

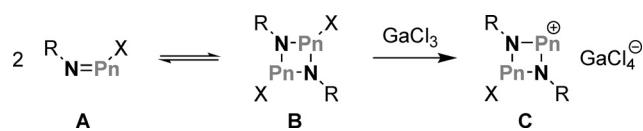
Tieftemperatur-Isolierung des bicyclischen Phosphinophosphonium-salzes $[\text{Mes}^*\text{P}_4\text{Cl}][\text{GaCl}_4]^{**}$

Jonas Bresien, Kirill Faust, Axel Schulz* und Alexander Villinger

Professor Manfred Scheer zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)_2]$ (**I**) mit der Lewis-Säure GaCl_3 ergab ein bisher unbekanntes Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-2-iomsalz, $[\text{Mes}^*\text{P}_4(\text{Cl})\text{Mes}^*]\text{[GaCl}_4]$ (**3[GaCl]₄**), dessen bicyclisches P_4 -Rückgrat ein positiv geladenes Phosphoniumzentrum enthält. Die Bildung der Titelverbindung wurde durch Tieftemperatur-NMR-Experimente untersucht. Hierdurch konnte ein intermediäres cyclisches Tetraphosphoniumkation identifiziert werden, das durch Dimethylbutadien (dmb) abgefangen wurde. Alle Verbindungen wurden vollständig durch experimentelle und rechnerische Methoden charakterisiert.

Ringsysteme aus Elementen der Gruppe 15 (Pniktogene, Pn) sind ein faszinierender Aspekt der Hauptgruppenchemie.^[1–3] Insbesondere (pseudo-)halogensubstituierte cyclische Dipniktadiazane (**B**, Schema 1) haben sich als vielseitige Edukte für Folgereaktionen herausgestellt, etwa zur Synthese von (kurzlebigen) Verbindungen mit NPn-Mehrfachbindungen durch Cycloreversionsreaktionen (z.B. **A**),^[4–8] größeren Ringsystemen durch Cycloadditionsreaktionen sowie Ringerweiterung^[4,9,10] oder auch kationischen Spezies durch Abstraktion von Halogenen (**C**).^[11–15]



Schema 1. Ein formales Gleichgewicht zwischen monomeren Iminophosphitanen (**A**; $\text{Pn} = \text{P}$, As; $\text{X} = (\text{Pseudo-})\text{Halogen}$) und cyclischen Dipniktadiazanen (**B**; $\text{Pn} = \text{P}$, As, Sb, Bi) in Abhängigkeit vom sterisch anspruchsvollen Rest R ermöglicht unterschiedliche Reaktionspfade, unter anderem die Bildung cyclischer Dipniktadiazensalze (**C**; $\text{Pn} = \text{P}$, As, Sb, Bi).

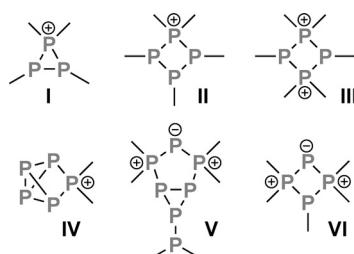
[*] M. Sc. J. Bresien, K. Faust, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger
Institut für Chemie, Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de

Prof. Dr. A. Schulz
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

[**] Wir danken Dr. Dirk Michalik für die Anfertigung von Tieftemperatur-NMR-Spektren, Malte Willert für die Unterstützung mit SLURM (Cluster-Computer) und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SCHU 1170/11-1) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201500892> zu finden.

