

**Universität  
Rostock**



Traditio et Innovatio

**Beiträge zu niedrigkoordinierten  
Stickstoff-Arsen-Kationen und  
binären Lithium-Arseniden**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

*doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Marcus Kuprat

Rostock, 23.05.2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2010 bis März 2014 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz

(Institut für Chemie, Universität Rostock)

2. Gutachter: Prof. Dr. Nikolaus Korber

(Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg)

Datum der Einreichung: 23.05.2014

Datum der Verteidigung: 04.11.2014

## **Erklärung**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Marcus Kuprat

Rostock, 23.05.2014

*Die Naturwissenschaft braucht der Mensch zum Erkennen,  
den Glauben zum Handeln.*

Max Planck (1858 – 1947)

## **Zusammenfassung**

In der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung Arsen-haltiger Salze beschrieben. Im ersten Teil ist die Darstellung neuer Kationen erläutert, in welchen Stickstoffgebundenes Arsen ein- oder zweifach koordiniert ist. Es sind erstmalig die Synthese und Charakterisierung von Arsadiazonium-Salzen mit terminalem Arsen und einer Arsen-Stickstoff-Dreifachbindung präsentiert. Weiterhin sind verschiedene Möglichkeiten der Synthese neuer Salze mit acyclischen Bis(amino)arsenium-Kationen aufgeführt. Für [2+3]-Cycloadditionsreaktionen des Arsadiazonium-Ions mit Aziden ist die Darstellung des ersten Tetrazarsolium-Ions beschrieben. Im zweiten Teil sind neue Syntheserouten zu Lithium-Heptaarsenid-Salzen aufgeführt. Im Gegensatz zur klassischen Zintl-Route mit flüssigem Ammoniak stehen bei Raumtemperatur durchführbare Synthesen im Fokus. Der Einfluss der Molverhältnisse der Ausgangsmaterialien auf die Produktbildung sowie die Ladungslokalisierung im Heptaarsenid-Trianion sind erörternd dargelegt.

## **Summary**

In this thesis the synthesis and characterization of Arsenic containing salts is described. The first part deals with the preparation of new cations with Nitrogen-bonded Arsenic that is one- or two-coordinated. The synthesis and characterization of Arsadiazonium salts containing a terminal Arsenic and an Arsenic-Nitrogen triple bond are presented for the first time. Furthermore, different methods of the synthesis of new salts containing acyclic Bis(amino)arsenium cations are specified. Concerning [2+3]-cycloaddition reactions of the Arsadiazonium ion with azides the generation of the first Tetrazarsolium ion is described. In the second part new synthetic protocols for the preparation of lithium heptarsenide salts are offered. In contrast to the classical Zintl route using liquid ammonia the new syntheses are focused on room temperature conditions. The influence of the molar ratio of the starting materials is explained with respect to the product formation as well as the charge localization in the heptarsenide trianion.

## **Inhalt**

<b>Verzeichnis im Text häufig verwendeter nummerierter Verbindungen.....</b>	<b>I</b>
<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole .....</b>	<b>II</b>
<b>Verzeichnis der verwendeten skalierten Einheiten .....</b>	<b>IV</b>
<b>1 Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Einleitung .....</b>	<b>2</b>
2.1 Diazonium-Salze .....	2
2.2 Phosphadiazonium-Salze .....	5
2.3 Hinweise auf ein Arsadiazonium-Ion.....	9
2.4 Arsaalkine und Arsaalkin-Komplexe .....	10
2.5 Arsen als terminaler Ligand in Übergangsmetall-Komplexen.....	12
2.6 Arsen als terminaler Ligand in Übergangsmetall-Zintl-Phasen .....	15
2.7 Iminoarsane .....	16
2.8 <i>N</i> -heterocyclische Arsenium-Ionen .....	19
2.9 Acyclische Bis(amino)arsenium-Ionen .....	24
2.10 Pentazole und Tetrazapniktole .....	26
2.11 Arsen in der Industrie: Gallium-Arsenide .....	28
2.12 Lithium-Arsenide .....	29
2.13 Zintl-Polyarsenide .....	30
<b>3 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>34</b>
3.1 Synthese und Charakterisierung von Arsadiazonium-Salzen .....	34
3.2 Synthese und Charakterisierung von Bis(amino)arsenium-Salzen .....	42
3.2.1 Zersetzung des Arsadiazonium-Ions .....	42
3.2.2 Syntheserouten zu Bis(amino)arsenium-Salzen.....	43
3.2.3 Eigenschaften der Bis(amino)arsenium-Salze.....	50
3.3 Reaktionen des Arsadiazonium-Ions mit Lewis-Basen .....	56
3.3.1 Verhalten des Arsadiazonium-Ions gegenüber elektronenreichen Elementen.....	56
3.3.2 Reaktion des Arsadiazonium-Ions mit AsPh <sub>3</sub> .....	57
3.3.3 Reaktion des Arsadiazonium-Ions mit SbPh <sub>3</sub> .....	60
3.3.4 Nebenreaktionen mit Silber-Salzen.....	64
3.4 Reaktionen des Arsadiazonium-Ions mit Aziden.....	68
3.5 Der Weg zum Zintl-Ion As <sub>7</sub> bei Raumtemperatur .....	71
3.5.1 Reaktion des Arsadiazonium-Ions mit As(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	71

3.5.2 Reaktion des Arsadiazonium-Ions mit $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ .....	73
3.5.3 Synthese des Zintl-Ions $\text{As}_7$ .....	76
3.5.4 Struktur und Ionizität des Zintl-Ions $\text{As}_7$ .....	81
3.5.5 Ladungsstabilisierung im Zintl-Ion $\text{As}_7$ .....	85
<b>4 Zusammenfassung .....</b>	<b>89</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>91</b>
A1 Arbeitsapparatur und Analyse-Instrumente .....	91
A2 Ausgangsverbindungen .....	92
A2.1 Kommerziell erworbene Ausgangsverbindungen und Lösemittel .....	92
A2.2 Modifizierte Synthese von <b>50</b> .....	93
A2.3 Modifizierte Synthese von <b>57</b> .....	94
A3 Synthesen und analytische Daten .....	95
A3.1 Synthese von <b>48</b> .....	95
A3.2 Synthese von <b>49</b> .....	95
A3.3 Synthese von <b>51</b> $[\text{GaCl}_4] \cdot \text{Toluol}$ .....	96
A3.4 Synthese von <b>51</b> $[\text{GaCl}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	97
A3.5 Synthese von <b>51</b> $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]$ .....	98
A3.6 Synthese von <b>52Cl</b> .....	99
A3.7 Synthese von <b>52</b> $[\text{AlCl}_4]$ .....	100
A3.8 Synthese von <b>52</b> $[\text{GaCl}_4]$ .....	101
A3.9 Synthese von <b>52</b> $[\text{BF}_4] \cdot \text{Toluol}$ .....	102
A3.10 Synthese von <b>52</b> $[\text{OTf}] \cdot \text{Toluol}$ .....	104
A3.11 Synthese von <b>52</b> $[\text{AsF}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	105
A3.12 Synthese von <b>54</b> .....	106
A3.13 Synthese von <b>58</b> .....	107
A3.14 Synthese von <b>59</b> .....	108
A4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen .....	109
A4.1 Kristalldaten, Sammlung der Daten und Verfeinerung .....	110
A4.2 Strukturparameter .....	117
A5 Literaturverzeichnis .....	140

## Verzeichnis im Text häufig verwendeter nummerierter Verbindungen

<b>29</b>	Mes*N(H)AsNMes*
<b>47</b>	(DME)LiAs(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>48</b>	[(DME)Li] <sub>3</sub> As <sub>7</sub>
<b>48</b> · Toluol	[(DME)Li] <sub>3</sub> As <sub>7</sub> · Toluol
<b>49</b>	[(TMEDA)Li] <sub>3</sub> As <sub>7</sub>
<b>50</b>	Mes*NAsCl
<b>51</b> [GaCl <sub>4</sub> ] · Toluol	[Mes*NAs][GaCl <sub>4</sub> ] · Toluol
<b>51</b> [GaCl <sub>4</sub> ] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[Mes*NAs][GaCl <sub>4</sub> ] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>51</b> [Ga <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ]	[Mes*NAs][Ga <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ]
<b>52</b> Cl	(Mes*NH) <sub>2</sub> AsCl
<b>52</b> [AlCl <sub>4</sub> ]	[(Mes*NH) <sub>2</sub> As][AlCl <sub>4</sub> ]
<b>52</b> [GaCl <sub>4</sub> ]	[(Mes*NH) <sub>2</sub> As][GaCl <sub>4</sub> ]
<b>52</b> [OTf] · Toluol	[(Mes*NH) <sub>2</sub> As][OTf] · Toluol
<b>52</b> [BF <sub>4</sub> ] · Toluol	[(Mes*NH) <sub>2</sub> As][BF <sub>4</sub> ] · Toluol
<b>52</b> [AsF <sub>6</sub> ] · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[(Mes*NH) <sub>2</sub> As][AsF <sub>6</sub> ] · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>53</b>	[Ph <sub>3</sub> As <sup>t</sup> Bu][GaCl <sub>4</sub> ] · 2 Toluol
<b>54</b>	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> (C <sub>2</sub> As(Ph)N)GaCl <sub>3</sub>
<b>55</b>	[Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ][OTf] · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>56</b>	[Ag(SbPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] · 2.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>58</b>	[Mes*(N <sub>4</sub> As)CPh <sub>3</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ]
<b>59</b>	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> AsGa(Cl <sub>2</sub> )As(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>61</b>	(DME)Li[Mes*NSiMe <sub>3</sub> ]



## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

<b>2,2,2-Krypt</b>	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan	<b>Mes</b>	2,4,6-Tri-methylphenyl
<b>18-Krone-6</b>	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan	<b>Mes*</b>	2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl
<b>An</b>	Anion	<b>MS</b>	Massenspektroskopie
<b>Äquiv.</b>	Äquivalent (molar)	<b>n</b>	Hauptquantenzahl
<b>Ar</b>	Atomgruppe auf arylischer Basis	<b>NBO</b>	Natürliche Bindungsorbitalanalyse
<b>ber.</b>	berechnet	<b><sup>n</sup>Bu</b>	n-Butyl
<b>BP</b>	Benzophenon	<b>NHC</b>	N-heterocyclisches Carben
<b>CCDC</b>	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>	<b>NMR</b>	Kernspinresonanzspektroskopie
<b>CHN</b>	Elementaranalyse	<b>NRT</b>	Natürliche Resonanz Theorie
<b>CI</b>	Chemische Ionisation (MS)	<b>o</b>	<i>ortho</i> (NMR)
<b>Cp</b>	Cyclopentadienyl	<b>OTf</b>	Trifluormethansulfonat (Triflat)
<b>Cp*</b>	Pentamethylcyclopentadienyl	<b>p</b>	<i>para</i> (NMR), p-Orbital
<b>Ct</b>	<i>Centroid</i> (geometrischer Schwerpunkt)	<b><math>\pi</math></b>	$\pi$ -Orbital (bindend)
<b>d</b>	Abstand	<b><math>\pi^*</math></b>	$\pi$ -Orbital (antibindend)
<b><math>\delta</math></b>	Chemische Verschiebung (NMR)	<b>Ph</b>	Phenyl
<b>Dest.</b>	Destillation	<b>Pn</b>	Pniktogen (P, As, Sb, Bi)
<b>DMAP</b>	4-Dimethylaminopyridin	<b>pos.</b>	positiv
<b>DME</b>	Dimethoxyethan	<b>ppm</b>	<i>parts per million</i>
<b>DSC</b>	<i>Differential Scanning Calometry</i>	<b>q</b>	<i>quartär</i> (NMR)
<b>EI</b>	Elektronenstoß-Ionisation (MS)	<b>R</b>	Atomgruppe auf aliphatischer Basis
<b>ELF</b>	Elektronenlokalisierungsfunktion	<b>R</b>	R-Wert (Kristallografie)
<b>Et</b>	Ethyl	<b>RAMAN</b>	RAMAN-Spektroskopie
<b>F(h,k,l)</b>	Strukturfaktor	<b>Ref.</b>	Referenz
<b>FAB</b>	<i>Fast Atom Bombardement</i> (MS)	<b><math>r_{kov}</math></b>	Kovalenzradius
<b>FA-SIFT</b>	<i>Flowing afterglow selected ion flow tube</i>	<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>gef.</b>	gefunden	<b><math>r_{vdW}</math></b>	Van-der-Waals-Radius
<b>HB</b>	Halbwertsbreite (NMR)	<b>s</b>	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
<b>HT</b>	Hoch-Temperatur	<b><math>\sigma</math></b>	$\sigma$ -Orbital (bindend)
<b><sup>i</sup>Pr</b>	iso-Propyl	<b><math>\sigma^*</math></b>	$\sigma$ -Orbital (antibindend)
<b>IR</b>	Infrarot-Spektroskopie	<b>Sc</b>	Scan-Zahl (IR, RAMAN)
<b>J</b>	Kopplungskonstante	<b>Smp.</b>	Schmelzpunkt
<b>GooF</b>	<i>Goodness of Fit</i>	<b>Subl.</b>	Sublimation
<b>Lat</b>	<i>Lattice</i> (RAMAN)	<b><sup>t</sup>Bu</b>	tert.-Butyl
<b>LED</b>	<i>Light-emitting diode</i>	<b>Ter</b>	2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-phenyl
<b>LP</b>	<i>Lone Pair</i>	<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>m</b>	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR)	<b>TMEDA</b>	Tetramethylethylenediamin
<b>Me</b>	Methyl	<b>TT</b>	Tief-Temperatur
		<b>ü.</b>	über

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole (Fortsetzung)

---

<b>vgl.</b>	vergleiche	<b>y</b>	<i>ypso</i> (NMR)
<b>w</b>	<i>weak</i> (IR)	<b>z</b>	Ladung (MS)
<b>wR</b>	Gewichteter <i>R</i> -Wert (Kristallografie)	<b>Z</b>	Anzahl der Formeleinheiten je Zelle

---

## Verzeichnis der verwendeten skalierten Einheiten

Physikalische Größen (Formelzeichen)	Verwendete Einheiten (Formelzeichen)	Beziehungen zu SI-Basis-Einheiten
Energie (E)	Kilojoule ( <b>kJ</b> )	$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
	Kilokalorie ( <b>kcal</b> )	$1 \text{ kcal} = 4.1868 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
	Elektronenvolt ( <b>eV</b> )	$1 \text{ eV} = 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
Frequenz (f)	Megahertz ( <b>MHz</b> )	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
Ladung (Q)	Elementarladung ( <b>e</b> )	$1 \text{ e} = 1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$
Länge (l)	Ångström ( <b>Å</b> )	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
	Nanometer ( <b>nm</b> )	$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$
Leistung (W)	Milliwatt ( <b>mW</b> )	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-3}$
Masse (m)	Milligramm ( <b>mg</b> )	$1 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ kg}$
Stoffmenge (n)	Millimol ( <b>mmol</b> )	$1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$
Temperatur (T)	Grad Celsius ( <b>°C</b> )	$1 \text{ °C} = (1 + 273.15) \text{ K}$
	Kelvin ( <b>K</b> )	$1 \text{ K} = (1 - 273.15) \text{ °C}$
Volumen (V)	Milliliter ( <b>ml</b> )	$1 \text{ ml} = 10^{-6} \text{ m}^3$
	Liter ( <b>L</b> )	$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$
Wellenzahl ( $\tilde{\nu}$ )	reziproke Zentimeter ( <b>cm<sup>-1</sup></b> )	$1 \text{ cm}^{-1} = 10^{-2} \text{ m}^{-1}$
Zeit (t)	Stunde ( <b>h</b> )	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	Minute ( <b>min</b> )	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

## 1 Zielsetzung

Das erste Ziel war es, Arsadiazonium-Salze mit einer N–As-Dreifachbindung darzustellen. Dies sollte durch Chlorid-Eliminierung von einem Imino(chlor)arsan durch eine Lewis-Säure ermöglicht werden.

Weiterhin sollte die Zersetzung der hoch luftempfindlichen Arsadiazonium-Salze in trockener Brønsted-saurer Umgebung zu *N*-H-funktionalisierten Bis(amino)arsenium-Salzen untersucht werden. Dazu sollten Bis(amino)arsenium-Salze gezielt hergestellt und die verschiedenen Syntheserouten in Bezug auf ihre Effizienz miteinander verglichen werden.

Darüber hinaus sollte die Reaktivität des Arsadiazonium-Ions gegenüber Lewis-Basen sowie gegenüber Aziden untersucht werden.

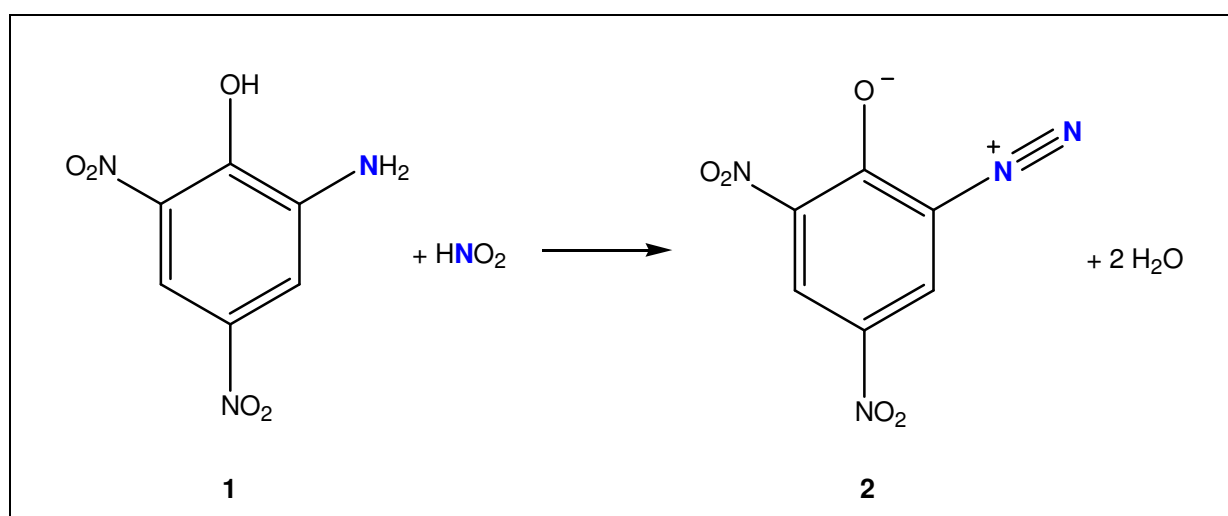
Im zweiten Teil der Dissertation sollte die Bildung des Solvat-stabilisierten binären Arsenid-Salzes  $\text{Li}_3\text{As}_7$  aus dem Lithium-Organoarsenid  $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2$  untersucht werden. Dazu war der stöchiometrische Einfluss auf die Produktbildung bei Kombination von Lithium und Arsen für klassische Schmelzsynthesen mit der Synthese in Lösung bei Raumtemperatur zu vergleichen.

Alle neu gefundenen Verbindungen sollten isoliert und durch Röntgenbeugung und Spektroskopie vollständig charakterisiert werden. Die erhaltenen Daten sollten mit den Eigenschaften ähnlicher Verbindungen verglichen werden.

## 2 Einleitung

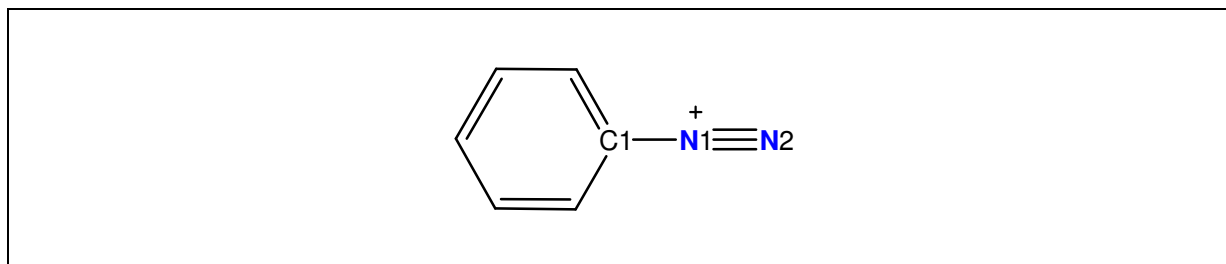
### 2.1 Diazonium-Salze

Im Jahr 1858 beschrieb Griess erstmalig eine Diazotierungsreaktion (Schema 1).<sup>[1]</sup> Zunächst reduzierte er Salpetersäure mit Arseniger Säure. Die bei dieser Reaktion entstandene Salpetrige Säure reagierte in Gegenwart des primären aromatischen Amins (**1**) zur ersten aromatischen Diazoverbindung (**2**), die in wässriger Lösung stabil ist.



**Schema 1.** Diazotierung von Pikraminsäure.

Der Atomabstand im Stickstoff-Molekül N<sub>2</sub> wurde 1955 von Wilkinson und Houk mit Hilfe des Emissionsspektrums im vakuumultravioletten Spektralbereich (200–100 nm) erhalten.<sup>[2]</sup> Für den Gleichgewichtsabstand ermittelten die Autoren demzufolge genau für den X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-Grundzustand einen Wert von 1.0971 Å. Rømming beschrieb vier Jahre nach einer ersten Veröffentlichung von 1959 ein weiteres Mal die Struktur des Diazonium-Salzes [PhNN]Cl, allerdings in präziserer Form.<sup>[3]</sup> Der Abstand der beiden N-Atome liegt demnach für dieses Salz im gleichen Bereich wie der in N<sub>2</sub> und beweist damit das Vorliegen einer N–N-Dreifachbindung (Schema 2, Tabellen 1 und 2). Der kürzeste N⋯Cl-Abstand wird zudem mit 3.225 Å angegeben und lässt somit nur die Diskussion von stabilisierenden Van der Waals-Wechselwirkungen zu (Σr<sub>vdW</sub>(N⋯Cl) = 3.30 Å).<sup>[4]</sup> Die Struktur des vergleichsweise erheblich stabileren Borat-Salzes [PhNN][BF<sub>4</sub>] wurde 1982 von Cygler *et al.* bestimmt.<sup>[5]</sup> Der dafür gefundene N1–N2-Atomsabstand befindet sich im Bereich der Summe der Kovalenzradien für eine N–N-Dreifachbindung.



