind länger als die Ga-NMe₂ Bindungen (Ga(1)-N(3), 1.8531(11) Å; Ga(1)-N(4), 1.8668(11) Å).

Schema 2. Synthese von **3**.

Eine Lösung von **1** in Toluol- d_8 wurde 24 Stunden lang auf 120°C erhitzt, um Informationen zu ihrer thermischen Stabilität zu erhalten, und der Reaktionsfortschritt wurde mittels *in situ* NMR Spektroskopie verfolgt. Das ^1H -NMR Spektrum zeigt eine stetige Abnahme der Signalintensitäten für **1** und stetig anwachsende Signale für die Bildung von RGa , **2** und $[\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\text{Ga}]_2\text{Sb}_4$ **3** in einem molaren Verhältnis von 1:1:2 (Abbildung S11), möglicherweise unter intermediärer Bildung eines Digallans $\text{R}(\text{NMe}_2)\text{Ga-Ga}(\text{NMe}_2)\text{R}$, welches in RGa und **2** disproportioniert (Schema 2).^[25] Analog zu **1** zeigt das ^1H NMR Spektrum von **3** zwei Singulets (2.80, 2.70 ppm) für die NMe₂ Gruppe, zwei Septetts (3.35, 3.15 ppm) und vier Dubletts (1.44, 1.33, 1.23, 1.05 ppm) für die magnetisch nicht-äquivalenten *i*-Pr Gruppen, sowie zwei Singulets (4.64, 1.50 ppm) für das γ -CH und die beiden Methylgruppen des β -Diketiminatlignanden. Die Bildung unlöslicher (metallischer) Nebenprodukte wurde auch unter diesen harschen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Orangefarbene Kristalle von $[\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\text{Ga}]_2\text{Sb}_4$ **3** wurden nach 12-stündiger Lagerung der Reaktionslösung bei 0°C erhalten.^[17]

Abbildung 2. Kristallstruktur von $[R(Me_2N)Ga]_2Sb_4$. **3.** H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Schwingungsellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit. Der unbeschriftete Teil ist spiegelsymmetrisch generiert #1: x, -y+1/2, z. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in Å und °: Sb(1)-Ga(1) 2.5975(5), Sb(1)-Sb(3) 2.8139(4), Sb(1)-Sb(2) 2.8298(4), Sb(2)-Sb(3) 2.7920(5), Ga(1)-N(1) 1.985(3), Ga(1)-N(2) 1.989(3), Ga(1)-N(3) 1.851(3), Ga(1)-Sb(1)-Sb(3) 105.770(14), Ga(1)-Sb(1)-Sb(2) 101.704(14), Sb(3)-Sb(1)-Sb(2) 59.300(13), Sb(3)-Sb(2)-Sb(1) 60.065(11), Sb(3)-Sb(2)-Sb(1)a 60.065(11), Sb(3)-Sb(2)-Sb(1)a 60.065(11), Sb(1)-Sb(2)-Sb(1)a 75.084(14), Sb(2)-Sb(3)-Sb(1) 60.635(11), Sb(2)-Sb(3)-Sb(1)a 60.636(11), Sb(1)-Sb(3)-Sb(1)a 75.585(14), N(3)-Ga(1)-N(1) 109.95(15), N(3)-Ga(1)-N(2) 105.60(14), N(1)-Ga(1)-N(2) 93.05(13), N(3)-Ga(1)-Sb(1) 124.64(11), N(1)-Ga(1)-Sb(1) 104.49(10), N(2)-Ga(1)-Sb(1) 114.49(9).