Infolgedessen interessieren wir uns momentan für die Chemie analoger Ringsysteme, die ausschließlich aus Phosphor aufgebaut sind (d.h. $[\text{XP}(\mu\text{-PR})_2]$), um mögliche Reaktionswege zu vergleichbaren, neuen Phosphorspezies aufzufinden. Berichte über bekannte, kationische Phosphorringssysteme umfassen beispielsweise Phosphinophosphoniumstrukturen (**I–III**, Schema 2),^[16–20] verwandte cyclische und



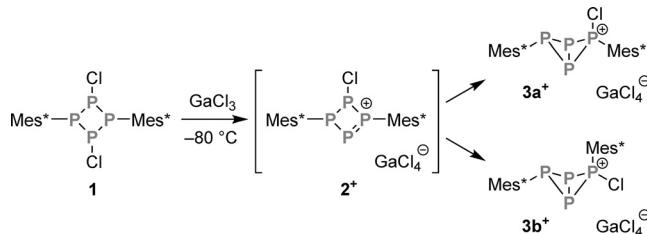
Schema 2. Strukturmotive in kationischen Phosphorringssystemen.

bicyclische Polyphosphorgerüste (**V**, **VI**)^[21] und, im weiteren Sinne, diverse Clusterkationen (**IV**)^[22–25] sowie bicyclische Systeme mit kationischen Substituenten.^[25,26] Cyclische Tetraphosphoniumkationen vergleichbar mit **C** wurden hingegen noch nicht beobachtet.

Erst kürzlich entwickelten wir eine Synthesevorschrift für das Dichlorcyclotetraphosphan $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)_2]$ (**1**, Mes^{*} = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl),^[27] das uns Untersuchungen der Reaktivität dieser wenig erforschten Substanzklasse ermöglicht.^[28,29] Hierbei fokussieren wir uns auf die selektive Funktionalisierung des P_4 -Gerüsts durch Substitution oder Abstraktion der Cl-Atome, im Gegensatz zur häufig verwendeten Methode der direkten Funktionalisierung von weißem Phosphor (P_4) durch z.B. Lewis-Säure-Base-Systeme, Übergangsmetalle oder Singulettcarbene wie N-heterocyclische Carbene (NHCs) und cyclische Alkylaminocarbene (CAACs).^[30–33]

Während die Chemie von cyclischen Phosphanen mit kohlenstoff- oder stickstoffbasierten Substituenten gut untersucht ist,^[34] gibt es keine Literaturberichte über die Reaktivität von halogensubstituierten cyclischen Tetraphosphanen. Hier stellen wir daher Ergebnisse zur Reaktion von **1** mit der Lewis-Säure GaCl_3 vor.

In Analogie zur Synthese cyclischer Dipniktadiazensalze (**C**) wurde eine farblose Lösung von **1**· $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen mit GaCl_3 umgesetzt, wobei eine sofortige tiefrote Färbung zu beobachten war. In-situ-³¹P-NMR-Spektroskopie zeigte die intermediäre Bildung



Schema 3. Synthese von $[\text{Mes}^*\text{P}_4(\text{Cl})\text{Mes}^*]\text{[GaCl}_4]$ ($\mathbf{3}[\text{GaCl}_4]$). Das Isomerenverhältnis zwischen $\mathbf{3a}^+$ und $\mathbf{3b}^+$ variiert von 1:8 (-50°C , 3 h) bis 3:4 (-80°C , 12 h), abhängig von den Reaktionsbedingungen.

eines transienten cyclischen Tetraphosphoniumkations ($\mathbf{2}^+$, Schema 3), das anhand eines verbreiterten, deutlich tieffeldverschobenen AM_2X -Spinsystems (358.9, 145.9, 88.6 ppm) identifiziert wurde. Die höchste Konzentration des Intermediats wurde direkt zu Beginn der Reaktion detektiert (ca. 40 % Stoffmengenanteil). Vollständiger Umsatz von $\mathbf{1}$ zu $\mathbf{2}^+$ konnte durch eine Abfangreaktion nachgewiesen werden (siehe unten).

