

Synthese und Festkörperstruktur eines Ga-substituierten Distibens und eines Sb-Analogons von Bicyclo[1.1.0]butan

Lars Tuscher, Chelladurai Ganesamoorthy, Dieter Bläser, Christoph Wölper und Stephan Schulz*

Professor Manfred Scheer zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: RGa ($R = HC[C(Me)N(2,6-iPr_2C_6H_3)]_2$) reagiert mit $Sb(NMe_2)_3$ unter Insertion in die Sb-N-Bindung und der Eliminierung von $RGa(NMe_2)_2$ (**2**), gefolgt von der Bildung eines Ga-substituierten Distibens $R(Me_2N)GaSb=SbGa(NMe_2)R$ (**1**). Die Thermolyse von **1** verläuft unter Eliminierung von RGa und **2** und darauffolgend unter Bildung des Bicyclo[1.1.0]butan-Analogons $[R(Me_2N)Ga]_2Sb_4$ (**3**).

Monovalente Verbindungen der 13. Gruppe, $[RM]_x$ ($M = Al, Ga, In, Tl$), und metalloide Cluster $[R_xM_y]$ ($x < y$) sind Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten in den letzten Jahrzehnten.^[1] Während sich frühe Studien insbesondere auf die Strukturaufklärung dieser faszinierenden Verbindungen, z.B. der großen Al_{77} - und Ga_{84} -Cluster oder einer ungewöhnlichen Verbindung mit einer gewinkelten In_6 -Kette,^[2] konzentrierten, wurde ihre chemischen Reaktivität erst in den letzten Jahren verstärkt untersucht.^[3] $Cp^*M^{[4]}$ und RM ($R = HC[C(Me)N(2,6-iPr_2C_6H_3)]_2$;^[5] $M = Al, Ga, In$) 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 ($X = Cl, Me$),^[9] Me_3PbCl , $Pb(OSO_2CF_3)_2$ und $Hg(SC_6F_5)_2$ unter Insertion,^[10] während Reaktionen mit $SnCl_2$ zu größeren intermetallischen Clustern wie $[Sn_7\{Ga(Cl)(R)\}_2]$ und $[Sn_{17}\{Ga(Cl)(R)\}_4]$ führen.^[11] Reaktionen von RGa mit $Bi(OR'')_3$ verlaufen unter Reduktion und Bildung von Dibismutenen $[RGa(OR'')Bi]_2$ ($R'' = C_6F_5$, SO_2CF_3),^[12] während basenstabilisiertes $GeCl_2$ mit RGa und RGa/KC_8 zu $Ge_2(GaR)_2$ und $Ge_4(GaR)_2$ reagiert.^[13] Diese Reaktionen illustrieren das Potenzial 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 ($M = Al, Ga, In$) untersuchten wir Reaktionen von RM mit Et_3Bi ,^[14a] Et_4E_2 ($E = Sb, Bi$),^[14b] iPr_2Te und Ph_2Te_2 ,^[15] die jeweils unter Insertion in die Bi-C-, E-E-, Te-C- bzw. Te-Te-Bindung verliefen. Wir berichten hier über Reaktionen von RGa mit EX_3 ($E = Sb, Bi$; $X = Et, NMe_2$) und die Festkörperstrukturen von $R(Me_2N)GaSb=SbGa(NMe_2)R$ (**1**), einem Ga-stabilisierten Distiben mit einer Sb-Sb-Doppelbindung, und des ersten Sb-Analogons eines Bicyclo[1.1.0]butans, $[R(Me_2N)Ga]_2Sb_4$ (**3**), mit einer Sb_4 -Schmetterlingsstruktur.

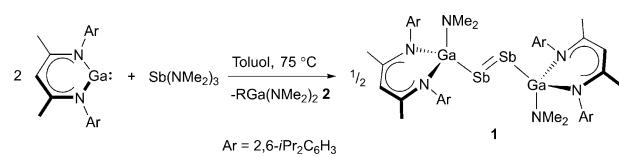
Im Gegensatz zu den Reaktionen von RGa mit $BiEt_3$ und E_2Et_2 , die bei $80^\circ C$ bzw. Raumtemperatur unter Insertion zur Bildung von $R(Et)GaBiEt_2$ und $RGa(EEt_2)_2$ führten,^[14] wurden bei Umsetzungen von RGa mit Et_3Sb in unterschiedlichen molaren Verhältnissen (1:1, 2:1) bei verschiedenen Temperaturen ($25-110^\circ C$) keine Reaktion beobachtet. $SbEt_3$ ist aufgrund der stärkeren Sb-C-Bindung weniger reaktiv als Et_3Bi , und das Reduktionspotential von RGa zu gering. Dagegen verlief die Reaktion von $Sb(nBu)_3$ mit dem stärkeren Reduktionsmittel Cp^*_2Sm unter Bildung von $[Cp^*_2Sm]_3(\mu-\eta^2:\eta^2:\eta^1-Sb_3)$ mit einem Sb_3^{3-} -Anion.^[16] Daher untersuchten wir die Reaktion von RGa mit $Sb(NMe_2)_3$, das über eine schwächere Sb-N-Bindung verfügt. Die Reaktion in einem molaren Verhältnis von 2:1 verläuft bei $75^\circ C$ in guten Ausbeuten unter Bildung von $R(Me_2N)GaSb=SbGa(NMe_2)R$ (**1**) und $RGa(NMe_2)_2$ (**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.