**Schema 2.** Strukturformel des Phenyldiazonium-Kations.

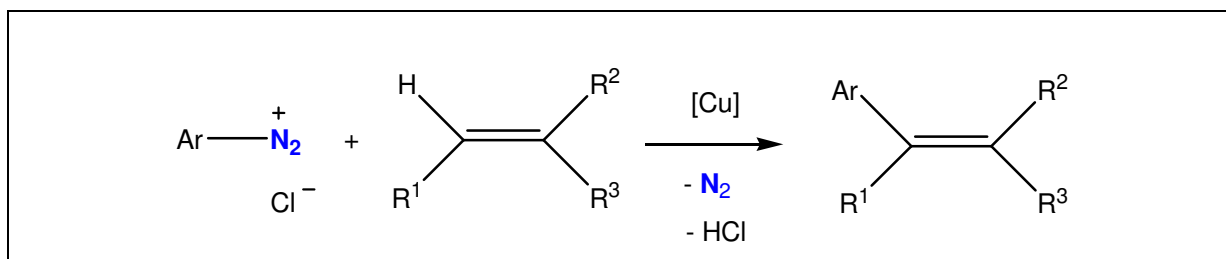
**Tabelle 1.** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in  $N_2$  sowie in den Strukturen von  $[PhNN]Cl$  und  $[PhNN][BF_4]$ .

	C1–N1	N1–N2	C1–N1–N2	Ref.
$N_2$	–	1.0971	–	[2]
$[PhNN]Cl$	1.385(9)	1.097(6)	180	[3]
$[PhNN][BF_4]$	1.415(3)	1.083(3)	179.5(3)	[5]

**Tabelle 2.** Summe der Kovalenzradien [Å] für N–N- und C–N-Bindungen.<sup>[6]</sup>

N–N	1.42	N=N	1.20	N≡N	1.08
C–N	1.46	C=N	1.27	C≡N	1.14

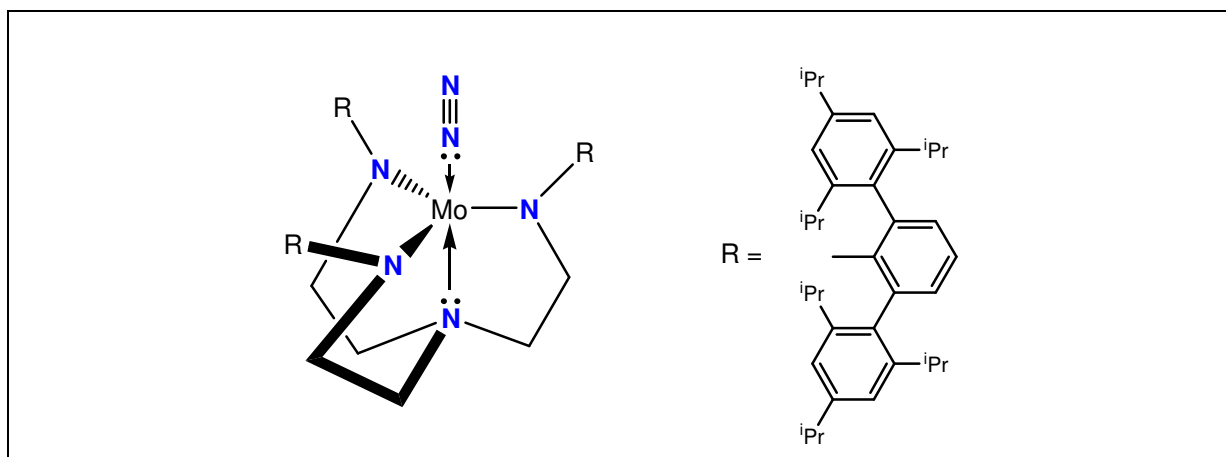
Aromatische Diazonium-Salze sind in der synthetischen organischen Chemie von immenser Bedeutung. Die bereits 1939 von Meerwein *et al.* beschriebene Reaktion von Aryldiazonium-Salzen mit ungesättigten Verbindungen (Schema 3) in der Gegenwart von katalysierenden Kupfersalzen wurde zu einer gängigen Methode für die Darstellung von Aryl-substituierten Verbindungen.<sup>[7]</sup> Ein Übersichtsartikel von Grishchuk *et al.* gibt einen Einblick dazu, welchen Einfluss beispielsweise die unterschiedlichen eingesetzten Diazonium-Salze und Katalysatoren auf die Arylierung von 1,3-Butadien in Gegenwart von Nucleophilen nehmen können.<sup>[8]</sup>



**Schema 3.** Verallgemeinerte beispielhafte Formulierung der katalysierten Arylierung von Alkenen.

Weiterhin sind Azokupplungsreaktionen für die Darstellung von Diazen- und Triazen-Derivaten insbesondere in der Organofarbstoff- und Polymerchemie bedeutsam. Speziell der Einsatz von Diazonium-Tetrafluoroboratsalzen ermöglicht die Synthese fluorierter Aromaten (Schiemann-Reaktion). Die Substitution der Diazonium-Gruppe durch Halogene oder Pseudohalogene ist mit Hilfe von Cu-Katalysatoren möglich (Sandmeyer-Reaktion).

Über diese grundlegenden Reaktionen hinaus zeigen zahlreiche Übersichtsartikel die Schlüsselfunktion von Aryldiazonium-Salzen in aktuellen wissenschaftlichen und technologischen Anwendungen, wie beispielsweise in der Entwicklung und Produktion von Kompositen, Füll- und Beschichtungsmaterialien, bioaktiven Oberflächen oder Chemo- und Biosensoren.<sup>[9]</sup> Weiterführende detaillierte Literatur zu Synthesen von aromatischen und heteroaromatischen sowie zu aliphatischen, anorganischen und organometallischen Diazo-Verbindungen finden sich u.a. in den insgesamt rund 1000 Seiten umfassenden Werken von H. Zollinger (*Diazo Chemistry I und II*).<sup>[10]</sup> Die Synthese organometallischer Molybdän- und Eisen-Komplexe mit einem terminalen Diazo-Liganden (Schema 4) steht gegenwärtig besonders im Fokus, da sie als Katalysatoren die Reduktion von molekularem Stickstoff zu Ammoniak ermöglichen.<sup>[11]</sup>

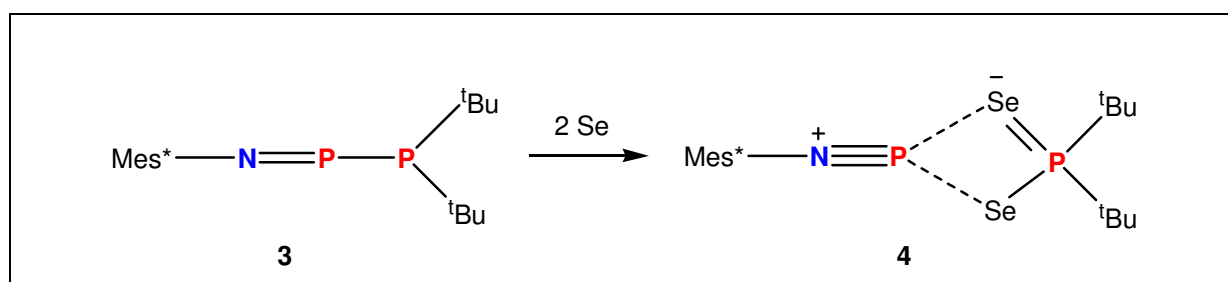


**Schema 4.** Dativ-Bindungsmodell des 2003 von Yandulov und Schrock veröffentlichten Molybdän-Komplexes mit einem Tetradentat-Triamidoamin-Liganden.<sup>[11a]</sup>

Die Forschungen stehen dabei auch in engem Zusammenhang mit der Aufklärung der Funktion der MoFe-Nitrogenase bei der lebenswichtigen Transformation atmosphärischen Stickstoffs im Biokreislauf der Erde.

## 2.2 Phosphadiazonium-Salze

Die Arbeitsgruppe um Niecke veröffentlichte im Jahr 1988 den Versuch, das im Diazonium-Ion endständige N-Atom formal durch ein P-Atom auszutauschen.<sup>[12]</sup> Dazu setzten die Autoren das Imino(phosphino)phosphan (**3**, Schema 5) direkt mit elementarem Selen um, wobei der Aryl-Substituent am N-Atom der im Vergleich zum Phenyl-Rest sterisch sehr anspruchsvolle Supermesityl-Rest ist. In der Reaktion resultierte der Donor-Akzeptor-Komplex **4**, welcher von den Autoren als Donor-stabilisiertes Phosphadiazonium-Ion beschrieben wurde. Die Beschreibung als ein solches ist durchaus berechtigt, denn der N–P-Abstand befindet sich mit 1.49(1) Å sehr nahe der Summe der Kovalenzradien einer N–P-Dreifachbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}\equiv\text{P}) = 1.48 \text{ \AA}$ ). Zudem beträgt der kürzeste P–Se-Abstand 2.636(5) Å. Ein Vergleich mit der Summe der Kovalenzradien für eine P–Se-Einfachbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}–\text{Se}) = 2.27 \text{ \AA}$ ) und der Summe der Van-der-Waals-Radien ( $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{P}\cdots\text{Se}) = 3.70 \text{ \AA}$ ) begründet, dass es sich nicht um Van-der-Waals-Wechselwirkungen, sondern um eine koordinative Donor-Akzeptor-Wechselwirkung handelt.

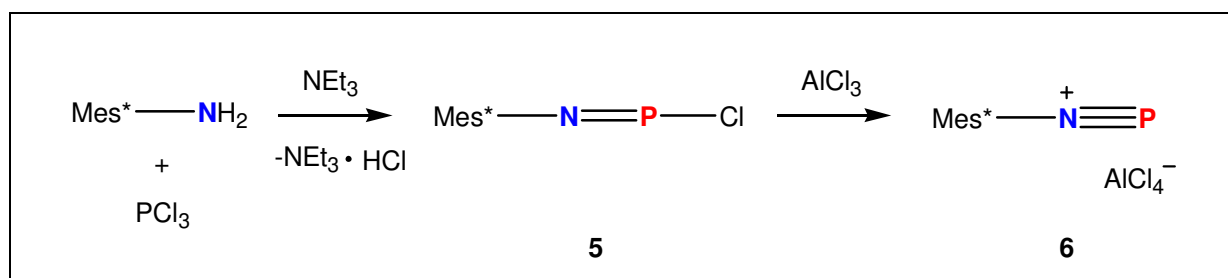


**Schema 5.** Synthese des Donor-Akzeptor-Komplexes **4**.

Noch in der gleichen Zeitschriftenausgabe erschien 1988 von Niecke *et al.* ein Folgeartikel, in welchem die Synthese und Struktur des ersten Phosphadiazonium-Salzes beschrieben ist.<sup>[13]</sup> Zunächst erklären die Autoren darin die Synthese des Aryl(imino)chlorphosphans (**5**, Schema 6). **5** ist das bislang einzig bekannte Imino(chlor)phosphan, welches sowohl in Lösung als auch im Festkörper ausschließlich als Monomer vorliegt. Im Gegensatz zu den Halogeniden der Aryldiazonium-Verbindungen wird **5** nicht als Salz beschrieben, obwohl sich der kürzeste gefundene N–P-Abstand mit 1.495(4) Å ebenso wie jener in dem oben beschriebenen Donor-Akzeptor-Komplex sehr nahe im Bereich einer Dreifachbindung befindet. Allerdings ist die P–Cl-Wechselwirkung mit einem Atomabstand von 2.142(4) Å zweifelsohne als eine kovalente Einfachbindung aufzufassen ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}–\text{Cl}) = 2.10 \text{ \AA}$ ), was die Formulierung von **5**