Die Resonanzen wurden anhand berechneter NMR-Daten zugeordnet (Hintergrundinformationen). Die berechnete Gasphasenstruktur von $\mathbf{2}^+$ (PBE0/6-31G(d,p)) hat C_1 -Symmetrie und enthält eine $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindung (2.05 Å; Wiberg-Bindungsindex: 1.49; vgl. 2.034(2) Å in $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$),^[35] welche die positive Ladung stabilisiert. In Übereinstimmung mit der Lewis-Formel wird die höchste positive Partialladung am Mes^* -substituierten P-Atom gefunden (+0.45 e), welches sich in nahezu planarer Koordinationsumgebung befindet ($\Sigma(\delta \text{P}) = 359.9^\circ$). Obwohl die Minimumstruktur vier unäquivalente P-Kerne aufweist, können das beobachtete NMR-Spinsystem und die Signalverbreiterung durch einen relativ schnellen Austausch zwischen zwei Enantiomeren erklärt werden (Abbildung 1). Da dieses dynamische Gleichgewicht beide Mes^* -substituierten P-Atome äquivalent werden lässt, wird eine einzige Resonanz in der Mitte ihrer jeweiligen berechneten Verschiebungen ($\delta_{\text{calcd}} = 206.5$, 48.6 ppm; $\delta_{\text{av}} = 127.6$ ppm) erwartet. Unter Berücksichtigung dessen zeigen die berechneten und experimentellen Daten gute Übereinstimmung (Tabelle S7, Hintergrundinformationen). Zwei weitere Intermediate wurden bei Temperaturen unter -20°C beobachtet, welche jedoch nicht eindeutig identifiziert werden konnten (Abbildung S1).

Die Reaktionslösung verblasste innerhalb eines Tages bei tiefen Temperaturen zu einer orange-gelben Farbe. Nach vollständigem Umsatz des Edukts waren zwei Hauptprodukte entstanden, die anhand von NMR-Daten als *exo-exo*- und *endo-exo*-Isomer von $[\text{Mes}^*\text{P}_4(\text{Cl})\text{Mes}^*]^+$ ($\mathbf{3a}^+$, $\mathbf{3b}^+$, Schema 3) identifiziert wurden (85 % NMR-Ausbeute). Faszinierenderweise ist das Cl-Atom im Reaktionsprodukt mit einem Mes^* -substituierten P-Atom verknüpft, was zur Bildung eines neuartigen, bicyclischen Triphosphinophosphoniumgerüsts führt. Laut DFT-Daten sind diese Konstitutionsisomere von $\mathbf{2}^+$, welche durch eine formale 1,2-Cl-Umlagerung gebildet wurden, thermodynamisch um 46.3 kJ mol⁻¹ ($\mathbf{3a}^+$) bzw. 45.3 kJ mol⁻¹ ($\mathbf{3b}^+$) im Vergleich zu $\mathbf{2}^+$ begünstigt (ΔG^{298}).

Zugabe von *n*-Pentan ermöglichte die Kristallisation von farblosen Kristallen bei -80°C , welche als $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ -

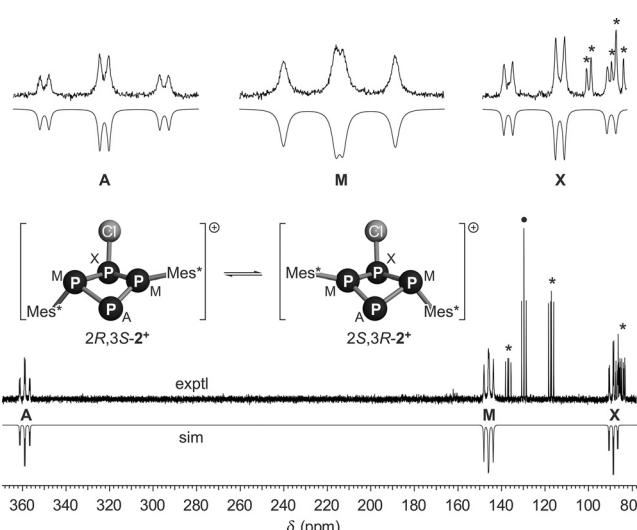


Abbildung 1. Experimentelles und simuliertes In-situ- ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von $\mathbf{1}$ und GaCl_3 (-60°C). Das AM_2X -Spinsystem wird durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Enantiomeren von $\mathbf{2}^+$ verursacht (berechnete Strukturen). Markierte Signale/Linien zeigen das Edukt (●) und andere Intermediates (★).