1 zerfällt 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-Spek-

[*] M. Sc. L. Tuscher, Dr. C. Ganesamoorthy, D. Bläser, Dr. C. Wölper, Prof. Dr. S. Schulz

Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstraße 5–7, S07 S03 C30, 45117 Essen (Deutschland)
E-Mail: stephan.schulz@uni-due.de

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Details einschließlich 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, IR-Spektren und kristallographischen Daten für **1–3**) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502827> zu finden.



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

trum von **1** zeigt zwei Singulets (3.09, 2.67 ppm) für die NMe₂-Gruppe und zwei Septetts (3.62, 2.90 ppm) sowie vier Dubletts (1.35, 1.29, 1.02, 1.00 ppm) für die magnetisch nichtäquivalenten iPr-Gruppen des β-Diketiminat-Liganden. Das γ-CH und die beiden Methylgruppen des C₃N₂M-Rings liegen in einer nichtkristallographischen Symmetrieebene und ergeben jeweils Singulets (4.75, 1.61 ppm).

Die Reaktion von RGa mit Bi(NMe₂)₃ unterscheidet sich erheblich von den Reaktionen mit Sb(NMe₂)₃ und BiEt₃. Während die Reaktion mit BiEt₃ bei 80 °C zum Insertionsprodukt R(Et)GaBiEt₂ führte, reagiert RGa mit Bi(NMe₂)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 Bi(NMe₂)₃ beobachtet (Abbildung S9). Wir vermuten, dass der Reaktionsmechanismus identisch ist mit dem für die Reaktion mit BiEt₃, auch wenn ein entsprechendes Reaktionsintermediat R(NMe₂)GaBi(NMe₂)₂ nicht isoliert werden konnte, da es weniger stabil gegen Disproportionierung in RGa(NMe₂)₂ (**2**), Bi(NMe₂)₃ und elementares Bismut ist (Abbildung S10) als das entsprechende R(Et)GaBiEt₂. Die Bildung von **2** wurde unabhängig voneinander in beiden Reaktionen von RGa mit E(NMe₂)₃ (E = Sb, Bi) beobachtet, und **2** wurde durch ¹H-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Einkristalle von **1** und **2** wurden aus gesättigten Toluollösungen nach Lagerung für 24 h bei Raumtemperatur (**1**) bzw. −30 °C (**2**) erhalten. **1** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe *P*ī und **2** in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe *P*2₁/n.^[17]

1 enthält eine Distibeneinheit (Sb₂), die von zwei R-(NMe₂)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 L₂Sb-SbL₂,^[18] jedoch vergleichbar mit entsprechenden Sb-Sb-Bindungslängen in Distibenen ArSb=SbAr (Ar = 2,4,6-[CH(SiMe₃)₂]₃C₆H₂, 2.642(1) Å;^[19a] C₆H₃-2,6-Trip₂, 2.668(2) Å;^[19b] C₆H₃-2,6-Mes₂, 2.6558(5) Å;^[19b] 1,2-Bis(ferrocenyl), 2.6700(7) Å;^[19c] 2,6-[CH(SiMe₃)₂]-4-[C(SiMe₃)₃]-C₆H₂, 2.7037(6) Å;^[19d]). Der Sb-Sb-Ga-Bindungswinkel (94.71(1)°) 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 des C₃N₂Ga-Rings 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 (Ga = 1.24 Å; Sb = 1.40 Å)^[21] sowie experimentell ermittelten Bindungslängen in Verbindungen mit Ga-Sb-σ-Bindung wie [Me₂GaSbR'₂]₃ (R' = SiMe₃, 2.6773(5)–2.7144(5) Å;^[22a] Me,