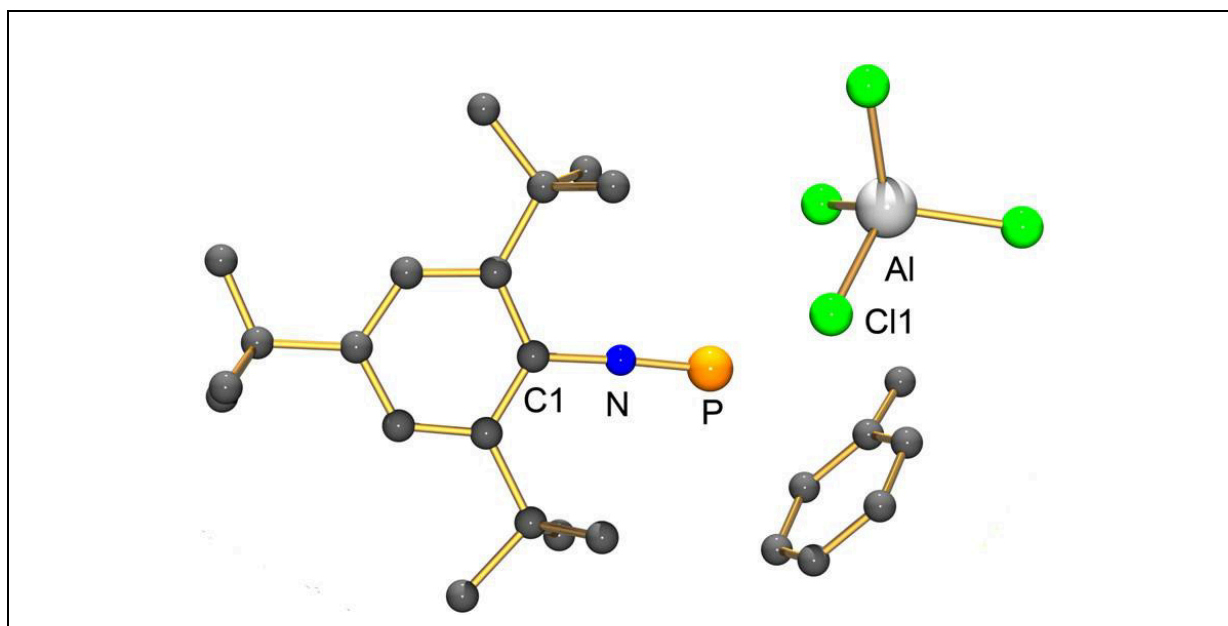


als Salz ausschließt. Dennoch wird **5** von den Autoren aufgrund der Bindungssituation schon als „Übergangszustand“ zu einem Phosphdiazonium-Salz gewertet.



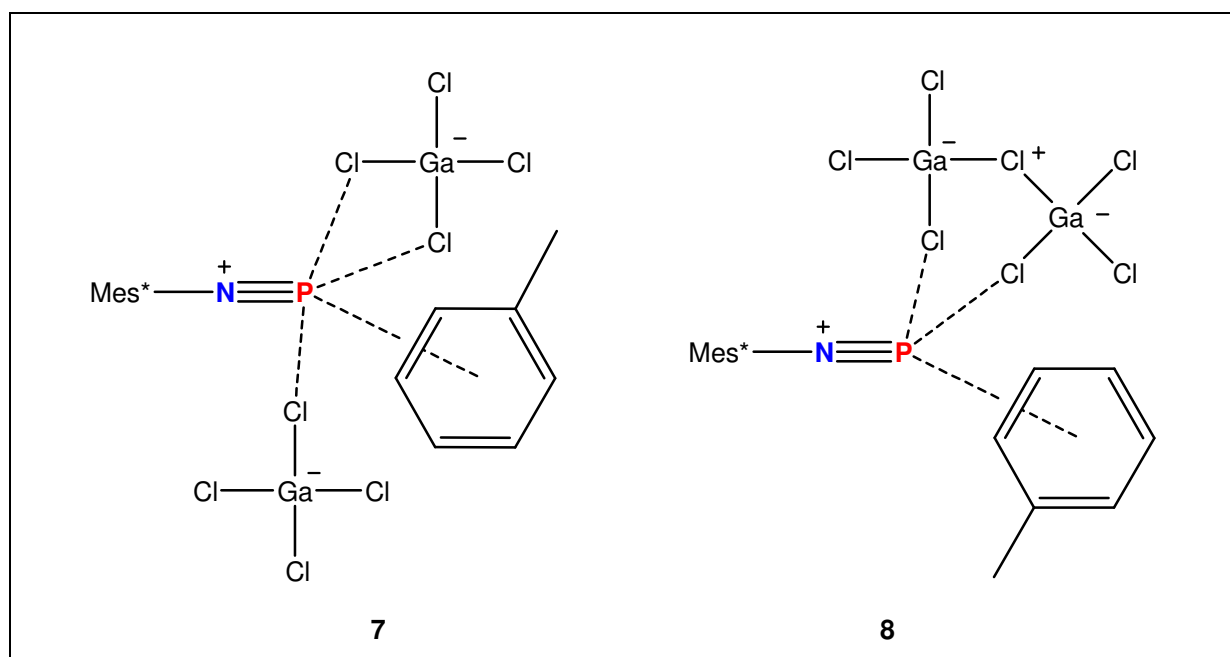
**Schema 6.** Synthese des Imino(chlor)phosphans **5** und des Phosphdiazonium-Salzes **6**.

Nach der Synthese von **5** wurde von Niecke und Mitarbeitern die Synthese des ersten Phosphdiazonium-Salzes (**6**) erläutert. Sie erreichten dies durch Chlorid-Eliminierung von **5** mit Hilfe der Lewis-Säure  $\text{AlCl}_3$  in einer Lösung aus Toluol. In der erhaltenen Verbindung konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen eines freien Phosphdiazonium-Kations bewiesen werden (Abbildung 1). Der N–P-Abstand wurde mit  $1.475(8) \text{ \AA}$  bestimmt ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}\equiv\text{P}) = 1.48 \text{ \AA}$ ). Damit war erstmalig eine N–P-Dreifachbindung strukturell beschrieben. Der Winkel  $\angle(\text{C1}-\text{N}-\text{P})$  ist mit einem Wert von  $177.0(7)^\circ$  vergleichbar mit den Winkeln  $\angle(\text{C1}-\text{N1}-\text{N2})$  in den Aryldiazonium-Salzen (siehe Kapitel 2.1). Der kürzeste P–Cl-Kontakt wurde mit  $3.16 \text{ \AA}$  angegeben und deutet auf stabilisierende Van-der-Waals-Wechselwirkungen hin ( $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{P}\cdots\text{Cl}) = 3.55 \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 1.** Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von **6**.

Die Röntgenstruktur von **6** deutet zwar auf eine  $\eta^6$ -artige Wechselwirkung zwischen dem Phosphor-Zentrum und den sechs Ring-Kohlenstoffatomen eines je asymmetrischer Einheit mit einkristallisierten Toluol-Moleküls hin, allerdings wird in dem Artikel nicht weiter darauf hingewiesen. Nähere Informationen dazu liefern weiterführende Untersuchungen, die fünf Jahre später von Burford *et al.* erschienen.<sup>[14]</sup> Darin sind derartige Aryl-komplexierende Wechselwirkungen für die Strukturen von Benzol- bzw. Toluol-solvatisierten Gallat-Salzen des Phosphadiazonium-Kations beschrieben. Die Gallat-Salze wurden analog der Synthesvorschrift für das Aluminat-Salz von Niecke *et al.* erhalten.



**Schema 7.** Skizzierung der Koordinationssphäre von **7** und **8**.

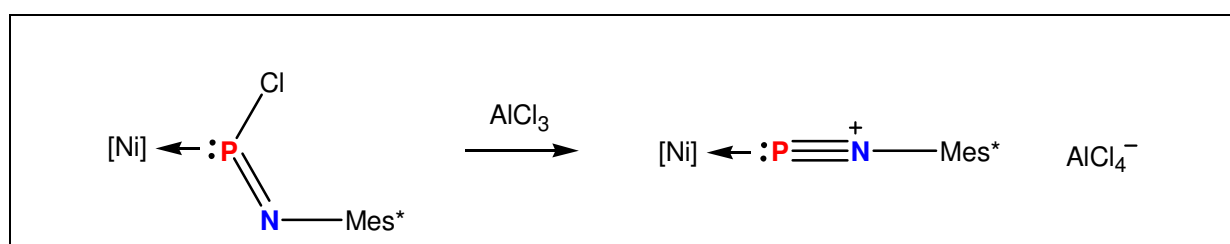
In Schema 7 ist skizziert, dass sowohl in den Mono- als auch in den Digallat-Salzen eine  $\pi$ -Komplexierung zwischen den jeweiligen P-Zentren und den Aren-Molekülen auftritt. Dieser Zustand ist von den Autoren als „Half-Sandwich“- $\pi$ -Komplexierung beschrieben, vergleichbar mit der  $\pi$ -Komplexierung in Ferrocen. Für das Monogallat-Toluol-Solvat (**7**) wurde ein  $P \cdots C_{\text{Aren}}$ -Abstand von 3.02(1) Å angegeben, für das Digallat-Toluol-Solvat (**8**) ein entsprechender Abstand von 2.727(7) Å. Ein Vergleich mit der Summe der Kovalenz- bzw. Van-der-Waals-Radien zeigt jedoch, dass es sich nicht um eine bindende  $\pi$ -Komplexierung wie in Ferrocen handelt ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{C}) = 1.86 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{P} \cdots \text{C}) = 3.50 \text{ \AA}$ ). Für die thermodynamisch stabile Modifikation des Ferrocens (orthorhombisch) wurde von Seiler und Dunitz bei einer Messtemperatur von 98 K ein mittlerer Fe-C-Abstand von nur 2.059 Å angegeben ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Fe}-\text{C}) = 1.91 \text{ \AA}$ ).<sup>[15]</sup> Im Vergleich dazu lassen sich die  $\pi$ -Wechselwirkungen

in den Phosphadiazonium-Salzen daher vielmehr als stabilisierende Van-der-Waals-Wechselwirkungen diskutieren. Bemerkenswert ist auch ein Vergleich mit der 1992 von Niecke *et al.* publizierten Verbindung Mes\*NPCp\*.<sup>[16]</sup> Das P-Zentrum ist an den Cp\*-Substituenten nur  $\eta^1$ -gebunden. Der N–P-Abstand ist mit 1.551(8) Å gegenüber der NP-Dreifachbindung in **6** nur leicht gestreckt. Der bindende P–C-Abstand beträgt 1.940(1) Å.

**7** ist isostrukturell zu **6**. In der Struktur von **7** weist das P-Zentrum zusätzlich zur Aren-Koordination drei nähere Kontakte zu den Chlor-Zentren von zwei Anionen auf, was ebenso für **6** gefunden wurde. Die P–Cl-Abstände befinden sich allesamt im Bereich der Van-der-Waals-Radien. Für die Koordinationssphäre des P-Atoms in **7** ergibt sich damit eine verzerrt trigonal bipyramidale Geometrie. Dagegen liegt in **8** eine verzerrt tetraedrische Geometrie vor (Schema 7).