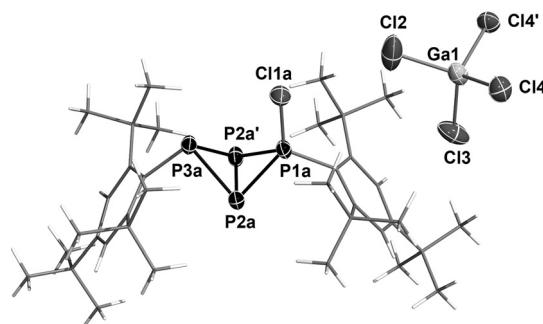


Abbildung 2. Molekülstruktur von $\mathbf{3a}[\text{GaCl}_4]$.^[56] Schwingungsellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit (173 K). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$): P1a-P2a 2.150(2), P1a-Cl1a 2.009(2), $\text{P2a-P2a}'$ 2.244(2), P2a-P3a 2.244(2); Cl1a-P1a-P2a 117.65(7), Cl1-P1a-Cl1a 118.7(2), P2a'-P1a-P2a 62.91(7), $\text{P1a-P2a-P2a}'$ 58.55(3), $\text{P3a-P2a-P2a}'$ 59.99(3), P1a-P2a-P3a 83.60(6), P2a'-P3a-P2a 60.02(7); $\text{P1a-P2a-P2a}'$ - P3a - 101.68(3).

Solvat von $\mathbf{3a}[\text{GaCl}_4]$ (40 % isolierte Ausbeute) charakterisiert wurden. Die Molekülstruktur wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt (Abbildung 2). Alle PP-Bindungen entsprechen typischen Einfachbindungen (vgl. $\Sigma r_{\text{cov}} = 2.22$ Å),^[36] wobei die Bindungen zu P1a (2.150(2) Å) durch Bindungspolarisation etwas verkürzt sind. Die P1a-Cl1a-Bindung (2.009(2) Å) ist ebenso im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien (2.10 Å)^[36] verkürzt. P1a befindet sich in einer verzerrt-tetraedrischen Koordinationsumgebung, welche mit vierfach substituierten P-Atomen in cyclischen Phosphinohalogenophosphoniumionen oder in bicyclischem $\text{TerP}_4\text{Me-B(C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{Ter} = 2,6\text{-Dimesitylphenyl}$) vergleichbar ist.^[18,32] Alle anderen P-Atome weisen typische trigonal-pyramidal Koordination auf (Bindungswinkel 58°–96°). Der Faltwinkel des bicyclischen P_4 -Gerüsts beträgt

101.68(3) $^{\circ}$ und liegt somit im typischen Bereich für Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butangerüste (88.6 $^{\circ}$ –108.1 $^{\circ}$).^[25,26,32,37–41] Es werden keine kurzen Abstände zwischen Anion und Kation gefunden. Zahlreiche Versuche zur Kristallisation des *endo*-*exo*-Isomers **3b**[GaCl₄], welches laut NMR-Daten eigentlich im Überschuss vorliegt, blieben erfolglos.

Das Festkörper-Ramanspektrum von **3a**[GaCl₄] (bei –60 $^{\circ}$ C) zeigt charakteristische Banden bei 340 cm^{–1} (GaCl₄-„Atmungsschwingung“), 485 cm^{–1} (P₄-Deformation), 513 cm^{–1} (P₄Cl-„Atmungsschwingung“), 588 cm^{–1} (P-C-Valenzschwingung am dreifach koordinierten P), 615 cm^{–1} (P-Cl-Valenzschwingung) und 633 cm^{–1} (P-C-Valenzschwingung am vierfach koordinierten P). Beim Erwärmen zersetzt sich die Probe oberhalb von 0 $^{\circ}$ C, wie durch Intensitätsabnahme deutlich wurde (Abbildung S2).

