



Gruppe-13/15-Verbindungen Hot Paper

NHC-stabilisierte Stammverbindungen der Arsanylalane und -gallane

Michael A. K. Weinhart, Michael Seidl, Alexey Y. Timoshkin und Manfred Scheer*

Professor Wolfgang Kaim zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Es wird über die Synthese und Charakterisierung der neuartigen Verbindungen $IDipp\cdot E'H_2AsH_2$ ($E' = Al, Ga$; $IDipp = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazolin-2-yliden}$) berichtet, die ersten monomeren, nur durch eine Lewis-Base (LB) stabilisierten Stammvertreter eines Arsanylalans bzw. Arsanylgallans. Sie werden mittels Salzmetathesereaktion von $KAsH_2$ mit $IDipp\cdot E'H_2Cl$ ($E' = Al, Ga$) erhalten. Der Weg der H_2 -Eliminierung durch die Reaktion von AsH_3 mit $IDipp\cdot E'H_3$ ($E' = Al, Ga$) wurde als mögliche Syntheseroute identifiziert, die allerdings gegenüber der Salzmetathesereaktion einige Nachteile aufweist. Die entsprechenden organo-substituierten Verbindungen $IDipp\cdot GaH_2AsPh_2$ (**1**) und $IDipp\cdot AlH_2AsPh_2$ (**2**) wurden durch die Reaktion von $KAsPh_2$ mit $IDipp\cdot E'H_2Cl$ ($E' = Al, Ga$) erhalten. Die neuartigen verzweigten Stammverbindungen $IDipp\cdot E'H(EH_2)_2$ ($E' = Al, Ga$; $E = P, As$) wurden mittels Salzmetathesereaktionen ausgehend von $IDipp\cdot E'HCl_2$ ($E' = Al, Ga$) synthetisiert. Ergänzende DFT-Rechnungen liefern Einblicke in die unterschiedlichen Synthesewege und die Stabilität der Produkte.

Einleitung

Die Chemie der Verbindungen der Elemente der Gruppen 13/15 ist ein aktuelles Forschungsgebiet, das viele Bereiche der Chemie beeinflusst. So sind beispielsweise ungesättigte Verbindungen des Typs $H_2E'EH_2$ ($E' = \text{Element der 13. Gruppe, } E = \text{Element der 15. Gruppe}$) gegenüber Alkenen isoelektronisch. Diese sind als Ausgangsstoffe für Halbleiteranwendungen^[1] oder für Komposit-13/15-Materialien von Interesse.^[2] Im Vergleich zu Aminoboranen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 3806–3811
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202013849
Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202013849

$LB\cdot BR_2NR_2\cdot LA$ ($LB = \text{Lewis-Base, } LA = \text{Lewis-Säure}$) wird die Chemie der schwereren Analoga der Verbindungen der Elemente der Gruppen-13/15 selten untersucht. Die wenigen bekannten Verbindungen von Arsanylalanan und -gallanen $LB\cdot [E'R_2AsR_2]_n\cdot LA$ ($E' = Al, Ga$) existieren – in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der organischen Substituenten^[5] (**B**, Abbildung 1) sowie der LA/LB – als Dimere (**A**, $n = 2$),^[3] Trimere ($n = 3$)^[4] oder LB/LA -stabilisierte Monomere. Da diese Verbindungen Ausgangsstoffe für die Synthese von binären GaAs- oder AlAs-Materialien mittels MOCVD-Prozessen (metallorganische chemische Gasphasenabscheidung) sind,^[6] sind insbesondere die Stammverbindungen dieser Ausgangsstoffe von Interesse, um den aktuellen MOCVD-Prozess, der die Reaktion von Trimethylgallium mit dem toxischen Gas AsH_3 bei erhöhten Temperaturen einschließt, zu verbessern. Im Gegensatz zu den Phosphor-Analoga $E'H_2PH_2$ ($E' = Al, Ga$), für die uns unlängst die Synthese der ersten, nur LB -stabilisierten Stammverbindungen $IDipp\cdot E'H_2PH_2$ ($E' = Al, Ga$; $IDipp = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazolin-2-yliden}$) gelungen ist,^[7] weisen die schwereren Arsen-Analoga eine höhere Labilität der Ga-As/Al-As-Bindung auf, weshalb sie bisher auch lediglich mittels theoretischer Methoden untersucht wurden.^[8] Tatsächlich bereiten sowohl die Handhabung als auch die Charakterisierung solcher Verbindungen aufgrund ihrer Toxizität, ihrer Lichtempfindlichkeit, ihrer Neigung zu zerfallen sowie der ungeeigneten NMR-Aktivität des As-Kerns zahlreiche Schwierigkeiten. Darüber hinaus wurden bisher lediglich einige Beispiele stabiler primärer Arsane wie $(2,6\text{-Tipp}_2C_6H_3)AsH_2$ ($Tipp = 2,4,6\text{-}iPr_3C_6H_2$), $TriptAsH_2$ ($Tript = \text{Tribenzobarrelen}$)^[9] oder $NMe_3\cdot BH_2AsH_2$ berichtet,^[10a] die sterisch anspruchsvolle oder spezielle Substituenten enthalten. Daher erhebt sich die Frage, ob Verbindungen, die an Alane oder Gallane gebundenes AsH_2 enthalten, synthetisiert werden können. Ohnehin wäre eine Stabilisierung mittels einer LB und einer LA oder zumindest mittels einer LB allein notwendig, wenn die organische Substituierung am As