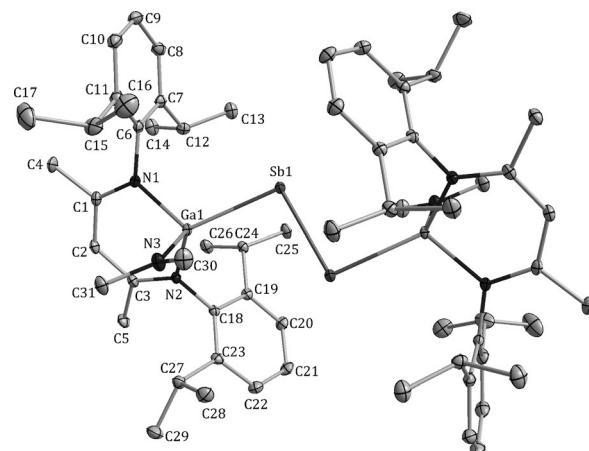
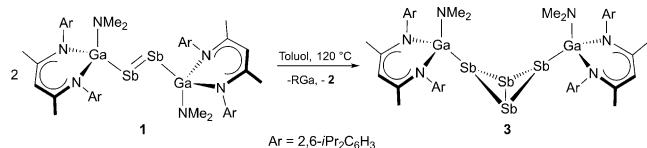


Abbildung 1. Kristallstruktur von [R(Me₂N)GaSb=SbGa(Me₂N)R] (**1**). H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Schwingungsellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit. Der unbeschriftete Teil wurde durch Inversion erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in Å und °: Sb1–Sb1a 2.6477(4), 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), N1–Ga1–N2 93.16(5), N1–Ga1–N3 107.79(6), N2–Ga1–N3 106.27(6), N1–Ga1–Sb1 112.66(4), N2–Ga1–Sb1 117.88(4), N3–Ga1–Sb1 116.37(4).

2.666(1)–2.682(1) Å;^[22b] iPr, 2.669(1)–2.694(1) Å^[22b]) und [(dmap)Et₂GaSb(SiMe₃)₂] (2.648(1) Å; dmap = 4-Dimethylaminopyridin).^[23] Die Struktur von **2** (Abbildung S12) ist identisch mit der von RGa(NH₂)₂.^[24] Das Ga-Atom ist wiederum verzerrt-tetraedrisch koordiniert und die Ga1–N1/N2-Bindungen (1.9719(10), 1.9731(10) Å) sind länger als die Ga–NMe₂-Bindungen (Ga1–N3, 1.8531(11) Å; Ga1–N4, 1.8668(11) Å).

Eine Lösung von **1** in [D₈]Toluol 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 [R(Me₂N)Ga]₂Sb₄ (**3**) in einem molaren Verhältnis von 1:1:2 (Abbildung S11), möglicherweise unter intermediärer Bildung eines Digallans R(NMe₂)Ga–Ga–(NMe₂)R, das in RGa und **2** disproportioniert (Schema 2).^[25]



Schema 2. Synthese von **3**.

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 nichtäquivalenten iPr-Gruppen sowie zwei Singulets (4.64, 1.50 ppm) für das γ-CH und die beiden Methylgruppen des β-Diketiminatliganden. Die Bildung unlöslicher (metallischer) Nebenprodukte wurde auch unter

diesen harschen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Orangefarbene Kristalle von $[R(Me_2N)Ga]_2Sb_4$ (**3**) wurden nach 12-stündiger Lagerung der Reaktionslösung bei 0 °C erhalten.^[17]

3 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$.^[17] Das zentrale Strukturelement ist eine schmetterlingsförmige Sb_4 -Einheit, die von zwei $Ga(NMe_2)R$ -Liganden substituiert ist (Abbildung 2). Die Sb-Sb-Bindungen in **3** (2.7920(5)–2.8298(4) Å) sind im Vergleich zu