Um die elektronische Struktur von **3a**⁺ und **3b**⁺ weitergehend zu untersuchen, wurden Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt.^[42] Für beide Isomere zeigte eine NBO-Analyse,^[43] dass die positive Ladung hauptsächlich am Phosphoniumzentrum (P1, +0.76 e) lokalisiert ist, jedoch teilweise auch dem dreifachkoordinierten, Mes*-substituierten Atom (P3, +0.37 e) zugeschrieben werden kann. Die Brückenkopfatome (P2) sind lediglich schwach positiv geladen (+0.12 e), während das Cl-Atom eine schwach negative Partialladung trägt (–0.16 e). Dementsprechend beträgt die Gesamtladung des P₄Cl-Gerüsts +1.21 e bzw. des reinen P₄-Bicyclus +1.37 e. Im Vergleich mit der Neutralverbindung Mes*P₄Mes* (+0.54 e, Hintergrundinformationen) oder gar dem Dikation [(Ph₃As)P₄(AsPh₃)]²⁺ (+0.12 e)^[26] wird die einzigartige Ladungsverteilung in beiden Isomeren von **3**⁺ deutlich.

Im ³¹P-NMR-Spektrum werden **3a**⁺ und **3b**⁺ jeweils durch ein AMX₂-Spinsystem charakterisiert (Abbildung 3). Für die Brückenkopfatome wird eine charakteristische Hochfeldverschiebung beobachtet (P_x; **3a**⁺: –214.5 ppm; **3b**⁺: –226.4 ppm), welche mit bekannten Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butanen vergleichbar (–220 bis

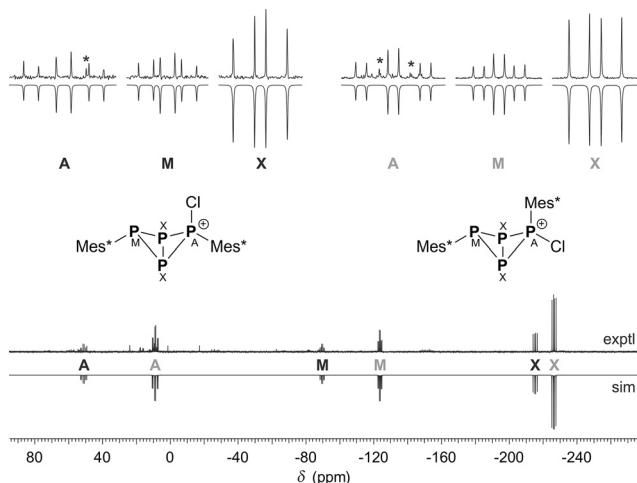
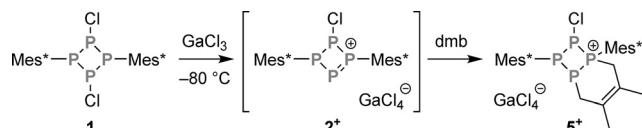


Abbildung 3. Das In-situ-³¹P-NMR-Spektrum bei 0 $^{\circ}$ C zeigt die Bildung von **3a**⁺ und **3b**⁺. Markierte Linien im vergrößerten Bereich sind auf Verunreinigungen durch beginnende Zersetzung bei dieser Temperatur zurückzuführen.