Burford *et al.* berichteten weiter, dass die Mono-Gallat-Salze die Solvensmoleküle im Vakuum verlieren, die Di-Gallat-Salze jedoch nicht. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse einer stabilen Solvat-freien Modifikation eines Phosphadiazonium-Salzes liegt bislang allerdings nicht vor.

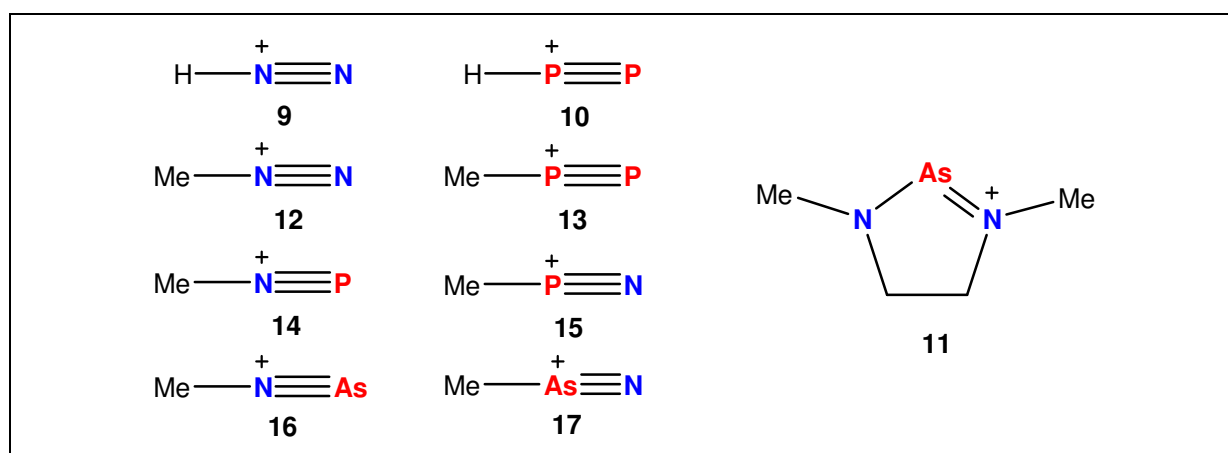
Niecke *et al.* beschrieben 1993 die Möglichkeit der  $\eta^1$ -Komplexierung des Phosphadiazonium-Ions an Ni- und Pt-Zentren (Schema 8).<sup>[17]</sup> Von den erhaltenen Komplexen konnte zwar keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, dennoch konnten die Autoren die  $\eta^1$ -Koordinierung anhand der beobachteten Kopplungsmuster in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erklären.



**Schema 8.** Möglichkeit der Übergangsmetall-Komplexierung des Phosphadiazonium-Ions.

## 2.3 Hinweise auf ein Arsadiazonium-Ion

Bereits 1954 veröffentlichten Langer *et al.* die Beobachtung des unsubstituierten Diazonium-Ions (**9**, Schema 9) im Massenspektrum von Diazomethan (EI, 75 eV).<sup>[18]</sup> Die Bildung des unsubstituierten Diphosphonium-Ions (**10**) wurde von Damrauer *et al.* 1992 in der Gasphase detektiert (FA-SIFT).<sup>[19]</sup> Im Jahr 1994 fanden Curtius *et al.* ebenfalls anhand massenspektrometrischer Messungen den ersten experimentellen Hinweis auf die Existenzfähigkeit eines Arsadiazonium-Ions.<sup>[20]</sup> Für die Zersetzung des hoch luftempfindlichen cyclischen Bis(amino)arsenium-Ions (**11**), in welchem das As-Atom nur zweifach koordiniert vorliegt, wurde in den EI- und Fragment-Ionen-Spektren die Bildung des Methylarsadiazonium-Ions (**16**) beobachtet (EI: 70 eV, He-Kollision: 8 keV).



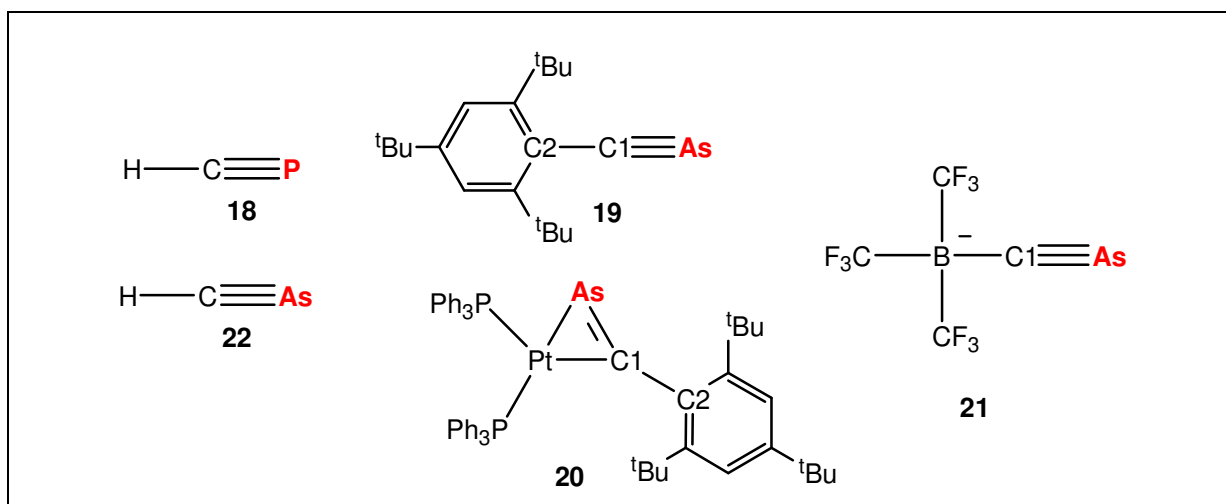
**Schema 9.** Verbindungen **9** – **17**.

Die Bildung des zu **16** isomeren Ions **17** konnte aufgrund der Kombination hoch aufgelöster Messungen und Tandem-Massenspektren von den Autoren ausgeschlossen werden. Dieses Resultat findet sich in Übereinstimmung mit den 1992 von Glaser *et al.* veröffentlichten theoretischen Studien zu den Methyl-substituierten Ionen **12-15**.<sup>[21]</sup> Die Berechnung der Reaktionsenergien (Methyl-Kation-Affinitäten) für die Gleichung  $\text{MeXY} \rightarrow \text{Me}^+ + \text{XY}$  (X, Y = N, P) ergab  $420.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für **14** und  $176.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für **15**. Zudem ist die Barriere der Isomerisierung von **15** zu **14** mit  $2.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  nur sehr gering. Damit gelangten die Autoren zu der Aussage, dass **14** gegenüber **15** thermochemisch stabiler ist. Aus den Berechnungen wurde zusätzlich ersichtlich, dass die Ionen **13** und **14** intrinsisch stabiler gegenüber einer C–N- bzw. C–P-Dissoziation sind als **12** gegenüber einer C–N-Dissoziation. Die Autoren räumen daher der Synthese eines Kations mit einer terminalen P–P-Dreifachbindung eine realistische Perspektive ein.

## 2.4 Arsaalkine und Arsaalkin-Komplexe

Das erste Phosphaalkin wurde von Gier im Jahr 1961 mit der Synthese von **18** beschrieben (Schema 10).<sup>[22]</sup> Die Instabilität der C–P-Dreifachbindung zeigt sich bereits darin, dass dieses Molekül schon bei  $-130\text{ °C}$  polymerisiert. Zusammenfassungen über die Synthese von Phosphaalkinen sind seither mehrfach erschienen.<sup>[23]</sup> Da im Gegensatz zu den zahlreichen Phosphaalkinen bisher weitaus weniger Arsaalkine beschrieben wurden, kann dies ein Indiz darauf sein, dass letztere gegenüber ersteren weitaus instabiler sind.

Märkl *et al.* gelang im Jahr 1986 mit der Darstellung des Arsaalkins **19** die Synthese der ersten thermisch stabilen Verbindung mit einer C–As-Dreifachbindung.<sup>[24]</sup> Der Nachweis erfolgte anhand von Massen- und NMR-spektroskopischen Daten ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 192\text{ ppm}$ , s, C1). Den strukturellen Nachweis dieser Verbindung lieferten 1994 Nixon *et al.*, wobei ein C1–As-Abstand von  $1.657(7)\text{ \AA}$  gefunden wurde ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}\equiv\text{As}) = 1.66\text{ \AA}$ ).<sup>[25]</sup> Cotton *et al.* bestätigten diesen Bindungsabstand zudem theoretisch mit einem berechneten Wert von  $1.660\text{ \AA}$  in der Modell-Verbindung  $\text{Ph-C}\equiv\text{As}$ .<sup>[26]</sup> **19** erwies sich in der Struktur als fast linear ( $\angle(\text{C2-C1-As}) = 175.9(5)^\circ$ ).



**Schema 10.** Verbindungen **18** - **22**.

Zusätzlich zeigten Nixon *et al.* mit der Synthese eines Pt-Komplexes mit nicht-linearem Arsaalkin-Liganden (**20**,  $\angle(\text{C2-C1-As}) = 141.5(7)^\circ$ , Schema 10) die Möglichkeit der  $\eta^2$ -*side-on*-Koordinierung an Übergangsmetalle. Die Autoren vermuteten, dass das LP des As-Atoms dabei nicht signifikant mit dem Pt-Atom in Wechselwirkung tritt. Gegenüber dem freien Liganden konnte in der Kristallstruktur jedoch eine Dehnung der C1–As-Bindung auf

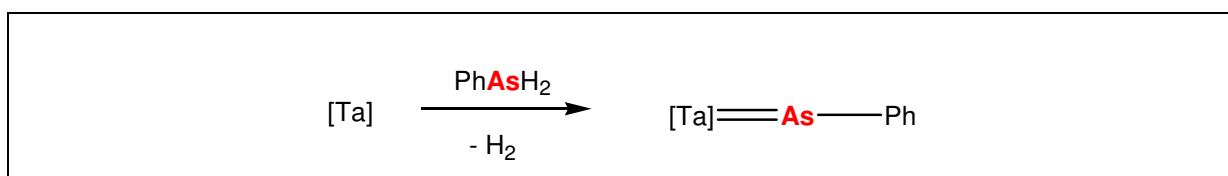
1.79(1) Å festgestellt werden ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}=\text{As}) = 1.81 \text{ \AA}$ ). Als eine dafür denkbare Ursache wurde der Effekt der Rück-Bindung vom Pt-Atom in Betracht gezogen.

2004 veröffentlichten Willner *et al.* die Synthese des ersten anionischen Arsaalkins als  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Salz (Smp: 125 °C). Dabei handelt es sich um eine Bor-Verbindung mit einem Arsaalkin-Liganden (**21** Schema 10,  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = -17.3 \text{ ppm}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 234 \text{ ppm}$ , BCAs).<sup>[27]</sup> Die Stabilisierung des  $\text{CAs}^-$ -Liganden wird für diese Verbindung aufgrund der fehlenden  $\pi$ -Rückbindung mit der sterischen Abschirmung der  $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ -Gruppe und der negativen Ladung des Alkin-Komplexes begründet. Der C1–As-Abstand beträgt 1.68(1) Å. Die C1–As-Streckschwingung konnte mit einem Wert von  $1325 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden.