3 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$.^[17] Das zentrale Strukturelement ist eine schmetterlingsförmige Sb_4 -Einheit, welche von zwei $Ga(NMe_2)R$ Liganden substituiert ist (Abbildung 2). Die Sb-Sb Bindungslängen in **3** (2.7920(5) - 2.8298(4) Å) sind im Vergleich zu der in **1** deutlich verlängert, stimmen jedoch mit typischen Werten für Sb-Sb Einfachbindungen in Distibanen R_4Sb_2 ^[18] und Cyclostibanen $(RSb)_x$ gut überein.^[26] Vergleichbare strukturelle Daten des unsubstituierten Sb_4 -Clusters sind aufgrund seiner thermodynamischen Instabilität hinsichtlich der Bildung von amorphem Antimon nicht verfügbar, auch wenn es die stabilste Spezies in der Gasphase bei Temperaturen bis zu 1050 K ist.^[27] Kürzlich wurden jedoch Sb_4 Cluster durch Gasphasenabscheidung in dünnen Sb-Filmen erzeugt und mittels STM untersucht.^[28] Die Sb-Sb Bindungslänge (2.87 Å) im Sb_4 Tetraeder wurde durch „high level“ CI Rechnungen bestimmt und ist im Vergleich zu den Sb-Sb Bindungslängen in **3** etwas verlängert.^[29] Die Ga-Sb Bindungslänge in **3** (2.5975(5) Å) ist etwas kürzer als die in **1** (2.6200(4) Å), während die Strukturparameter des Liganden R nahezu identisch mit denen in **1** und **2** sind.

Neutrale Bicyclo[1,1,0]butananaloga der 15. Gruppe (P_4 , As_4) sind seit den erstmaligen Synthese von $[(Me_3Si)_2N]_2P_4^{[30]}$ und $Mes_2P_4^{[31]}$ welches zusammen mit dem Diphosphen Mes_2P_2 durch Reaktion von $MesLi$ mit P_4 zugänglich ist, bekannt. P_4 - und As_4 -Bicyclo[1,1,0]butananaloga werden in der Regel durch Reaktionen von elementarem P_4 und As_4 mit Hauptgruppenmetall- und Übergangsmetallkomplexen synthetisiert.^[32] Zudem

wurde in jüngster Zeit vermehrt über Komplexverbindungen mit stabilen P_4 und As_4 Liganden berichtet.^[33] Im Gegenzug dazu waren analoge Sb_4 Komplexe bislang unbekannt, während neutrale Cyclotetrastibine R_4Sb_4 und Verbindungen mit einem planaren $[Sb_4]^{2-}$ Dianion strukturell charakterisiert wurden.^[34,35] Weigand et al. berichteten kürzlich über die Thermolyse von $[(Me_3P)_4Sb_4]^{4+}$ und spekulierten über die Bildung eines $[(Me_3P)_2Sb_2]^{2+}$ Reaktionsintermediates.^[36] Ähnliche dikationische Verbindungen der leichteren Homologen P und As wie $[(Ph_3E)_2P_4]^{2+}$ (E = P, As) sowie das bicyclische Phosphinophosphoniumion Monokation $[Mes^*_2P_4Cl]^+$ und die Lewis-Säure stabilisierte Version des RP_4 Anions wurden ebenfalls vor kurzem strukturell charakterisiert.^[37-39] $[(Me_3P)_4Sb_4]^{4+}$ wurde durch Thermolyse von $[Sb(PMe_3)_3]^{3+}$ erhalten, wobei unter reduktiver Eliminierung von $[Me_3PPMe_3]^{2+}$ zunächst $[Sb(PMe_3)]^+$ gebildet wird, welches stufenweise zu $[(Me_3P)_2Sb_2]^{2+}$ und nachfolgend $[(Me_3P)_4Sb_4]^{4+}$ dimerisiert.^[40] Nach unserer Kenntnis wurde mit $Mes^*_2P_2Sb_2$ lediglich ein einziges Sb-haltiges Bicyclo[1,1,0]butanderivat strukturell charakterisiert.^[41] $Mes^*_2P_2Sb_2$ wurde bei der Reaktion von Cp^*SbCl_2 mit $Mes^*P(SiMe_3)Li$ erhalten, wobei es vermutlich zur intermediären Bildung des Stibaphosphens $Cp^*Sb=PMe^*$ kommt, welches unter Cp^*-Sb Bindungsbruch zu einem Sb-zentrierten Radikal reagiert, das anschließend unter Sb-Sb Bindungsbildung dimerisiert. Die Sb-Sb Bindungslänge in $Mes^*_2P_2Sb_2$ (2.723(1) Å), welches im Gegensatz zu **3** eine exo/endo Form annehmen kann, ist kürzer als die in **3** (2.7920(5) Å), während der Faltungswinkel in $Mes^*_2P_2Sb_2$ (103.2°) signifikant aufgeweitet ist (89.359(10)° **3**). Die Synthese von **3** ist besonders interessant vor dem Hintergrund der vergeblichen Versuche zur Synthese eines NHC stabilisierten Sb_4 Komplexes durch Reduktion von $NHC-SbCl$.^[42]