–370 ppm),^[25,26,32,37–41,44–46] aufgrund der positiven Ladung des P₄-Gerüsts jedoch etwas weiter tieffeldverschoben ist. Das dreifach-koordinierte verbrückenden P-Atom (P_m) weist eine moderate Hochfeldverschiebung (**3a**⁺: –89.5 ppm; **3b**⁺: –123.6 ppm) innerhalb des typischen Bereichs auf, wohingegen das vierfach-koordinierte P-Atom (P_A) deutlich tieffeldverschoben ist (**3a**⁺: +51.2 ppm; **3b**⁺: +9.0 ppm), was bisher nicht bei Kernen in einem bicyclischen P₄-Gerüst beobachtet wurde. Alle experimentellen Werte stimmen gut mit theoretischen Daten überein (Tabellen S8 und S9).

Bei Raumtemperatur zeigen Lösungs-NMR-Spektren, dass sich **3a**⁺ und **3b**⁺ innerhalb von Stunden zersetzen.^[47] Eines der Zersetzungsprodukte wurde als [Mes*P(H)(Cl)₂Bu][GaCl₄] (**4**[GaCl₄], Hintergrundinformationen) identifiziert. Bemerkenswerterweise wird im Laufe der Reaktion eine tBu-Gruppe von einem Mes*-Rest auf das P-Atom von **4**⁺ übertragen, was die intrinsische Labilität **3a**⁺ und **3b**⁺ demonstriert. Die Abspaltung von tBu-Gruppen am Mes*-Substituenten wurde zuvor bereits in der Gegenwart von Lewis-Säuren oder unter thermischen Bedingungen beobachtet.^[6,48–51]

In einer folgenden Versuchsreihe wollten wir die Identität des Tieftemperatur-Intermediats **2**⁺ weitergehend untermauern. Zu diesem Zweck wurde **1** in der Gegenwart von Dimethylbutadien (dmb) als Abfangreagens^[52,53] mit GaCl₃ umgesetzt. Hierbei wurde keine Rotfärbung bei Zugabe der Lewis-Säure beobachtet. Laut ³¹P-NMR-Daten führte die Reaktion zur quantitativen Bildung des Tetraphosphabicyclo[4.2.0]octeniumsalzes **5**[GaCl₄] (Schema 4), welches als



Schema 4. Synthese von [Mes*P₄(Cl)(C₆H₁₀)Mes*][GaCl₄] (**5**[GaCl₄]).

[4+2]-Cycloadditionsprodukt des Intermediats **2**⁺ und dmb angesehen werden kann. Folglich kann hierdurch auch quantitativer Umsatz von **1** zu **2**⁺ bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden.

Bei Raumtemperatur wird das Kation **5**⁺ durch vier breite Signale im ³¹P-NMR-Spektrum charakterisiert, was auf unauflöste dynamische Effekte hindeutet. Nach Abkühlen auf –80 $^{\circ}$ C wurden mehrere Konformere oder Rotamere detektiert, die am Gleichgewicht beteiligt sind (Abbildung S3). Ein Aufheizen auf +80 $^{\circ}$ C brachte keine Verbesserung der Auflösung und führte zur langsamen Zersetzung von **5**⁺. Im ¹H-NMR-Spektrum sind einige Signale ebenfalls signifikant verbreitert, was auf eingeschränkte Rotation einiger tBu-Gruppen hindeutet.

Kristallisation bei 5 $^{\circ}$ C ergab farblose Kristalle von **5**[GaCl₄] \cdot CH₂Cl₂ (isolierte Ausbeute nach Aufarbeitung: 45 %, vgl. Hintergrundinformationen). Die Molekülstruktur im Festkörper wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 4). Das bicyclische System ist entlang der P1-P2- und C19-C22-Achsen gefaltet (Winkel zwischen idealisierten Ebenen: P3-P4-P1-P2/P1-P2-C22-C19/C22-C19-