[*] M. A. K. Weinhart, M. Seidl, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@ur.de
Homepage: <http://www.uni-regensburg.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-scheer>

Prof. Dr. A. Y. Timoshkin
Institut für Chemie
Staatliche Universität St. Petersburg
Universitetskaya emb. 7/9, 199034 St. Petersburg (Russland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202013849> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

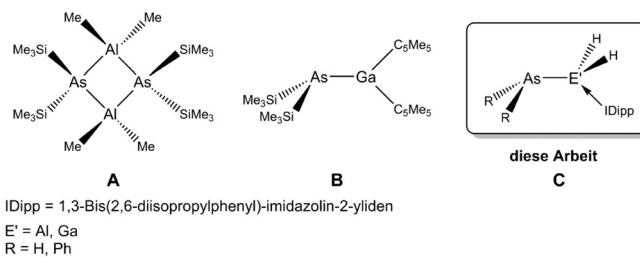


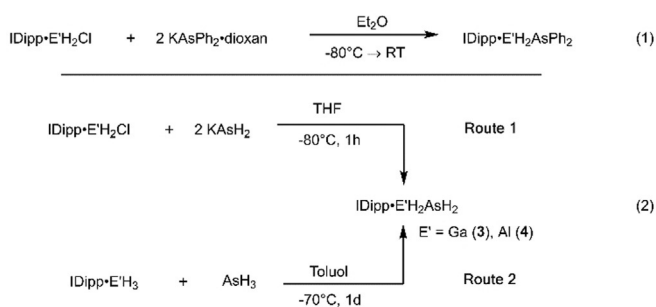
Abbildung 1. Beispiele dimerer (**A**) und monomerer Arsanyltrialane (**B** und **C**).

bzw. an den Al- bzw. Ga-Atomen vermieden werden soll. Selbst vor diesem Hintergrund ist es erstaunlich, dass die Stammverbindungen der Arsanylborane nur als LA/LB^[10b] oder LB-stabilisierte^[10a] Moleküle existieren. Über LA/LB-stabilisierte Arsanylalane bzw. -galane wurde bisher nicht berichtet, lediglich über ihre Phosphanyl-Analoga,^[10c] was die spezifische Labilität der entsprechenden E'-As-Bindungen (E' = Al, Ga) widerspiegelt.

Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung der ersten, nur durch eine LB stabilisierten monomeren Stammverbindung eines Arsanylgallans, IDipp·GaH₂AsH₂ (**3**), und eines Arsanylalans, IDipp·AlH₂AsH₂ (**4**), sowie ihrer organo-substituierten Analoga IDipp·E'H₂AsPh₂ (**1**: E' = Ga, **2**: E' = Al; **C**). Die zunächst gebildeten neuartigen Nebenprodukte IDipp·E'H(EH₂)₂ (E' = Al, Ga; E = As, P; **5–8**) konnten ebenfalls selektiv synthetisiert und charakterisiert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die organo-substituierten Verbindungen IDipp·GaH₂AsPh₂ (**1**) und IDipp·AlH₂AsPh₂ (**2**) können mittels der Reaktion von IDipp·E'H₂Cl (E' = Ga, Al)^[11] mit KAsPh₂-Dioxan in Et₂O bei –80 °C [Gl. (1)] synthetisiert werden. Verbindung **1** wurde bei –30 °C als farblose Kristalle in einer Ausbeute von 63 % und **2** als blassgelbe Blöcke in einer Ausbeute von 52 % isoliert.



Als Festkörper können **1** und **2** bei Raumtemperatur in einer inerten Atmosphäre mehr als zwei Monate aufbewahrt werden, ohne dass sie sich zersetzen. Der Molekülionenpeak von **1** wird im Massenspektrum (LIFDI-MS) bei *m/z* 688.2142 detektiert. Das LIFDI-MS-Spektrum von **2** weist wegen des Zerfalls von **2** während des Ionisierungsprozesses einen Fragmentionenpeak von IDipp⁺ auf. Die ¹H-NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen ein breites Singulett bei δ = 4.28 ppm für die GaH₂-Einheit in **1** bzw. ein breites Singulett bei δ = 3.95 ppm für die AlH₂-Einheit in **2**. Das ²⁷Al-NMR-Spektrum von **2** weist ein breites Singulett bei δ = 126.5 ppm auf, das teilweise vom Signal des NMR-Probenkopfes und des Röhrenmaterials überlagert wird.