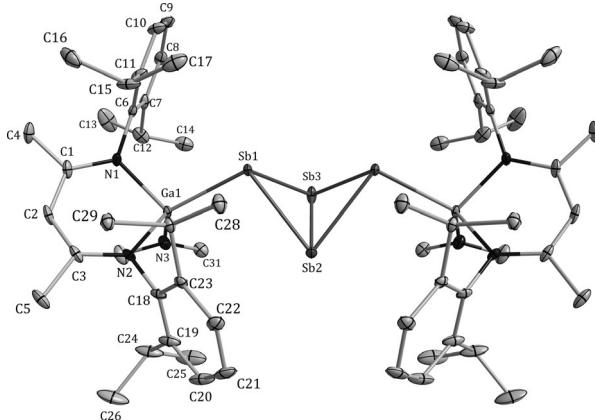


Abbildung 2. Kristallstruktur von $[R(Me_2N)Ga]_2Sb_4$ (**3**). H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Schwingungsellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit. Der unbeschriftete Teil wurde durch Spiegelung erzeugt #1: $x, -y + 1/2, z$. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in Å und °: Sb1-Ga1 2.5975(5), Sb1-Sb3 2.8139(4), Sb1-Sb2 2.8298(4), Sb2-Sb3 2.7920(5), Ga1-N1 1.985(3), Ga1-N2 1.989(3), Ga1-N3 1.851(3); Ga1-Sb1-Sb3 105.770(14), Ga1-Sb1-Sb2 101.704(14), Sb3-Sb1-Sb2 59.300(13), Sb3-Sb2-Sb1 60.065(11), Sb3-Sb2-Sb1a 60.065(11), Sb1-Sb2-Sb1a 75.084(14), Sb2-Sb3-Sb1 60.635(11), Sb2-Sb3-Sb1a 60.636(11), Sb1-Sb3-Sb1a 75.585(14), N3-Ga1-N1 109.95(15), N3-Ga1-N2 105.60(14), N1-Ga1-N2 93.05(13), N3-Ga1-Sb1 124.64(11), N1-Ga1-Sb1 104.49(10), N2-Ga1-Sb1 114.49(9).

denen in **1** deutlich verlängert, stimmen jedoch mit typischen Werten für Sb-Sb-Einfachbindungen in Distibananen R_xSb_2 ^[18] und Cyclostibananen $(RSb)_x$ 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 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 etwas größer als die Sb-Sb-Bindungslängen in **3**.^[29] Die Ga-Sb-Bindungslänge in **3** (2.5975(5) Å) ist etwas kleiner 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]butan-Analoga der 15. Gruppe (P_4 , As_4) sind seit den ersten Synthesen von $[(Me_3Si)_2N]_2P_4$ ^[30] und Mes_2P_4 ,^[31] das 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]butan-Analoga 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] Dagegen 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 $[(Me_3P)_2Sb_4]^{2+}$ -Reaktionsintermediates.^[36] Ähnliche dikanionische Verbindungen der leichteren Homologen P und As wie $[(Ph_3E)_2P_4]^{2+}$ (E = P, As) sowie das bicyclische Phosphinophosphonium-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, das stufenweise zu $[(Me_3P)_2Sb_2]^{2+}$ und nachfolgend zu $[(Me_3P)_4Sb_4]^{4+}$ dimerisiert.^[40] Nach unserer Kenntnis wurde mit $Mes^*_2P_2Sb_2$ lediglich ein einziges Sb-haltiges Bicyclo[1.1.0]butan-Derivat 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 intermedialen Bildung des Stibaphosphens $Cp^*Sb=PMes^*$ kommt, das unter Cp^*-Sb -Bindungsbruch zu einem Sb-zentrierten Radikal reagiert, das anschließend unter Sb-Sb-Bindungsbildung dimerisiert. Die Sb-Sb-Bindung in $Mes^*_2P_2Sb_2$ (2.723(1) Å), das im Unterschied zu **3** eine *exo/endo*-Form annnehmen 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, $[R(Me_2N)Ga]_2Sb_4$ (**3**), durch kontrollierte Thermolyse des Distibens $R(Me_2N)GaSb=SbGa-(NMe_2)R$ (**1**), das durch Insertion von RGa in die vergleichsweise schwache Sb-N-Bindung von $Sb(NMe_2)_3$ erhalten wurde, belegt eindrucksvoll das große Synthesepotenzial 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.

Danksagung

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

Stichwörter: Elemente der 15. Gruppe · Hauptgruppenelemente · Mehrfachbindungen · Metall-Metall-Wechselwirkungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10657–10661
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10803–10807