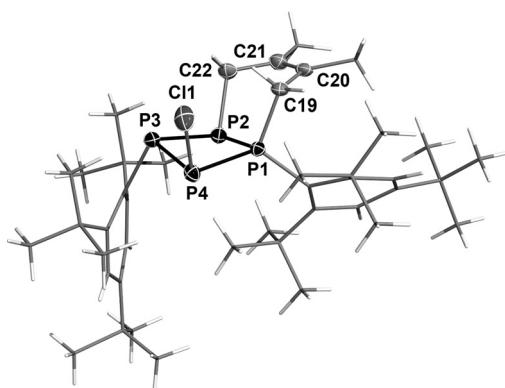


Abbildung 4: Molekülstruktur von 5^+ .^[56] Schwingungsellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit (173 K). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): P1-P2 2.195(1), P1-C19 1.846(3), C19-C20 1.514(4), C20-C21 1.334(4), C21-C22 1.500(4), P2-C22 1.871(3), P4-Cl1 2.068(1); P2-P1-P4 91.78(4), C19-P1-P2 102.3(1), C19-P1-P4 116.1(1); P1-P2-P4-P3 159.03(1).

C20-C21 72.1°/63.2°). Das P_4 -Ringsystem ist relativ eben (Faltwinkel: 159°), allerdings innerhalb typischer Parameter (110°–173°).^[54,55] P1 befindet sich in einer verzerrt-tetraedrischen Umgebung, die übrigen P-Atome weisen eine typische trigonal-pyramidal Koordination auf. Die P1-P2-Bindung (2.195(1) Å) ist ein wenig kürzer als die anderen drei PP-Bindungen (\varnothing 2.25 Å). Die strukturellen Daten des P_4 -Ringsystems sind vergleichbar mit bekannten cyclischen Triphosphinophosphoniumionen.^[16–18] Der Mes*-Rest an P1 ist durch Pauli-Abstoßung zwischen den *o*-*t*Bu-Gruppen und dem $P_4C_6H_{10}$ -Gerüst stark verformt; das P-Atom ist um 52.1° aus der mittleren Ringebene des Phenylrings herausgebogen. Zwischen Anion und Kation werden keine kurzen Kontakte gefunden. Erwartungsgemäß befindet sich die positive Ladung laut NBO-Analyse hauptsächlich an P1 (+0.92 e). Die Partialladungen der anderen P-Atome sind weniger groß (\varnothing +0.32 e). Um die Möglichkeit auszuschließen, dass 5^+ durch eine „Rückreaktion“ aus $3a^+$ oder $3b^+$ mit dmb gebildet wird, wurde eine Lösung beider Salze mit dmb umgesetzt. Dies führte jedoch nicht zur Bildung von 5^+ , tatsächlich wurde nach zwei Stunden keinerlei Reaktion im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet.

Zusammenfassend gelang die Synthese des ersten Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-2-iomsalzes $3[GaCl_4]$, welches ein positiv geladenes, bicyclisches P_4 -Gerüst enthält, durch selektive Cl-Abstraktion ausgehend von $[ClP(\mu\text{-PMes}^*)_2]_2$ (**1**). $3[GaCl_4]$ ist temperaturempfindlich und nur bei tiefen Temperaturen stabil. Die Bildung von 3^+ wurde durch Tieftemperatur-NMR-Experimente untersucht. Dies führte zur Entdeckung des Tetraphosphphenium-Intermediats 2^+ , das anhand von DFT-Daten identifiziert werden konnte. Darüber hinaus erbrachte eine Afbangreaktion mit dmb den chemischen Beweis für die Identität von 2^+ . Momentan untersuchen wir die Reaktivität von **1** mit anderen Lewis-Säuren und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, um die Produktvielfalt zu erweitern.