Die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmten Strukturen von **1** und **2** werden in Abbildung 2 bzw. Abbildung S35 (vgl. SI) wiedergegeben. Die Al-As-Bindung in **2** hat eine Länge von 2.4929(4) Å und ist damit etwas länger als

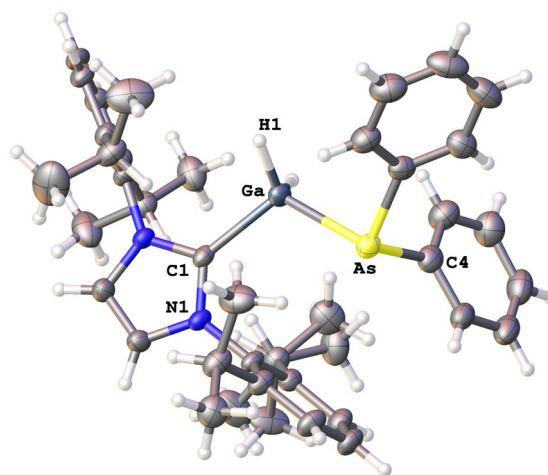


Abbildung 2. Molekülstruktur von **1** im Festkörper; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[19] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga–As 2.4659(5), Ga–C1 2.068(3), C1–Ga–As 109.33(8), H1–Ga–As–C4 134.4(1).

die Al-As-Bindung (2.485(2) Å) in tmp₂AlAsPh₂^[12] (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin). Verbindung **1** weist eine Ga-As-Bindungslänge von 2.4659(5) Å auf, die mit der Summe der Kovalenzradien (2.46 Å) von Ga und As im Einklang ist.^[13] Im Vergleich zu den wenigen anderen bekannten Beispielen monomerer Arsanylgallane ist die Ga-As-Bindung in **1** etwas länger als diejenige in (C₅Me₅)₂GaAs(SiMe₃)₂ (2.433 Å)^[5a] und ist derjenigen in (Me₂As)₃Ga (2.433–2.508 Å)^[14] und (t-Bu)₂GaAs(t-Bu)₂ (2.466 Å) ähnlich.^[5b] Im Gegensatz dazu verfügen dimere Strukturen des Typs [R₂GaAsR'₂]₂ über längere Ga-As-Bindungen von 2.558, 2.550 und 2.524 Å in [*n*-Bu₂GaAs(t-Bu)₂]₂,^[15] [Me₂GaAs(t-Bu)₂]₂^[15] bzw. [Ph₂GaAs(CH₂SiMe₃)₂]₂.^[4] Diese größeren Ga-As-Abstände sind nicht das Ergebnis der Tetrakoordination des Ga-Atoms oder der Ringbildung, da das Trimer [Br₂GaAs(CH₂SiMe₂)₂]₃ kürzere Ga-As-Bindungen von 2.432(2)–2.464(1) Å aufweist. Eine plausible Erklärung sind die sterische Abstoßung und die Ringspannung aufgrund der endocyclischen Bindungswinkel von 83–96° in den Dimeren im Gegensatz zu 103–121° im Trimer [Br₂GaAs(CH₂SiMe₂)₂]₃.

Verbindungen **1** und **2** weisen eine ekliptische Konformation mit einem Torsionswinkel von H1–Ga–As–C4 = 134.4° bzw. H1–Al–As–C4 = 138.1° auf. Die E'-C1-Bindungslängen in **1** (2.068(3) Å, E' = Ga) und **2** (2.0634(12) Å, E' = Al) befinden sich im Bereich üblicher E'-C-Einfachbindungen und ähneln der Ga-C1-Bindungslänge in IDipp·GaH₂PCy₂ (2.090(2) Å,^[7] Cy = Cyclohexyl) bzw. der Al-C1-Bindungslänge (2.056(2) Å) in IDipp·AlH₂PH₂.^[7] Der C1–Ga–As-Winkel von **1** (109.33(8)°) steht im Einklang mit dem C1–Al–As-Winkel in **2** (109.53(3)°).

Zur Synthese der Stammverbindungen IDipp·GaH₂AsH₂ (**3**) und IDipp·AlH₂AsH₂ (**4**) wurden zwei unterschiedliche Routen verwendet [Gl. (2)]. Ähnlich den substituierten Analoga sind die Verbindungen **3** und **4** mittels einer Salzmetathesereaktion zwischen IDipp·E'H₂Cl (E' = Al, Ga) und KAsH₂ bei –80 °C in THF (Route 1) zugänglich. Des Weiteren können **3** und **4** mittels H₂-Eliminierungsreaktionen von

IDipp·E'H₃ (E' = Al, Ga) und AsH₃ (Route 2) synthetisiert werden. Zu diesem Zweck wird ein Überschuss von AsH₃ auf eine Lösung von IDipp·E'H₃ in Toluol bei –70 °C kondensiert und drei Tage lang bei dieser Temperatur gerührt. Leider wurden **3** und **4** hierbei mittels Route 2 gemäß ¹H-NMR-spektroskopischer Überwachung (Abbildung S1 und S2) nur in geringen Mengen gebildet. Die geringe Ausbeute bei diesen H₂-Eliminierungsreaktionen wird offensichtlich durch die dabei notwendige Temperatur von –70 °C verursacht, die die exergonische Reaktion zwischen IDipp·E'H₃ und AsH₃ erheblich verlangsamt, die jedoch während des gesamten Reaktionsverlaufs notwendig war, um AsH₃ kondensiert zu halten (siehe unten, Tabelle 1, Prozess 1). Verbindung **3** kann bei –30 °C in einer kristallinen Ausbeute von 39% über Route 1 isoliert werden. Im Massenspektrum (LIFDI-MS) wurde der Molekülionenpeak von **3** bei *m/z* 535.1239 [M–H]⁺ detektiert. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** in C₆D₆ enthält für die AsH₂-Einheit ein Triplet bei δ = –0.18 ppm (³J_{H,H} = 3.68 Hz) und ein breites Singulett bei δ = 4.31 ppm für die GaH₂-Einheit. Verbindung **3** kokristallisiert mit dem Ausgangsmaterial IDipp·GaH₂Cl (weitere Informationen siehe SI). Die Struktur von **3** im Festkörper ist in Abbildung 3 gezeigt. Mit 2.4503(12) Å befindet sich die Ga-As-Bindungslänge in **3** zwischen den Ga-As-Bindungslängen in **1** (2.4659(5) Å), (C₅Me₅)₂GaAs(SiMe₃)₂ (2.433 Å)^[5a] und (*t*-Bu)₂GaAs(*t*-Bu)₂ (2.466 Å).^[5b] Die Ga-C1-Bindungslänge in **3** (2.0476(17) Å) ist im Vergleich zur Ga-C1-Distanz in **1** (2.068(3) Å) kleiner, was auf die Abstoßung zwischen dem NHC und den Phenylgruppen in **1** hinweist. Da die H-Substituenten am As-Atom mit Beschränkungen versehen werden mussten, kann keine Aussage über die Konformation von **3** gemacht werden. Der C1-Ga-As-Winkel in **3** (107.99(6)°) ist verglichen mit dem substituierten Analogon **1** (109.35(3)°) und dem Phosphorderivat IDipp·GaH₂PH₂ (109.19(5)°) geringfügig kleiner.^[7]