Die erfolgreiche Synthese des ersten Sb-Analogons eines Bicyclo[1,1,0]butans $[\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\text{Ga}]_2\text{Sb}_4$ **3** durch kontrollierte Thermolyse des Distibens $\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\text{GaSb}=\text{SbGa}(\text{NMe}_2)\text{R}$ **1**, welches durch Insertionsreaktion von RGa in die vergleichsweise schwache Sb-N-Bindung von $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ erhalten wurde, belegen eindrucksvoll das hohe synthetische Potential der Insertions-Reduktions Methode mit monovalenten RGa im Vergleich zu der etablierten Koordinations-Reduktions Methode unter Verwendung von NHCs. Die generelle Eignung dieser Methode für die Bildung alternativer Hauptgruppenmetallcluster sowie weiterführende Studien der chemischen Reaktivität für **1** und **3** sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Experimentelles:

¹H, ¹³C NMR und IR Spektren von **1** - **3** sowie die kristallographischen Daten für **1** - **3** befinden sich im elektronischem Anhang. Hochauflösende Massenspektren von **1** - **3** konnte aufgrund fehlender Geräte nicht durchgeführt werden.

Synthese von $R(\text{Me}_2\text{N})\text{GaSb}=\text{SbGa}(\text{NMe}_2)R$ (1) und $\text{RGa}(\text{NMe}_2)_2$ (2). Eine Lösung von RGa (51 mg, 0.104 mmol) und $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ (13.2 mg, 10 μL , 0.052 mmol) in 0.5 mL Toluol wurde für 24 h auf 75 °C erhitzt. Lagerung der Reaktionslösung für 24 h bei Raumtemperatur lieferte analytisch reine, tiefrote Kristalle von **1**, die durch Filtration isoliert

wurden. Nach Entfernung des Lösungsmittels aus der Mutterlauge verblieb ein roter Feststoff, der mit warmen Hexan (50° C) gewaschen wurde, um Reste von **2** zu entfernen. Bei dem verbliebenen unlöslichen roten Rückstand handelte es sich um analytisch reines **1**. Einengen der Hexanlösung und nachfolgende Lagerung bei -30 °C für 24 h ergab weitere farblose Kristalle von **2**.

1: Schmelzpunkt: 240 °C (Zerfall). Ausbeute: 22 mg (64 %). Anal. Berechnet für $C_{62}H_{94}N_6Ga_2Sb_2$: C, 57.00; H, 7.25; N, 6.43. Gefunden: C, 56.63; H, 7.32; N, 6.35 %. IR (Feststoff): ν 2958, 2864, 2752, 1522, 1436, 1392, 1314, 1254, 1179, 1098, 1017, 969, 936, 857, 792, 756, 637, 542, 438 cm^{-1} . 1H NMR (Toluol- d_8 , 300 MHz, 25 °C): δ 7.07–6.86 (m, 6 H, $C_6H_3(Pr)_2$), 4.75 (s, 1 H, γ -CH), 3.62 (sept, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2 H, $CH(CH_3)_2$), 3.09 (s, 3 H, NMe_2), 2.90 (sept, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2 H, $CH(CH_3)_2$), 2.67 (s, 3 H, NMe_2), 1.61 (s, 6 H, $ArNCCH_3$), 1.35 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.29 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.02 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.00 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$). Aufgrund der geringen Löslichkeit von **1** in Toluol- d_8 konnten keine ^{13}C NMR Daten erhalten werden.