Stichwörter: Bicyclische Verbindungen · NMR-Spektroskopie · Phosphorkationen · Phosphorverbindungen · Ringsysteme

Zitierweise: Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 6926–6930
Angew. Chem. **2015**, *127*, 7030–7034

- [1] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250.
- [2] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664.
- [3] G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880.
- [4] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. Lumsden, C. L. B. Macdonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012–14013.
- [5] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, R. McDonald, R. E. Wasylshen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058–8064.
- [6] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 603–606; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614–617.
- [7] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2011**, *22*, 35–43.
- [8] M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7126–7130; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7266–7270.
- [9] A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238.
- [10] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5221–5224; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5327–5331.
- [11] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. Von Der Gönna, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1513–1517.
- [12] R. J. Davidson, J. J. Weigand, N. Burford, T. S. Cameron, A. Decken, U. Werner-Zwanziger, *Chem. Commun.* **2007**, 4671–4673.
- [13] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565–6568.
- [14] A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7359–7367.
- [15] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8087–8091; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8211–8215.
- [16] N. Burford, C. A. Dyker, M. Lumsden, A. Decken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6196–6199; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6352–6355.
- [17] C. A. Dyker, N. Burford, G. Menard, M. D. Lumsden, A. Decken, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4277–4285.
- [18] J. J. Weigand, N. Burford, R. J. Davidson, T. S. Cameron, P. Seelheim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17943–17953.
- [19] Y. Carpenter, N. Burford, M. D. Lumsden, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3342–3353.
- [20] S. J. Geier, M. A. Dureen, E. Y. Ouyang, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 988–993.
- [21] K. O. Feldmann, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7545–7549; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7663–7667.
- [22] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4406–4409; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4544–4547.
- [23] T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6529–6531; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6635–6637.
- [24] M. H. Holthausen, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14210–14211.
- [25] M. H. Holthausen, S. K. Surmiak, P. Jerabek, G. Frenking, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11078–11082; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11284–11288.
- [26] 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.
- [27] J. Bresien, C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12607–12615.
- [28] N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, Z. Naturforsch. B **2002**, *57*, 1027–1035.

- [29] A. Lorbach, A. Nadj, S. Tüllmann, F. Dornhaus, F. Schödel, I. Sänger, G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, M. C. Holthausen, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1005–1017.
- [30] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052–7055; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182–7185.
- [31] M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256.
- [32] J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammermsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12836–12839; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13050–13053.
- [33] S. Heinl, S. Reisinger, C. Schwarzmaier, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7639–7642; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7769–7773.
- [34] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667.
- [35] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [36] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [37] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 544–545; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 553–554.
- [38] R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1056–1057; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1050–1050.
- [39] M. B. Power, A. R. Barron, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1353–1354; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1403–1404.
- [40] J. Bezonbes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 499–501.
- [41] A. R. Fox, R. J. Wright, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7729–7733; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7907–7911.
- [42] Die Hintergrundinformationen enthalten alle Details zu den Synthesen, Charakterisierungen und Berechnungen.
- [43] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO 5.9*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2011**.
- [44] P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, C5–C7.
- [45] P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, C18–C20.
- [46] V. D. Romanenko, V. L. Rudzevich, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, A. Senio, J.-M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guillouzo, M. Sanchez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1383–1385.
- [47] In Gegenwart von Spuren von H_2O wird die Bildung von $\text{Mes}^*\text{P}(\text{H}_2)\text{OGaCl}_3$ (**6**) beobachtet, vgl. Hintergrundinformationen.
- [48] Y. Okamoto, H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6145–6148.
- [49] C. M. D. Komen, F. Bickelhaupt, *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 1693–1697.
- [50] F. Rivière, S. Ito, M. Yoshifuji, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 119–121.
- [51] C. G. E. Fleming, A. M. Z. Slavin, K. S. A. Arachchige, R. Randall, M. Bühl, P. Kilian, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1437–1450.
- [52] D. Tofan, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7516–7518; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7678–7680.
- [53] C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1064–1073.
- [54] M. Schmitz, S. Leininger, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 453–460.
- [55] F. Knoch, R. Appel, V. Barth, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 343–344.
- [56] CCDC 1053909 (**3a**[GaCl_4]), 1053910 (**4**[GaCl_4]), 1053911 (**5**[GaCl_4]) und 1053912 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 30. Januar 2015,
veränderte Fassung am 11. März 2015
Online veröffentlicht am 20. April 2015