Über Route 1 kann IDipp·AlH₂AsH₂ (**4**) bei –30 °C als farblose Platten in einer Ausbeute von 40% isoliert werden. Das LIFDI-MS-Spektrum von **4** weist lediglich den Fragmentenpeak von IDipp⁺ auf, was durch den Zerfall von **4** während des Ionisierungsprozesses zu erklären ist. Das ¹H-NMR-Spektrum von **4** in C₆D₆ zeigt ein Triplet bei δ = –0.47 ppm (³J_{H,H} = 3.23 Hz) für die AsH₂-Einheit und ein breites Singulett bei δ = 4.1 ppm für die AlH₂-Einheit. Im ¹H-

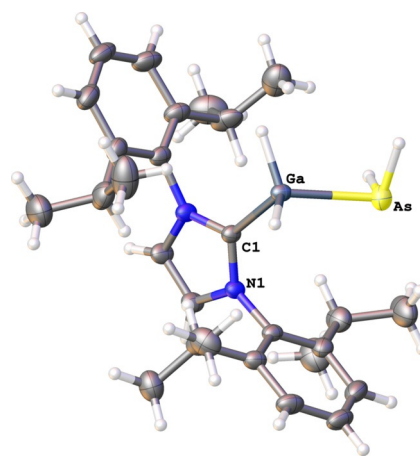


Abbildung 3. Molekülstruktur von **3** im Festkörper; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[19] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga–As 2.4503(12), Ga–C1 2.0476(17), C1–Ga–As 107.99(6).

NMR-Spektrum kann für die AsH₂-Einheiten (²J_{H,H} = 12.59 Hz, ³J_{H,H} = 2.80 Hz) zusätzlich zu **4** das Nebenprodukt IDipp·AlH(AsH₂)₂ (**5**) in Form zweier Dubletts von Dubletts bei δ = –0.15 ppm bzw. δ = –0.04 ppm detektiert werden. Die Signale dieser beiden AsH₂-Einheiten spalten sich aufgrund der Prochiralität dieser Einheiten in zwei getrennte Signale auf. Das ²⁷Al-NMR-Spektrum von **4** weist ein breites Signal bei δ = 133.5 ppm auf, das teilweise vom Signal des NMR-Probenkopfes und des NMR-Röhrenmaterials überlagert wird. Verbindung **4** (Abbildung 4) kristallisiert mit IDipp·AlH(AsH₂)₂ (**5**) in Form von Cokristallen in der monoklinen Raumgruppe *I2/a* (für weitere Informationen siehe SI). Der Al-As-Abstand in **4** liegt im Bereich von 2.399(6)–2.473(4) Å. Die Al-C1-Bindungslänge (2.060(2) Å) ähnelt stark den Bindungslängen in **1** (2.0634(12) Å) und IDipp·AlH₂PH₂ (2.056(2) Å).^[7] Wegen der Fehlordnung der AsH₂-Einheit variiert der C1-Al-As-Winkel zwischen 107.83(17)° und 114.3(2)°.

Die Bildung von IDipp·AlH(AsH₂)₂ (**5**) als Nebenprodukt führte zu der Frage, ob die selektive Synthese von Verbindungen des Typs IDipp·E'H(AsH₂)₂ (E' = Al, Ga) möglich ist. Tatsächlich gelang es uns, **5** und IDipp·GaH(AsH₂)₂ (**6**) mittels der dazugehörigen Salzmetathesereaktion [Gl. (3)] zu

Tabelle 1: Thermodynamische Eigenschaften der untersuchten Reaktionen (Gasphasenverbindungen, wenn nicht anders angegeben).^[a]