2: Schmelzpunkt: 196 - 200 °C. Ausbeute: 20 mg (67 %). Anal. Berechnet für $C_{33}H_{53}N_4Ga$: C, 68.87; H, 9.28; N, 9.73. Gefunden: C, 68.35; H, 9.22; N, 9.79 %. IR (Feststoff): ν 2962, 2866, 2800, 2753, 1525, 1462, 1437, 1383, 1318, 1295, 1190, 1108, 978, 953, 864, 797, 760, 638, 558, 444 cm^{-1} . 1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 25 °C): δ 7.16 (s, 6 H, $C_6H_3(Pr)_2$), 4.71 (s, 1 H, γ -CH), 3.52 (sept, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2 H, $CH(CH_3)_2$), 3.47 (sept, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2 H, $CH(CH_3)_2$), 2.92 (s, 3 H, NMe_2), 2.79 (s, 3 H, NMe_2), 2.22 (s, 6 H, NMe_2), 1.55 (s, 6 H, $ArNCCH_3$), 1.42 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.41 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.30 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.15 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 75.5 MHz, 25 °C): δ 169.3 ($ArNCCH_3$), 144.8 ($Ar-C$), 144.1 ($Ar-C$), 142.8 ($Ar-C$), 127.2 ($Ar-C$), 124.7 ($Ar-C$), 124.2 ($Ar-C$), 96.2 (γ -CH), 43.9 ($N(CH_3)_2$), 43.6 ($N(CH_3)_2$), 43.2 ($N(CH_3)_2$), 28.9 ($CH(CH_3)_2$), 28.1 ($CH(CH_3)_2$), 25.5 ($CH(CH_3)_2$), 24.9 ($CH(CH_3)_2$), 24.8 ($CH(CH_3)_2$), 24.4 ($CH(CH_3)_2$), 23.5 ($ArNCCH_3$).

Synthese von $R(Me_2N)Ga_2Sb_4$ (3**).** Eine Lösung von **1** (25 mg, 0.0191 mmol) in 0.5 mL Toluol- d_8 wurde für 24 Stunden auf 120 °C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 0.5 mL Hexan gelöst. **3** wurde in Form von orangen Kristallen nach Lagerung für 24 h bei Raumtemperatur erhalten.

Schmelzpunkt: 200 - 208 °C (Zerfall). Ausbeute 12.4 mg (84 %). Anal. Berechnet für $C_{62}H_{94}N_6Ga_2Sb_4$: C, 48.05; H, 6.11; N, 5.42. Gefunden: C, 47.85; H, 6.17; N, 5.63 %. IR (Feststoff): ν 2961, 2925, 2865, 2751, 1547, 1520, 1460, 1436, 1394, 1316, 1259, 1167, 1089, 1014, 965, 937, 856, 791, 758, 706, 544 cm^{-1} . 1H NMR (Toluol- d_8 , 300 MHz, 25 °C): δ 7.26–7.12 (m, 6 H, $C_6H_3(Pr)_2$), 4.64 (s, 1 H, γ -CH), 3.35 (sept, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2 H, $CH(CH_3)_2$), 3.15 (sept, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2 H, $CH(CH_3)_2$), 2.80 (s, 3 H, NMe_2), 2.70 (s, 3 H, NMe_2), 1.50 (s, 6 H, $ArNCCH_3$), 1.44 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.34 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.23 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.06 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$). ^{13}C NMR (Toluol- d_8 , 75.5 MHz, 25 °C): δ 168.1 ($ArNCCH_3$), 145.3 ($Ar-C$), 143.3 ($Ar-C$), 143.1 ($Ar-C$), 127.5 ($Ar-C$), 125.8 ($Ar-C$), 124.7 ($Ar-C$), 97.0 (γ -CH), 46.9 ($N(CH_3)_2$), 44.7 ($N(CH_3)_2$), 44.6 ($N(CH_3)_2$), 29.5 ($CH(CH_3)_2$), 28.0 ($CH(CH_3)_2$), 26.2 ($CH(CH_3)_2$), 25.6 ($CH(CH_3)_2$), 25.2 ($CH(CH_3)_2$), 24.8 ($CH(CH_3)_2$), 23.9 ($ArNCCH_3$).