2008 gelang es Guillemin *et al.* das unsubstituierte Arsaalkin **22** gezielt herzustellen und in der Gasphase durch Massenspektroskopie und UV-Photoelektronen-Spektroskopie nachzuweisen. Die experimentell gefundenen Ionisationspotentiale von 9.8 eV (Entfernung eines Elektrons von der C–As-Dreifachbindung) und 12.0 eV (Ionisierung des LP vom As-Atom) konnten in zufriedenstellender Übereinstimmung mit entsprechend berechneten Werten gefunden werden.<sup>[28]</sup>

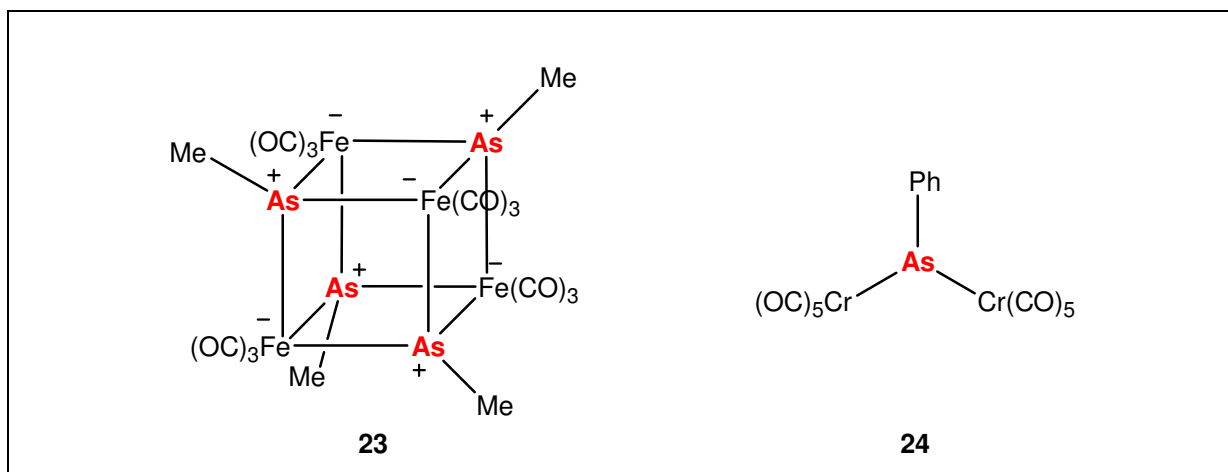
## 2.5 Arsen als terminaler Ligand in Übergangsmetall-Komplexen

Die Knüpfung einer Bindung zwischen einem Übergangsmetall-Atom und einem As-Atom erfolgt u.a. in der Darstellung von d-Metall-Komplexen mit einem Arsiniden-Liganden. Zur erfolgreichen Isolierung freier Arsinidene R–As als Elektronensextett-Spezies liegen bislang keine Informationen vor. Die Darstellung eines Metall-Komplexes mit einem Arsiniden-Liganden kann daher beispielsweise in der Reaktion eines Arsans mit einem Metall-Zentrum unter Ablauf einer Metall-induzierten Eliminierungsreaktion erfolgen, wie in Schema 11 exemplarisch dargestellt.<sup>[29]</sup>



**Schema 11.** Verallgemeinerte Synthese eines einkernigen Arsiniden-Komplexes mit einer Ta-As-Doppelbindung nach Wolczanski *et al.*<sup>[29]</sup>

Arsiniden-Liganden können auch in Funktion verbrückender Liganden zwischen Übergangsmetallzentren in Mehrkernkomplexen auftreten, beispielsweise als Cuban-Baustein in **23** oder als verbrückender Ligand in **24** (Schema 12).<sup>[30,31]</sup>

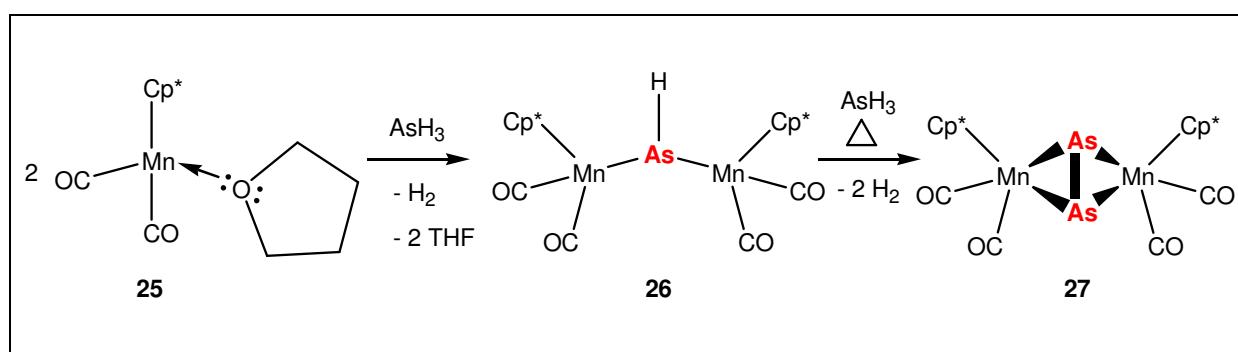


**Schema 12.** Konstitutionsformeln von **23** und **24**.

Die in Schema 12 dargestellte Resonanzstruktur von **24** gibt die für diese Verbindung angenommenen Bindungsverhältnisse nur bedingt wieder. Die in der Struktur gefundene trigonal-planare Koordination des As-Atoms und die verkürzten Cr–As-Abstände deuten auf

ausgeprägte Cr(d $\pi$ )-As(p $\pi$ )-Rückbindungen hin. Die Cr–As–Cr-Gruppierung wird von den Autoren daher als 3-Zentren-4 $\pi$ -Elektronen-System modelliert, was im Elektronenspektrum durch beobachtete Charge-Transfer-Übergänge vom Metall zum Liganden untermauert werden konnte.

Bei dem Versuch von Herrmann *et al.*, aus dem Mn-Komplex **25** (Schema 13) durch Reaktion mit AsH<sub>3</sub> einen Mn-Komplex mit einem terminalen As-Liganden herzustellen, wurde stattdessen zunächst der Zweikern-Komplex **26** mit dem einfachsten möglichen verbrückenden Arsiniden-Liganden erhalten.<sup>[32]</sup> Bei Erwärmung von **26** bildete sich der Diarsan-Komplex **27**.



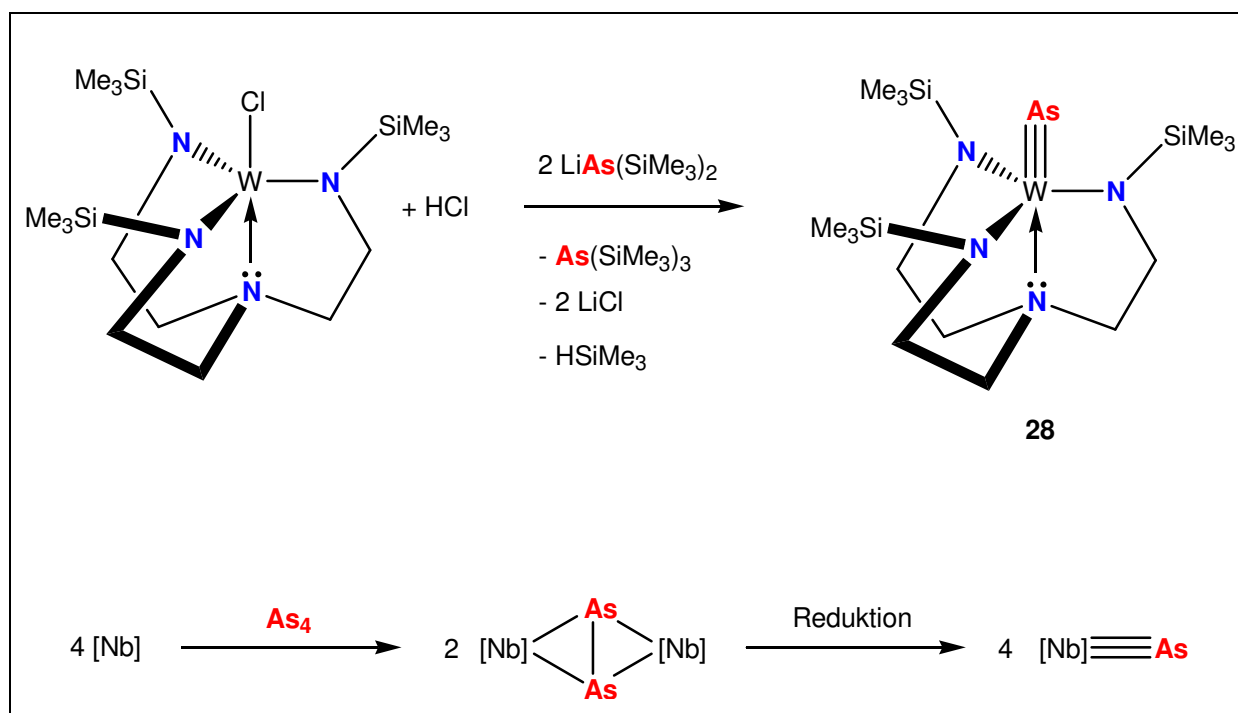
**Schema 13.** Reaktion von **25** mit AsH<sub>3</sub>.

Sowohl **26** als auch **27** wurden strukturell charakterisiert. Analog zur Bindungssituation in **24** wird auch in **26** die Bindung der Arsiniden-Brücke zu beiden Metall-Zentren als 3-Zentren-4 $\pi$ -Elektronen-System aufgefasst. In **27** ist der Abstand zwischen beiden As-Atomen im Mn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-Butterfly-Gerüst mit 2.225(2) Å sehr kurz ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As}=\text{As}) = 2.28$  Å,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As}\equiv\text{As}) = 2.12$  Å) und weist damit erheblichen Mehrfachbindungscharakter auf. Zusätzlich sind die Mn-As-Bindungen mit angegebenen Werten zwischen 2.51 und 2.57 Å deutlich gestreckt ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Mn}-\text{As}) = 2.40$  Å). Daher ließe sich **27** auch als  $\mu$ -As<sub>2</sub>-Dimangan-Komplex eines fixierten diatomaren As<sub>2</sub>-Moleküls interpretieren. Eine vergleichbare Bindungssituation findet sich auch im 1989 von Fenske *et al.* charakterisierten Komplex (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(As<sub>2</sub>)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>[33]</sup>

Bislang sind nur wenige strukturell charakterisierte Komplexe mit terminalem Arsen von Übergangsmetallen bekannt. Aus der Arbeitsgruppen um Scheer und Schrock wurde 1996 bzw. 1997 über die erfolgreiche Synthese eines Trisamidoamin-Wolfram-Komplexes (**28**, Schema 14) bzw. eines Trisamidoamin-Molybdän-Komplexes berichtet. In diesen befindet sich ein As-Atom, welches nur einfach-koordiniert und zugleich dreifach an das Metall-Atom



gebunden ist.<sup>[34]</sup> In beiden Arbeitsgruppen gelang die Einführung des As-Liganden durch Chlorid-Eliminierung in der Reaktion der entsprechenden Metallchloride mit Lithium-Organ arseniden. Dagegen beschrieben Cummins *et al.* 2009 die Synthese von Niob- und Molybdän-Komplexen mit terminalem Arsen durch Aktivierung elementaren Arsens (Schema 14), welches gasförmig in kaltem Toluol (–30 °C bis –40 °C) gelöst war.<sup>[35]</sup> Der Arsendampf ließ sich durch Erhitzen von grauem As auf etwa 650 °C erhalten.