Nr.	Prozess	E' = Al			E' = Ga		
		ΔH° ₂₉₈	ΔS° ₂₉₈	ΔG° ₂₉₈	ΔH° ₂₉₈	ΔS° ₂₉₈	ΔG° ₂₉₈
1	IDipp·E'H ₃ + AsH ₃ = H ₂ + IDipp·E'H ₂ AsH ₂	–27.6	–26.3	–19.7	–29.2	–26.3	–21.4
2	IDipp·E'H ₃ + AsHPh ₂ = H ₂ + IDipp·E'H ₂ AsPh ₂	–11.2	–61.8	7.2	–15.7	–60.6	2.3
3	IDipp·E'H ₂ Cl + KAsH ₂ = KCl _(s) + IDipp·E'H ₂ AsH ₂	–227.7	–179.8	–174.1	–261.9	–182.8	–207.4
4	IDipp·E'H ₂ Cl + KAsPh ₂ dioxane = KCl _(s) + Dioxan + IDipp·E'H ₂ AsPh ₂	–97.2	98.6	–126.6	–134.2	96.7	–163.1
5	IDipp·E'H ₂ AsH ₂ = 1/3 (E'H ₂ AsH ₂) ₃ + IDipp	65.4	76.5	42.6	52.9	75.4	30.4
6	IDipp·E'H ₂ AsPh ₂ = 1/3 (E'Ph ₂ AsH ₂) ₃ + IDipp	44.5	70.3	23.6	33.8	75.1	11.4
7	IDipp·E'H ₂ AsH ₂ + AsH ₃ = H ₂ + IDipp·E'H(AsH ₂) ₂	–23.0	–43.3	–10.1	–25.4	–39.0	–13.8
8	IDipp·E'H ₂ AsH ₂ + PH ₃ = H ₂ + IDipp·E'H(PH ₂) ₂	–13.0	–38.5	–1.6	–11.9	–40.6	0.2
9	IDipp·E'HCl ₂ + 2NaPH ₂ = 2NaCl _(s) + IDipp·E'(PH ₂) ₂	–468.6	–354.8	–362.8	–536.0	–343.8	–433.5
10	IDipp·E'HCl ₂ + 2KAsH ₂ = 2KCl _(s) + IDipp·E'(AsH ₂) ₂	–461.8	–367.9	–352.1	–535.9	–352.9	–430.7

[a] Standardenthalpien ΔH°₂₉₈ und Standard-Gibbs-Energien ΔG°₂₉₈ in kJ mol^{–1}, Standardentropien ΔS°₂₉₈ in J mol^{–1} K^{–1}. B3LYP/def2-TZVP-Niveau der Theorie.

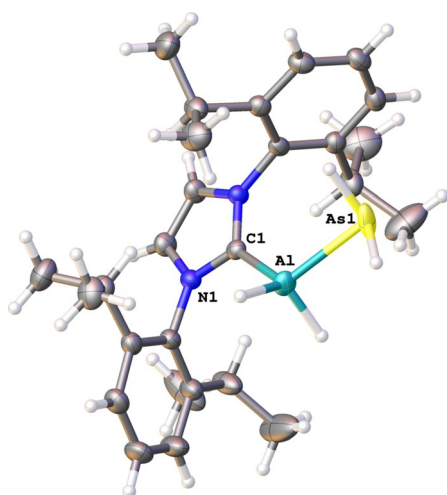
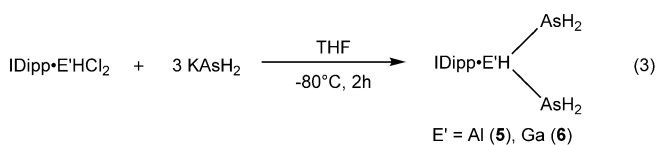


Abbildung 4. Molekülstruktur von **4** im Festkörper; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[19] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al–As1 2.399(6), C1–Al 2.060(2), C1–Al–As1 107.83(17)–114.3(2).

synthetisieren, was auch durch DFT-Rechnungen (siehe Tabelle 1, Prozess 10) gestützt wurde. In der Tat waren solche verzweigten Alkan-ähnlichen Stammverbindungen bis dato unbekannt. Es existierten bisher lediglich durch einen zusätzlichen Donor stabilisierte Verbindungen des Typs (Dipp₂Nacnac)E'(EH₂)₂ (Dipp₂Nacnac = HC[C(Me)N(Ar)]₂, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) für E = N,^[16a] P, As.^[16b]



Verbindungen **5** und **6** kristallisieren als farblose dünne Nadeln bei -30°C in einer Ausbeute von 42% bzw. 36%. Das LIFDI-MS-Spektrum von **5** weist aufgrund des Zerfalls von **5** während des Ionisierungsprozesses einen Fragmentionenpeak von IDipp⁺ auf. Im Massenspektrum von **6** (LIFDI-MS) wird der Molekülionenpeak m/z 611.0607 [$M-H$]⁺ detektiert. Lösungen von **5** neigen stark dazu, sich zu zersetzen. Das ¹H-NMR-Spektrum von **5** in Toluol-*d*₈ bei -80°C zeigt zwei Dubletts von Dubletts bei $\delta = -0.09$ ppm und $\delta = 0.14$ ppm (²*J*_{H,H} = 12.40 Hz, ³*J*_{H,H} = 2.71 Hz) für die beiden AsH₂-Einheiten, ein breites Singulett bei $\delta = 4.82$ ppm für die AlH-Einheit sowie die Bildung von IDippH₂ und freiem IDipp als Zerfallsprodukte. Im ¹H-NMR-Spektrum von **6** in C₆D₆ sind die Signale für die AsH₂-Einheiten und die GaH-Einheit im Vergleich zu **5** bei $\delta = 0.20$ ppm, 0.38 ppm (²*J*_{H,H} = 12.77 Hz, ³*J*_{H,H} = 3.46 Hz) und $\delta = 5.09$ ppm tieffeldverschoben.