- [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*, 3682–3704; 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. Engl.* **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. Engl.* **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. Engl.* **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. Fettinger, 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. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; 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. Bollerma, 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. Weßing, C. Kroll, R. W. Seidel, C. Gemel, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7943–7947; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8077–8081; g) M. Molon, C. Gemel, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 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. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7234–7237; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7344–7347.
- [12] G. Prabusankar, C. Gemel, P. Parameswaran, C. Flener, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5526–5529; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5634–5637.
- [13] A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, C. Goedecke, H. S. Rzepa, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 450–454; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 468–472.
- [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. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11587–11591; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11771–11775.
- [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 Nylon-Öse in inertem Öl montiert und die Daten mit an Bruker-AXS-D8-Kappa-Diffraktometer mit APEX2-Detektor gemessen (monochromatische Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97; G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467) und anisotrop nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXL-2014; G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112 and shelXle, C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281). Die Absorptionskorrektur wurde semiempirisch auf Basis von Mehrfachmessungen von äquivalenten Reflexen durchgeführt (Bruker AXS APEX2). Wasserstoffatome wurden nach dem „Reitermodell“, Methylgruppen als starre Gruppen verfeinert. **1**: $[\text{C}_{62}\text{H}_{94}\text{Ga}_2\text{N}_6\text{Sb}_2]$, $M = 653.18$, roter Kristall, $(0.250 \times 0.150 \times 0.050 \text{ mm})$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 10.5847(8)$, $b = 12.3245(9)$, $c = 14.0735(16) \text{ \AA}$; $\alpha = 107.375(5)$, $\beta = 102.880(5)$, $\gamma = 109.836(3)^\circ$, $V = 1536.9(2) \text{ \AA}^3$; $Z = 1$; $\mu = 1.778 \text{ mm}^{-1}$; $\rho_{\text{calc}} = 1.411 \text{ g cm}^{-3}$; 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 \AA^{-3} –0.504 e \AA^{-3} ; max./min. Transmission 0.63/0.75; $R_1 = 0.0267$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0659$ (alle Reflexe). **2**: $[\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{GaN}_4]$, $M = 575.51$, farbloser Kristall, $(0.420 \times 0.370 \times 0.330 \text{ mm})$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 8.9066(3)$, $b = 21.1155(7)$, $c = 17.7985(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.4130(10)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3241.96(19) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\mu = 0.875 \text{ mm}^{-1}$; $\rho_{\text{calc}} = 1.179 \text{ g cm}^{-3}$; 79665 Reflexe ($\theta_{\text{max}} = 28.812^\circ$), 8407 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0262$); 337 Parameter; größtes max./min in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese 0.989 e \AA^{-3} –0.504 e \AA^{-3} ; max./min. Transmission 0.63/0.75; $R_1 = 0.0267$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0659$ (alle Reflexe).

- 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**: [C₆₈H₁₀₈Ga₂N₆Sb₂], M = 1636.04, helloranger Kristall, (0.135 × 0.102 × 0.068 mm); monoklin, Raumgruppe P2₁/m; a = 10.6160(5), b = 30.1197(14), c = 11.9994(6) Å; α = 90, β = 108.513(2), γ = 90°, V = 3638.3(3) Å³; Z = 2; μ = 2.234 mm⁻¹; ρ_{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. CCDC-1054882 (**1**), -1054883 (**2**) und -1054884 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [18] 24 Distibine L₂Sb-SbL₂ sind aktuell in der „Cambridge Structural Database“ zu finden (Version 5.36, siehe auch: F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, 58, 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. Pyykkö, 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×) wiederholt. Die für **3** erhaltenen Ausbeute lag jeweils zwischen 80 und 84% (isoliertes Produkt). In-situ-NMR-Studien belegten die Bildung von RGa und RGa(NMe₂)₂ (**2**) als Nebenprodukt sowie sehr geringe Mengen einer bislang unbekannten Verbindung, die vermutlich aus dem Zerfall des prognostizierten Digallan-Reaktionsintermediates resultiert.
- [26] 26 Cyclostibane (RSb)_x (x = 3, 4, 5, 6) wurden in der „Cambridge Structural Database“ gefunden;^[18] die Sb-Sb-Bindungslängen liegen zwischen 2.810 und 2.887 Å.
- [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. Int. Ed.* **2003**, 42, 199–202; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 209–212.
- [29] H. Zhang, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 3437–3444.
- [30] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 544–545; *Angew. Chem.* **1982**, 94, 553–554.
- [31] R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1056–1057; *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1050.
- [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) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9077–9081; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9223–9227; d) S. Heinl, S. Reisinger, C. Schwarzmaier, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7639–7642; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 7769–7773; e) 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. Int. Ed.* **2015**, 54, 4392–4396; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 4467–4472; b) S. Heinl, E. V. Peresypkina, A. Y. Timoshkin, P. Mastorilli, V. Gallo, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10887–10891; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11087–11091; c) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7600–7603; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7751–7755; d) C. Schwarzmaier, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 858–861; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 891–894.
- [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. Int. Ed.* **2012**, 51, 2964–2967; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3018–3021.
- [38] J. Bresien, K. Faust, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6926–6930; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 7030–7034.
- [39] J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 12836–12839; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 13050–13053.
- [40] S. S. Chitnis, Y.-Y. Carpenter, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4863–4866; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4963–4966.
- [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.

Eingegangen am 27. März 2015,
veränderte Fassung am 6. Mai 2015
Online veröffentlicht am 6. August 2015