**Schema 14.** Synthese von **28** und vereinfachte Formulierung der As<sub>4</sub>-Aktivierung an komplexiertem Niob zu einem μ-As<sub>2</sub>-Diniob-Komplex mit anschließender Reduktion.

Für die in Tabelle 3 referenzierten strukturell charakterisierten Komplexe mit terminalem Arsen wurde von den Autoren den jeweiligen Arsen-Metall-Bindungen signifikanter Dreifachbindungscharakter zugesprochen. Diese Annahmen konnten von den Autoren jeweils durch spektroskopische und theoretische Untersuchungen gestützt werden.

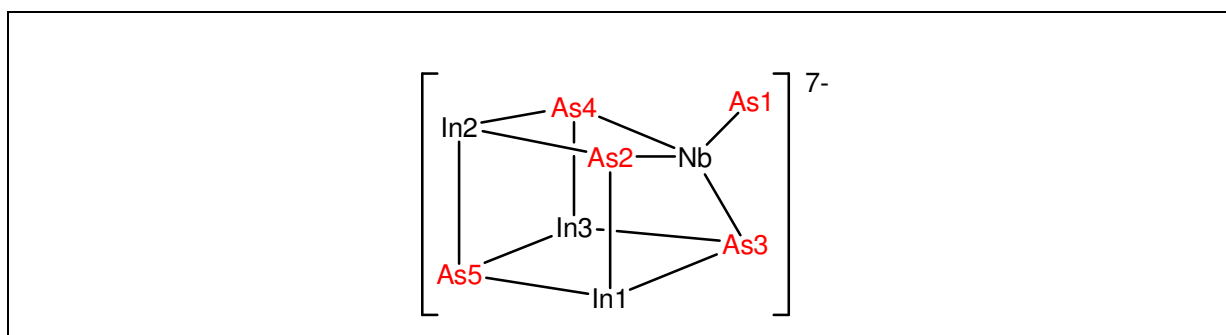
**Tabelle 3.** Arsen-Metall-Bindungslängen [Å] in Komplexen mit terminalem Arsen.

	d(As≡M)	Σr <sub>kov</sub> (As≡M)	Σr <sub>kov</sub> (As=M)	Referenz
As≡W[(Me <sub>3</sub> SiNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N]	2.290(1)	2.21	2.34	Scheer <i>et al.</i> <sup>[34a]</sup>
As≡Mo[(Me <sub>3</sub> SiNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N]	2.252(3)	2.19	2.35	Schrock <i>et al.</i> <sup>[34b]</sup>
As≡Mo[N <sup>t</sup> Bu](3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	2.2248(5)	2.22	2.39	Cummins <i>et al.</i> <sup>[35a]</sup>
{As≡Nb[N(CH <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu)(3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]} <sup>-</sup>	2.3078(5)	2.22	2.39	Cummins <i>et al.</i> <sup>[35b]</sup>

## 2.6 Arsen als terminaler Ligand in Übergangsmetall-Zintl-Phasen

Die klassische Zintl-Konzeption, welche ursprünglich nur für Hauptgruppenelemente definiert wurde, ist später unter Einbezug der Übergangsmetalle auf diese Elemente erweitert worden.<sup>[36]</sup> Jedoch wurden unter Berücksichtigung dieser Erweiterung im Gegensatz zu den zahlreichen bekannten Zintl-Ionen der Hauptgruppen-Elemente bislang noch weitaus weniger Zintl-Ionen mit d-Metallen beschrieben.<sup>[37]</sup> Eine allgemeine Einführung zu polyanionischen Zintl-Verbindungen findet sich in Kapitel 2.13.

Ein Beispiel einer ternären intermetallischen Phase mit Alkali-Kationen und Zintl Polyanionen, welche sich aus einem Vertreter der frühen Übergangsmetalle und Arsen zusammensetzen ist das 2003 von Sevov und Gascoin veröffentlichte  $K_9Nb_2As_6$  mit dem  $[Nb_2As_6]^{9-}$ -Nonaanion.<sup>[38]</sup> Bereits ein Jahr zuvor veröffentlichten beide Autoren eine quaternäre Zintl-Verbindung mit einem Element der frühen Übergangsmetalle und der Summenformel  $Cs_7NbIn_3As_5$ .<sup>[37]</sup> In diesem Salz finden sich neben den  $Cs^+$ -Kationen die voneinander isolierten Heptaanionen  $[NbIn_3As_5]^{7-}$ . Die strukturelle Besonderheit dieses Anions zeigt sich u.a. darin, dass ein As-Atom endständig an das Nb-Atom eines verzerrten  $[NbIn_3As_4]$ -Kubus gebunden ist (Schema 15). Für dieses Fragment beträgt die in der Struktur gefundene Nb–As1-Bindungslänge 2.390(2) Å und weist damit Mehrfachbindungsanteile auf (Tabelle 4).

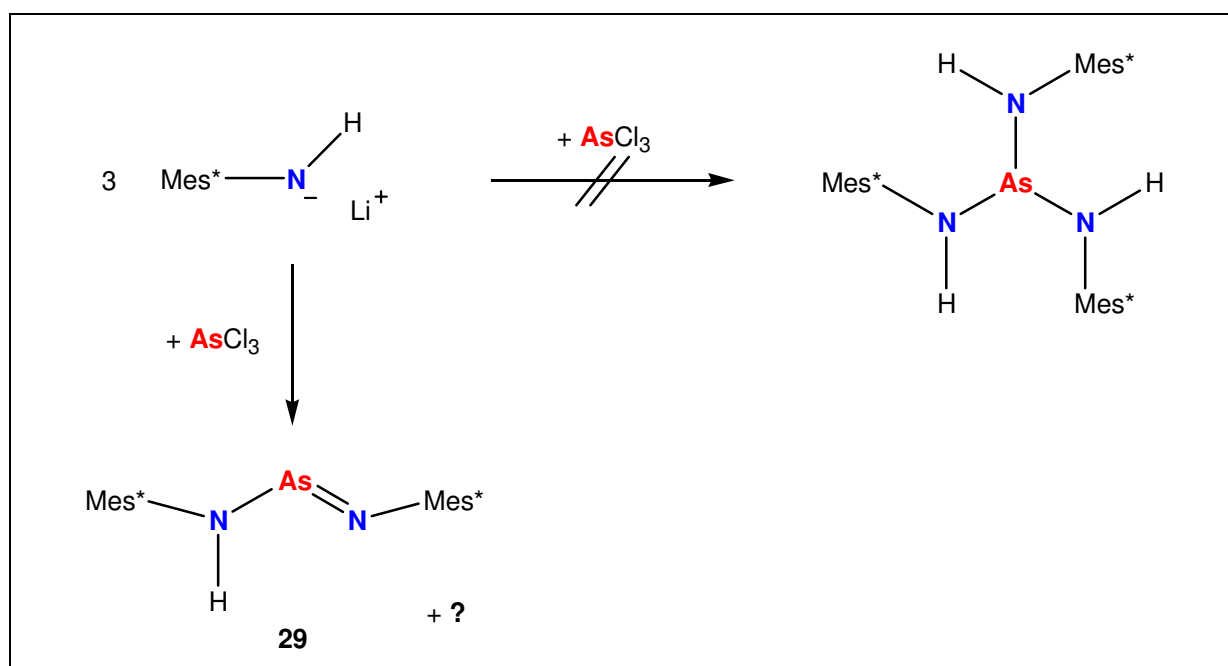


**Schema 15.** 3D-Strukturgraph des Hepta-Anions  $[NbIn_3As_5]^{7-}$ .

Auch in den Polyanionen  $[Nb_2In_{12}As_{18}]^{24-}$  in  $Cs_{24}Nb_2In_{12}As_{18}$  und  $[Nb_2In_6As_{10}]^{13-}$  in  $Cs_{13}Nb_2In_6As_{10}$  ist jeweils ein As-Atom als terminaler Ligand an das Niob-Zentrum gebunden. Für ersteres Anion beträgt der entsprechende Nb–As-Atomabstand 2.348(1) Å und für zweiteres 2.357(1) Å.<sup>[39]</sup> Für diese Anionen lassen sich somit noch stärkere Mehrfachbindungsanteile annehmen.

## 2.7 Iminoarsane

Den ersten strukturellen Nachweis einer N-As-Doppelbindung erbrachten Lappert und Mitarbeiter im Jahre 1986 mit der Isolierung eines Aminoiminoarsans (**29**, Schema 16).<sup>[40]</sup> Die Synthese von **29** beschrieben die Autoren durch Umsetzung von 3 Äquiv. Li[Mes\*NH] mit 1 Äquiv. AsCl<sub>3</sub>, ohne weitere Angaben zur Ausbeute oder der Bildung von Nebenprodukten.

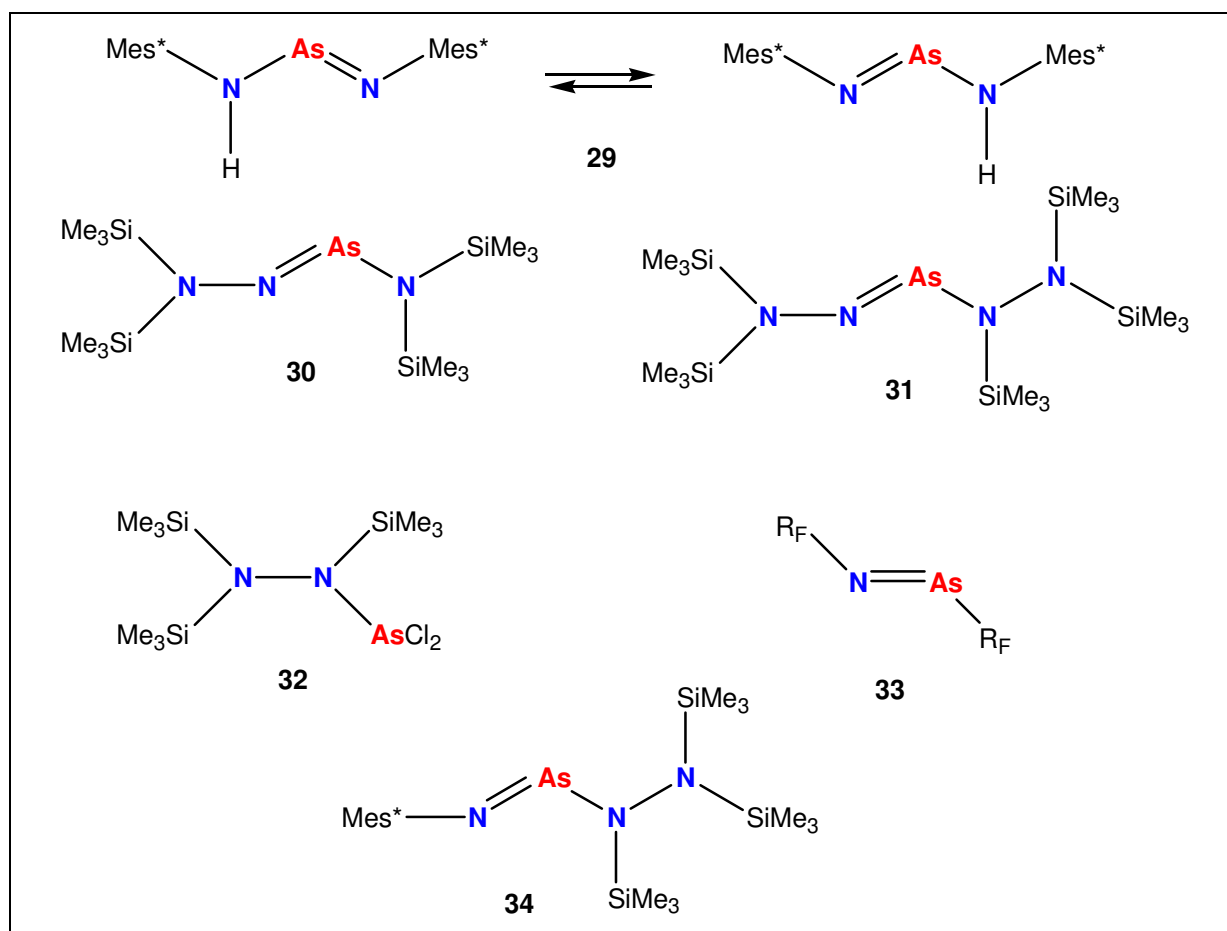


**Schema 16.** Synthese von **29** nach Lappert *et al.*<sup>[40]</sup>

Im Gegensatz dazu konnte für die Umsetzung von 3 Äquiv. Li[Mes\*NH] mit den schwereren Pn(III)-Halogeniden eine quantitative Aminierung zu Pn(HNMe<sup>\*</sup>)<sub>3</sub> (Pn = Sb, Bi) festgestellt werden.<sup>[41]</sup>