Verbindung **5** und **6** kristallisieren aus konzentrierten *n*-Hexan-Lösungen in Form sehr dünner farbloser Platten aus. Wegen der Dünne der Kristalle war die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **6** nur bis zu einem Theta-Bereich von

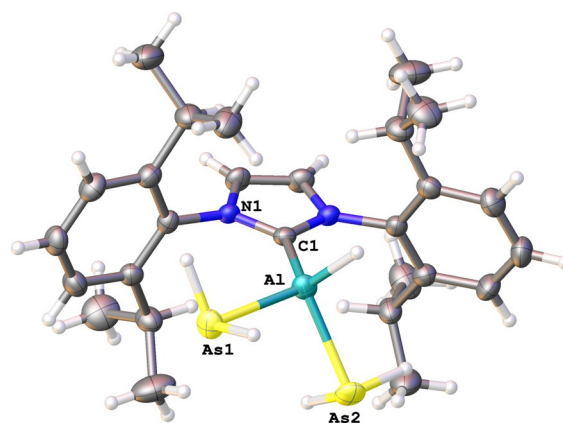


Abbildung 5. Molekülstruktur von **5** im Festkörper; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[19] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al–As1 2.451(4), Al–As2 2.474(3), Al–C1 2.066(3), As1–Al–C1 114.38(10), As2–Al–C1 114.24(9).

47° möglich. Nichtsdestotrotz gelang es, die Struktur zu lösen und das Schweratomgerüst von **6** (siehe Abbildung S42) aufzuklären. Verbindung **5** kokristallisiert mit 6% der Ausgangsverbindung IDipp·AlHCl₂ (siehe Abbildung S41). Die Verbindungen **5** und **6** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *I2/a*. Die Molekülstruktur von **5** im Festkörper ist in Abbildung 5 dargestellt. Die E'–As–Abstände in **5** und **6** sind im Bereich von 2.451(4)–2.511(6) Å (**5**) bzw. 2.4412(19)–2.446(2) Å (**6**) und ähneln daher den Al–As-Bindungen in (Dipp₂Nacnac)Al(AsH₂)₂ (Dipp₂Nacnac = HC[C(Me)N(Ar)]₂, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃).^[15] Die E'–C1-Bindungslängen (Al–C1 = 2.066(3) Å, Ga–C1 = 2.064(9) Å) werden durch das Vorhandensein einer zweiten AsH₂-Einheit im Vergleich zu **3** (2.0476(17) Å) bzw. **4** (2.060(2) Å) nicht merklich beeinflusst. Die C1–E'–As-Winkel betragen 114.24(9)° und 114.38(10)° für **5** sowie 111.7(2)° und 113.3(2)° für **6**.^[17]

Interessanterweise fanden wir während der Synthese der Phosphoranaloga IDipp·E'H₂PH₂ (E' = Al, Ga) über die Reaktion von IDipp·E'H₂Cl mit NaPH₂ keinerlei Hinweise auf die Bildung von IDipp·E'H(PH₂)₂ (E' = Al, Ga) als Nebenprodukte.^[7] Einen möglichen Weg zur Bildung von **5** als Nebenprodukt im Fall von Arsen stellt die Reaktion des gebildeten Produkts IDipp·E'H₂AsH₂ mit in situ gebildetem AsH₃ in einer H₂-Eliminierungsreaktion dar. DFT-Rechnungen bestätigen, dass dieser Weg im Falle von Arsen möglich ist (Tabelle 1, Prozess 7), wohingegen er für Phosphor (Tabelle 1, Prozess 8) eher unwahrscheinlich ist, was mit unseren experimentellen Beobachtungen übereinstimmt.

Wie bei **5** und **6** gelang es uns, die verzweigten Stammverbindungen IDipp·GaH(PH₂)₂ (**7**) und IDipp·AlH(PH₂)₂ (**8**) selektiv mittels Salzmetathese-Reaktion von IDipp·E'HCl₂ mit NaPH₂ in Et₂O zu synthetisieren (Tabelle 1, Prozess 9). Die Verbindungen **7** und **8** können bei -30°C in einer Ausbeute von 57% bzw. 48% isoliert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **7** in C₆D₆ enthält ein Dublett für die PH₂-Einheiten, das sich bei $\delta = 0.54$ ppm (¹*J*_{PH} = 175 Hz) in Multipletts aufspaltet, sowie ein breites Singulett bei $\delta = 4.81$ ppm für die GaH-Einheit. Im ¹H NMR-Spektrum von **8** in Toluol-*d*₈ bei -80°C können die PH₂-Einheiten bei $\delta = 0.42$ ppm (¹*J*_{PH} = 175.4 Hz) als Dublett von Multipletts de-