Danksagung

S. Schulz bedankt sich für die finanzielle Unterstützung der Universität Duisburg-Essen.

Stichwörter: Hauptgruppenelemente • Metall-Metall Wechselwirkungen • Mehrfachbindungen • Elemente der 13. Gruppe

- [1] a) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206–207, 285–319; b) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3532–3554; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3682–3703; c) H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131–3136; d) H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2008**, 4344–4362.
- [2] a) A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, 387, 379–381; b) A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 711–715; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 733–737; c) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Science* **2006**, 311, 1904–1907.
- [3] a) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 129–149; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141–161; b) M. N. S. Rao, H. W. Roesky, G. Anantharaman, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 4–14; c) H. W. Roesky, S. S. Kumar, *Chem. Commun.* **2005**, 4027–4038; d) P. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2009**, 1887–1893; e) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 354–396; f) Y.-C. Tsai, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 722–758.
- [4] **M = Al:** a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 564–565; *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594–595; b) S. Schulz, H. W. Roesky, H.-J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1729–1731; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1828–1830; c) C. Ganesamoorthy, S. Loerke, C. Gemel, P. Jerabek, M. Winter, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2858–2860. **M = Ga:** d) P. Jutzi, L. O. Schebaum, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 654, 176–179. **M = In:** e) O. T. Beachley Jr., M. R. Churchill, J. C. Fetting, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4666–4668.
- [5] **M = Al:** a) C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4274–4276; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4444–4446. **M = Ga:** b) N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991–1992. **M = In:** c) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2004**, 1818–1819.
- [6] a) C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4531–4533; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4705–4707; b) N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2172–2174; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2230–2232; c) N. J. Hardman, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2474–2475; d) Y. Peng, H. Fan, H. Zhu, H. W. Roesky, J. Magull, C. E. Hughes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3443–3445; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3525–3527; e) Y. Peng, H. Fan, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6190–6192; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6316–6318; f) H. Zhu, J. Chai, V. Jancik, H. W. Roesky, W. A. Merrill, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10170–10171; g) 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. Int. Ed.* **2005**, 44, 5090–5093; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5220–5223; h) 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; i) X. Li, X. Cheng, H. Song, C. Cui, *Organometallics* **2007**, 26, 1039–1043; j) G. Prabusankar, A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7976–7980; k) J. Li, X. Li, W. Huang, H. Hu, J. Zhang, C. Cui, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15263–15266.
- [7] a) J. D. Gorden, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 950–951; b) J. D. Gorden, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 75–76; c) N. J. Hardman, P. P. Power, J. D. Gorden, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 1866–1867; d) Z. Yang, X. Ma, R. B. Oswald, H. W. Roesky, H. Zhu, C. Schulzke, K. Starke, M. Baldus, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7072–7074; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7234–7236; e) J. D. Gorden, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Main Group Chem.* **2005**, 4, 33–38; f) S. Schulz, A.

- Kuczkowski, D. Schuchmann, U. Flörke, M. Nieger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5487–5491.
- [8] a) R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850; b) C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176; c) A. Kempter, C. Gemel, T. Cadenbach, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9481–9487; d) S. González-Gallardo, T. Bollermann, R. A. Fischer, R. Murugavel, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3136–3170; e) M. Molon, K. Dilchert, C. Gemel, R. W. Seidel, J. Schaumann, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14275–14283; f) C. Ganesamoorthy, J. Weißing, C. Kroll, R. W. Seidel, C. Gemel, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8077–8081; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7943–7947; g) M. Molon, C. Gemel, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2014**, 3114–3120.
- [9] A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7279–7285.
- [10] G. Prabusankar, C. Gemel, M. Winter, R. W. Seidel, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6041–6047.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, C. Goedecke, H. S. Rzepa, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 468–472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 450–454.
- [14] (a) C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 12382–12384; (b) C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11771–11775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11587–11591.
- [15] C. Ganesamoorthy, G. Bendt, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 5153–5159.
- [16] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *Chem. Commun.* **1992**, 1138–1139.
- [17] Die Kristalle wurden an einer Nylonöse in inertem Öl montiert und die Daten mit einem Bruker AXS D8 Kappa Diffraktometer mit APEX2 Detektor gemessen (monochromatische MoK α Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97; G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467) und anisotrop nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXL-2014; Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112 and shelXle, C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281). Die Absorptionskorrektur wurde semiempirisch auf Basis von Mehrfachmessungen von äquivalenten Reflexen durchgeführt (Bruker AXS APEX2). Wasserstoffatome wurden nach dem „Reitermodell“ bzw. die der Methylgruppen als starre Gruppe verfeinert. **1**: [C₆₂H₉₄Ga₂N₆Sb₂], $M = 653.18$, roter Kristall, (0.250 × 0.150 × 0.050 mm); triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 10.5847(8)$ Å, $b = 12.3245(9)$ Å, $c = 14.0735(16)$ Å; $\alpha = 107.375(5)^\circ$, $\beta = 102.880(5)^\circ$, $\gamma = 109.836(3)^\circ$, $V = 1536.9(2)$ Å³; $Z = 1$; $\mu = 1.778$ mm⁻¹; $\rho_{\text{calc}} = 1.411$ g·cm⁻³; 36923 Reflexe ($\theta_{\text{max}} = 33.387^\circ$), 11311 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0262$); 337 Parameter; größtes max./min in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese 0.989 e·Å⁻³/ -0.504 e·Å⁻³; max./min. Transmission 0.63/0.75; $R_1 = 0.0267$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0659$ (alle Reflexe). **2**: [C₃₃H₅₃GaNa₄], $M = 575.51$, farblos Kristall, (0.420 × 0.370 × 0.330 mm); monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 8.9066(3)$ Å, $b = 21.1155(7)$ Å, $c = 17.7985(6)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.4130(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3241.96(19)$ Å³; $Z = 4$; $\mu = 0.875$ mm⁻¹; $\rho_{\text{calc}} = 1.179$ g·cm⁻³; 79665 Reflexe ($\theta_{\text{max}} = 28.812^\circ$), 8407 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0261$); 357 Parameter; größtes max./min in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese 0.680 e·Å⁻³/ -0.445 e·Å⁻³; max./min. Transmission 0.64/0.75; $R_1 = 0.0278$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0735$ (alle Reflexe). **3**: [C₆₈H₁₀₈Ga₂N₆Sb₄], $M = 1636.04$, helloranger Kristall, (0.135 × 0.102 × 0.068 mm); monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$; $a = 10.6160(5)$ Å, $b = 30.1197(14)$ Å, $c = 11.9994(6)$ Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108.513(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3638.3(3)$ Å³; $Z = 2$; $\mu = 2.234$ mm⁻¹; $\rho_{\text{calc}} = 1.493$ g·cm⁻³; 37799 Reflexe ($\theta_{\text{max}} = 30.543^\circ$), 10874 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0242$); 405 Parameter; größtes max./min in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese 3.766 e·Å⁻³/ -1.422 e·Å⁻³; max./min. Transmission 0.62/0.75; $R_1 = 0.0464$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1093$ (alle Reflexe). Die anisotropen Auslenkungsparameter des Hexanmoleküls legen die Annahme einer Fehlordnung nahe, die aber nicht weiter aufgelöst werden konnte. RIGU und SADI Restraints wurden verwendet um das Modell zu verbessern. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) wurden als "supplementary publication no. CCDC-1054882 (1), CCDC-1054883 (2) and CCDC-1054884 (3)" im Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Die Daten können bei dem "The Cambridge Crystallographic Data Centre: CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB21EZ (Fax: (+44)1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)" bezogen werden.
- [18] 24 Distibine L₂Sb-SbL₂ sind aktuell in der "Cambridge Structural Database" zu finden (Version 5.36, siehe auch: F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380–388.) mit Sb-Sb Bindungslängen im Bereich von 2.827 bis 3.030 Å.
- [19] a) N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 433–434; b) B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357–3367; c) M. Sakagami, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Chem. Asian. J.* **2013**, *8*, 690–693; d) T. Sasamori, Y. Arai, N. Takeda, R. Okazaki, Y. Furukawa, M. Kimura, S. Nagase, N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 661–675.
- [20] S. Nagase, S. Suzuki, T. Kurakake, *Chem. Commun.* **1990**, 1724–1726.
- [21] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [22] a) S. Schulz, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 275–278; b) A. Kuczkowski, S. Fahrenholz, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2004**, *23*, 3615–3621.
- [23] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 161–166.
- [24] V. Jancik, L. W. Pineda, A. C. Stückl, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **2005**, *24*, 1511–1515.
- [25] Die Reaktion wurde mehrfach (5 x) wiederholt. Die für **3** erhaltene Ausbeute lag jeweils zwischen 80 und 84 % (isolierte Ausbeute). In situ NMR-Studien belegten die Bildung von R₂Ga und R₂Ga(NMe₂)₂ als Nebenprodukt sowie sehr geringe Mengen einer bislang unbekannten Verbindung, die vermutlich aus dem Zerfall des prognostizierten Digallan-Reaktionsintermediates resultiert.
- [26] 26 Cyclostibanes (RSb)_x ($x = 3, 4, 5, 6$) wurden in der "Cambridge Structural Database" (Version 5.36, see also: F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380–388) gefunden, deren Sb-Sb Bindungslängen zwischen 2.810 und 2.887 Å liegen.
- [27] J. Mühlbach, P. Pfau, E. Recknagel, K. Sattler, *Surf. Sci.* **1981**, *106*, 18–26.
- [28] T. M. Bernhardt, B. Stegemann, B. Kaiser, K. Rademann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 209–212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 199–202.
- [29] H. Zhang, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3437–3444.
- [30] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 553–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 544–545.
- [31] R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1056–1057.
- [32] a) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; b) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; c) J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13050–13053; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12836–12839; d) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9223–9227; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9077–9081; e) S. Heint, S. Reisinger, C. Schwarzmaier, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7769–7773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7639–7642; f) S. Pelties, D. Herrmann, B. de Bruin, F. Hartl, R. Wolf, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7014–7016.
- [33] a) F. Spitzer, M. Sierka, M. Latronico, P. Mastorilli, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4467–4472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4392–4396; b) S. Heint, E. V. Peresypkina, A. Y. Timoshkin, P. Mastorilli, V. Gallo, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11087–11091; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10887–10891; c) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7751–7755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7600–7603; d) C.