tektiert werden. Die AlH-Einheit wird als ein breites Singulett bei $\delta = 4.56$ ppm detektiert. Die ^{31}P -NMR-Spektren von **7** und **8** weisen ein Triplett von Multipletts bei $\delta = -255.4$ ppm (**7**, $^1J_{\text{PH}} = 175$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 18.17$ Hz) bzw. bei $\delta = -270.8$ ppm (**8**, $^1J_{\text{PH}} = 175.4$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 15.48$ Hz) auf. Aufgrund der Prochiralität der PH_2 -Gruppen in **7** und **8** verfügen die Signale in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren über eine Feinaufspaltung, die jedoch nicht aufgelöst werden konnte. Wie für **5** zeigen Lösungen von **8** eine starke Zerfallsneigung. Verbindungen **7** und **8** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$. Die Molekülstrukturen von **7** bzw. **8** im Festkörper werden in den Abbildungen 6 bzw. S44 dargestellt. Die E'-P-Bindungen sind im Vergleich zu den Arsen-Analoga kürzer: 2.3437(10)–2.3574(9) Å (**7**) und 2.3075(10)–2.3418(9) Å (**8**). Auch hier werden die E'-C1-Bindungslängen nicht durch den Austausch von Arsen- gegen Phosphorsubstituenten am E-Atom beeinflusst. Die Ga-C1-Bindungslänge beträgt 2.075(3) Å und die Al-C1-Bindungslänge 2.066(2) Å. Die C1-E'-P-Winkel ($112.38(7)^\circ$ und $113.68(7)^\circ$ für **7**; $112.04(6)^\circ$ und $113.91(6)^\circ$ für **8**) sind mit den C1-E'-As-Winkeln in den Arsen-Analoga **5** und **6** vergleichbar.

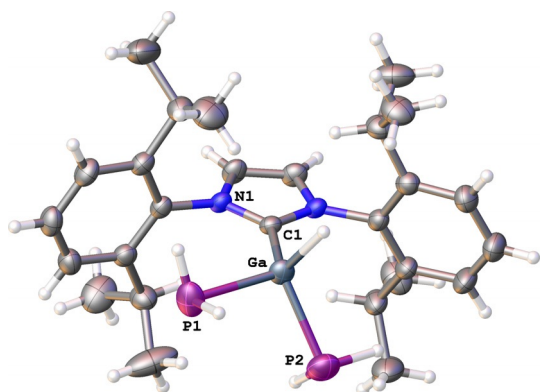


Abbildung 6. Molekülstrukturen von **7** im Festkörper; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[19] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga–P1 2.3574(9), Ga–P2 2.3437(10), Ga–C1 2.075(3), P1–Ga–C1 $113.68(7)^\circ$, P2–Ga–C1 $112.38(7)^\circ$.

Computerrechnungen weisen darauf hin, dass die Route der Salzeliminierung über die Bildung von festem Kaliumchlorid hochexotherm und -exergonisch ist, sowohl für die Stamm- als auch für die substituierten Verbindungen, was experimentell durch die Synthese von **1–4** nachgewiesen werden konnte (Tabelle 1, Prozesse 3 und 4). Die Route der Wasserstoffeliminierung mittels der Reaktion von IDipp-E'H₃ mit AsH₃ (Tabelle 1, Prozess 1) ist exotherm und bei 298 K um etwa 20 kJ mol⁻¹ exergonisch, jedoch leicht endergonisch (2–7 kJ mol⁻¹) für die Reaktion mit Diphenylarsan (Tabelle 1, Prozess 2), was zeigt, dass **1** und **2** über die Route 2 nicht zugänglich sind. Für **1–4** wurde vorausgerechnet, dass sie mit Blick auf die IDipp-Dissoziation unter Bildung von (E'H₂AsH₂)_n-Polymeren, welche durch die Bildung der Trimere^[18] (Tabelle 1, Prozesse 5 und 6) modelliert wurden, stabil sind. Die Wechselwirkung von IDipp-E'H₂AsH₂ mit einem in situ gebildeten Arsan (Tabelle 1, Prozess 7) ist ebenfalls exergonisch (Al: –10.1 kJ mol⁻¹, Ga:

–13.8 kJ mol⁻¹) und könnte als Erklärung für die Bildung von **5** als Nebenprodukt während der Synthese von IDipp-Al-H₂AsH₂ mittels Route 1 dienen. Im Gegensatz dazu ist eine vergleichbare Reaktion für die Phosphor-Analoga (Tabelle 1, Prozess 8) energetisch weniger begünstigt, wobei sie über Gibbs-Energien nahe 0 bei 298 K verfügen. Nichtsdestotrotz zeigen die Rechnungen, dass die Route 1 eine noch stärker exergonische Reaktion für die Synthese von verzweigten Pnictogenylalanen und -gallanen darstellt als für die Synthese von linearen Verbindungen (Tabelle 1, Prozess 9 und 10). Dies wird durch die Synthese der beispiellosen Moleküle IDipp-E'H(AsH₂)₂ (**5**: Al, **6**: Ga) und IDipp-E'H(PH₂)₂ (**7**: Ga, **8**: Al) mittels Route 1 bestätigt.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass uns ungeachtet der eher geringen E'-As-Bindungsstabilität (E' = Al, Ga) die Synthese der ersten monomeren, nur durch eine LB stabilisierten Stammverbindungen der Arsanylalane und -gallane gelungen ist. Neben der Synthese der organo-substituierten Arsenderivate mittels Salzmetathese konnte gezeigt werden, dass die monomeren Stammverbindungen mittels Salzmetathese bzw. H₂-Eliminierung hergestellt werden können. Die letztgenannte Methode ist jedoch unvollständig, sodass die erstgenannte zu präferieren ist. Darüber hinaus weisen die As-Derivate im Gegensatz zur Synthese der entsprechenden Phosphanylalane und -gallane eine abweichende Reaktivität auf und bilden offensichtlich mittels AsH₃-verursachter Substitutionsreaktionen die verzweigten Nebenprodukte IDipp-E'H(AsH₂)₂ (E' = Al, Ga). Diese Art Alkan-artiger, verzweigter Stammderivate war zuvor unbekannt gewesen, und nachfolgend konnten die doppelt substituierten Stammverbindungen IDipp-E'H(EH₂)₂ (E' = Al, Ga; E = As, P) selektiv mittels Salzmetathesereaktionen synthetisiert werden. Sie können in der Koordinationschemie als potentielle chelatbildende Liganden dienen, was gegenwärtig untersucht wird. Die monomeren Verbindungen IDipp-E'H₂AsH₂ (E' = Al, Ga) stellen neuartige Stammverbindungen der Arsanylalane und -gallane dar, die keinerlei vorangehender sterischer Stabilisierung durch einen Substituenten, außer durch eine LB, bedürfen. Weitergehende Untersuchungen werden das Reaktionsverhalten hinsichtlich einer kettenförmigen Anordnung und der Verwendung als Ausgangsstoff für CVD-Verfahren, um Gruppe-13/15-Materialien zu erhalten, fokussieren.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die umfassende Unterstützung im Projekt Sche 384/35-1. A.Y.T. dankt für seine SPSU-Förderung 12.65.44.2017. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Alane · Arsen · Gallane · Gruppe-13/15-Verbindungen · Lewis-Basen

- [1] a) J. D. Masuda, A. J. Hoshkin, T. W. Graham, C. Beddic, M. C. Fermin, N. Etkin, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8696–8707; b) R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; c) R. L. Wells, W. L. Gladfelter, *J. Cluster Sci.* **1997**, *8*, 217–238; d) A. C. Jones, P. O'Brien, in *CVD of Compound Semiconductors: Precursor Synthesis Development and Applications*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] a) S. Schulz, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 1–37; b) S. Schulz, *Adv. Organomet. Chem.* **2003**, *49*, 225–317; c) B. Neumüller, E. Iravani, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 817–834; d) A. Y. Timoshkin, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2094–2131; e) T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8634–8648; f) A. Staubitz, A. P. Soto, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212–6215; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6308–6311.
- [3] a) G. E. Coates, J. Graham, *J. Chem. Soc.* **1963**, 233–237; b) D. E. Heaton, R. A. Jones, K. B. Kidd, A. H. Cowley, C. M. Nunn, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1901–1908; c) R. L. Wells, A. T. McPhail, T. M. Speer, *Organometallics* **1992**, *11*, 960–963.
- [4] O. T. Beachley, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3241–3247.
- [5] a) E. K. Byrne, L. Parkanyi, K. H. Theopold, *Science* **1988**, *241*, 332–334; b) K. T. Higa, C. George, *Organometallics* **1990**, *9*, 275–277; c) D. A. Atwood, L. Contreras, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, *Organometallics* **1993**, *12*, 17–18.
- [6] a) M. R. Leys, *Chemtronics* **1987**, *2*, 155–164; b) G. B. Stringfellow, *Rep. Prog. Phys.* **1982**, *45*, 469–525.
- [7] M. A. K. Weinhart, A. S. Lisovenko, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5541–5545; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5586–5590.
- [8] A. Y. Timoshkin, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2001**, *168*, 275–280.
- [9] M. Brynda, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2013–2034.
- [10] a) C. Marquardt, A. Adolf, A. Stauber, M. Bodensteiner, A. V. Virovets, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11887–11891; b) U. Vogel, P. Hoemensch, K.-Ch. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 515–519; c) U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4409–4412; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4541–4544.
- [11] A. Hock, L. Werner, C. Luis, U. Radius, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 11108–11119.
- [12] K. Knabel, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1095–1114.
- [13] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [14] C. G. Pitt, K. T. Higa, A. T. McPhail, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2483–2484.
- [15] A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. Geerts, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. M. Power, S. T. Schwab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1543–1545.
- [16] a) V. Jancik, L. W. Pineda, J. Pinkas, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2142–2145; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2194–2197; b) B. Li, S. Bauer, M. Seidl, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13714–13718.
- [17] Aufgrund der zu geringen Qualität der Röntgenstrukturanalyse können die Bindungslängen von **6** minimal abweichen.
- [18] C. Marquardt, O. Hegen, A. Vogel, A. Stauber, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 360–363.
- [19] Die Hinterlegungsnummern 2035397 (für **1**), 2035398 (für **2**), 2035399 (für **3**), 2035340 (für **4**), 2035341 (für **5**), 2035342 (für **6**), 2035343 (für **7**) und 2035344 (für **8**) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Manuskript erhalten: 14. Oktober 2020

Veränderte Fassung erhalten: 16. November 2020

Akzeptierte Fassung online: 16. November 2020

Endgültige Fassung online: 15. Dezember 2020