- Schwarzmaier, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 891–894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 858–861.
- [34] a) H. J. Breunig, R. Rösler, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 403–410; b) L. Balázs, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 603–621; c) G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 7815–7880.
- [35] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 770–774.
- [36] S. S. Chitnis, A. P. M. Robertson, N. Burford, J. J. Weigand, R. Fischer, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2559–2574.
- [37] M. Donath, E. Conrad, P. Jerabek, G. Frenking, R. Fröhlich, N. Burford, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3018–3021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2964–2967.
- [38] J. Bresien, K. Faust, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 7030–7034, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6926–6930.
- [39] J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 13050–13053, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 12836–12839.
- [40] 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.
- [41] P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, 9, 1459–1463.
- [42] A. Sidiropoulos, B. Osborne, A. N. Simonov, D. Dange, A. M. Bond, A. Stasch, C. Jones, *Dalton Trans* **2014**, 43, 14858–14864.

Einzug für das Inhaltsverzeichnis

COMMUNICATION

Vergleichende Studien der Reaktionen von RGa mit EX_3 [$\text{E} = \text{Sb, Bi}$; $\text{X} = \text{Et, NMe}_2$] zeigen den subtilen Einfluss des organischen Substituenten auf die Reaktivität der Verbindung der 15. Gruppe und der Stabilität des zunächst gebildeten Insertionsproduktes R(X)GaEX_2 . Die Verwendung von $\text{Sb(NMe}_2)_3$ mit leicht schwächeren Sb-N Bindungen führt zur Bildung eines Distibens **1**, welches thermisch in **3**, dem ersten Sb-Analogon eines Bicyclo[1,1,0]butans überführt werden kann.

*L. Tuscher, C. Ganesamoorthy, D. Bläser,
C. Wölper und S. Schulz**

Seiten No. – Seiten No.

**Synthese und Festkörperstruktur eines
Ga-substituierten Distibens und das erste
Sb-Analogon eines bicyclo[1,1,0]butans**

This text is made available via DuEPublico, the institutional repository of the University of Duisburg-Essen. This version may eventually differ from another version distributed by a commercial publisher.

DOI: 10.1002/ange.201502827

URN: urn:nbn:de:hbz:464-20201125-131126-6

This is the **peer reviewed version** of the following article: *Angew. Chem.* 2015,127, 10803-10807, which has been published in final form at:
<https://doi.org/10.1002/ange.201502827>

All rights reserved.