In der Struktur von **29** ließ sich die Position des N-gebundenen Protons nicht auf eines der beiden N-Atome fixieren, sondern nur fehlgeordnet an beiden N-Atomen finden. Von den Autoren wurde dazu auf das Vorliegen eines prototropischen Tautomerie-Gleichgewichtes hingewiesen, wie es in Schema 17 dargestellt ist. In der Struktur von **29** wurde somit beiden N-As-Bindungen Doppelbindungscharakter zugeschrieben (Tabellen 4 und 5).

In den frühen 90er Jahren berichteten Vasisht *et al.* über die Darstellung eines silylierten 2-Arsa-2-tetrazens und eines 3-Arsa-2-pentazens (**30** und **31**, Schema 17), wobei letzteres ein Hydrazinarsan darstellt.<sup>[42]</sup> Beide Verbindungen wurden von den Autoren ebenfalls als Aminoiminoarsane beschrieben, allerdings konnten keine röntgenkristallografischen



**Schema 17.** Übersicht der Verbindungen **29** - **34**. R<sub>F</sub> = 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

**Tabelle 4.** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in den Strukturen von **29**, **33** und **34**.

<b>29</b>	N1-As	1.714(7)	[40]
	N2-As	1.745(7)	
	N1-As-N2	98.8(3)	
<b>33</b>	N-As	1.707(2)	[43]
<b>34</b>	N1-As	1.708(3)	[44]
	N2-As	1.823(2)	
	N1-As-N2	104.0(1)	

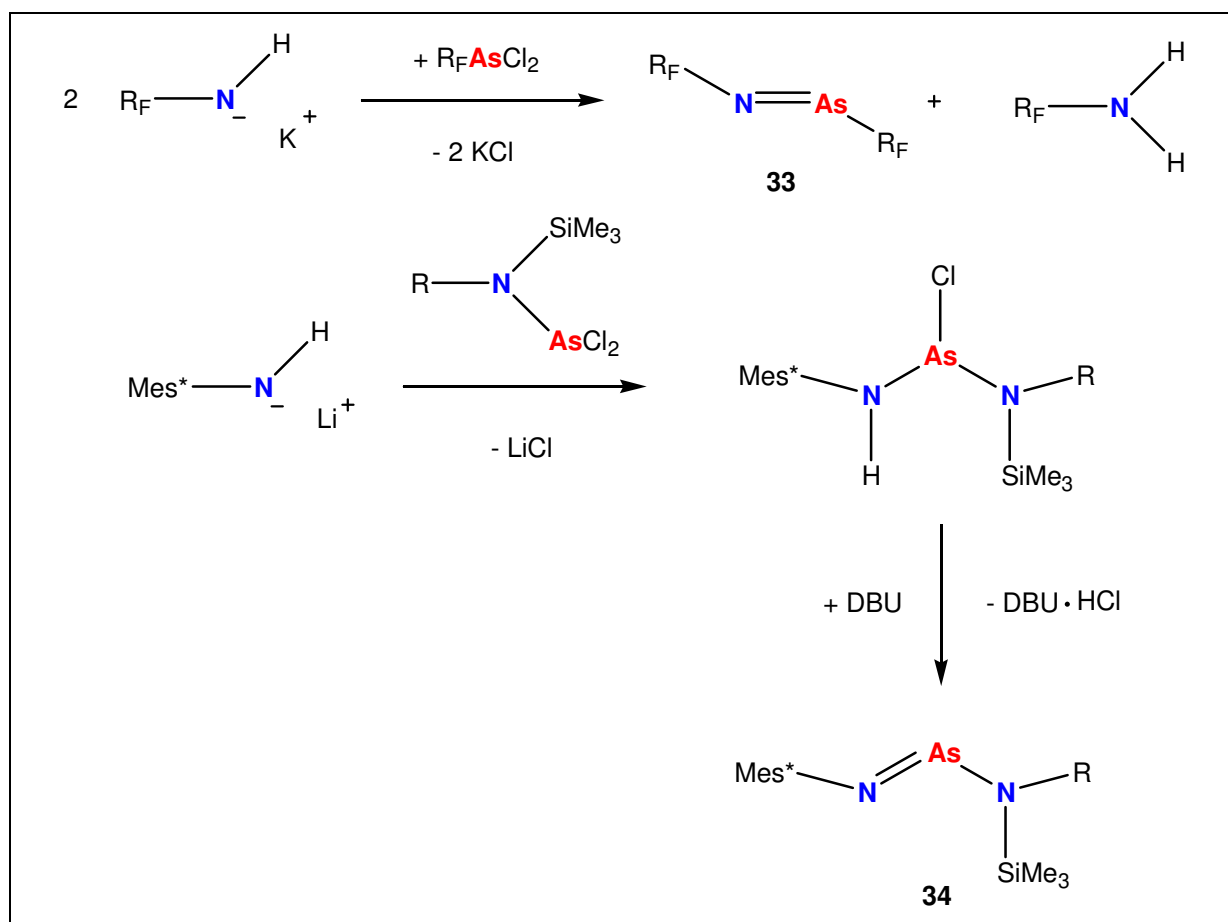
**Tabelle 5.** Summe der Kovalenzradien [Å] für N-N-, N-P- und N-As-Bindungen.

N-N	1.42	N-P	1.82	N-As	1.92
N=N	1.20	N=P	1.62	N=As	1.74
N≡N	1.08	N≡P	1.48	N≡As	1.60

Nachweise angeführt werden. Es soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass in der Arbeitsgruppe um Schulz *et al.* 2007 erstmals die strukturelle Aufklärung des silylierten Hydrazin(dichlor)arsans (**32**) gelang.<sup>[45]</sup>

Die erste Struktur eines reinen Iminoarsans lieferten Roesky *et al.* 1996 mit der Synthese von **33** aus einem Kaliumamid und einem Dichlorarsan unter Eliminierung von Kaliumchlorid und dem primären Amin (Schema 18).<sup>[43]</sup> Die N–As-Doppelbindung in **33** ist aufgrund der beiden sterisch anspruchsvollen und Elektronen-ziehenden 2,4,6-Tris(trifluormethyl)-phenyl-Substituenten kinetisch geschützt.

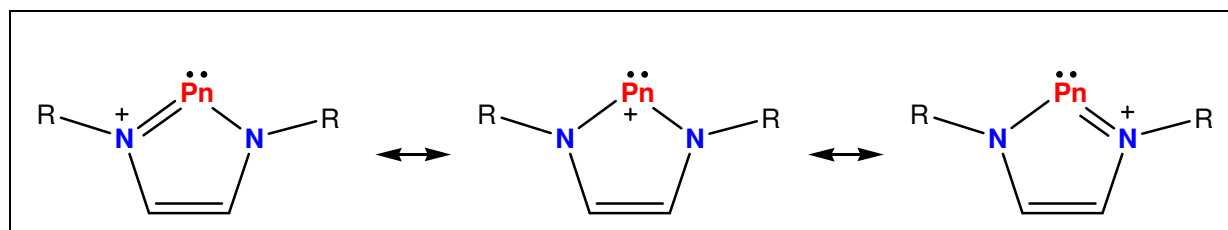
Darüber hinaus konnten Nieger *et al.* im Jahr 2000 durch die Synthese von **34** einen neuen Zugang zu Aminoiminoarsanen aufzeigen.<sup>[44]</sup> Dies gelang ihnen durch direkte HCl-Eliminierung von einem Bis(amino)chlorarsan durch Zusatz der Base DBU (DBU = 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-en) und Abtrennung des gebildeten Hydrochlorid-Salzes (Schema 18).



**Schema 18.** Synthesen von **33** und **34**;  $\text{R}_\text{F} = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{R} = \text{SiMe}_3$  oder  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ .<sup>[43,44]</sup>

## 2.8 *N*-heterocyclische Arsenium-Ionen

In der Literatur werden Kationen mit zweifach Amino-substituiertem Pniktogen-Zentrum (Bis(amino)pniktenium-Ionen) häufig als Carben-Analoga bezeichnet. Dies wird anhand der zentralen Resonanzformel in Schema 19 deutlich.

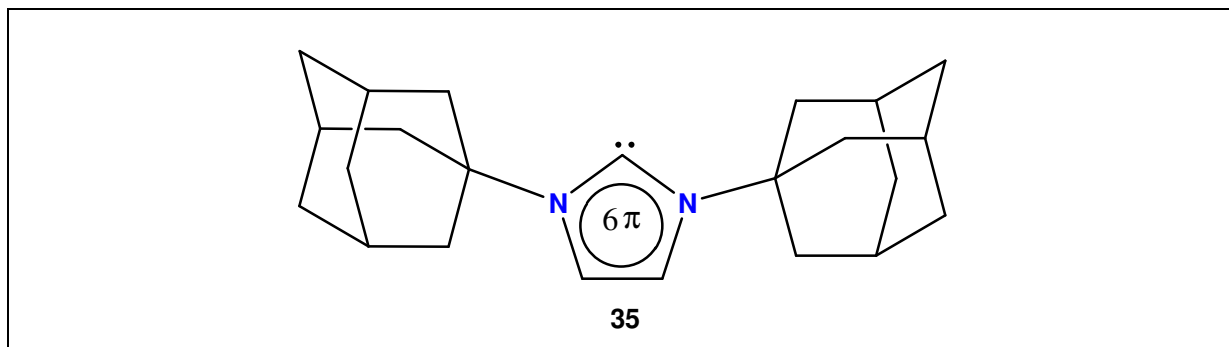


**Schema 19.** Mögliche mesomere Grenzformeln eines fünfgliedrigen *cyclo*-Bis(amino)pniktenium-Ions.

Carbene sind ungeladene Verbindungen mit di-valentem C-Atom und zwei formal freien Elektronen, wobei die beiden nichtbindenden Orbitale in Abhängigkeit vom Zustand des Systems von diesen Elektronen besetzt sind. Die Substanzklasse der Carbene wurde gemeinsam vom Nobelpreisträger des Jahres 1973,<sup>[46]</sup> Ernst Otto Fischer, sowie seinem Mitarbeiter Maasböl bereits 1964 in die Chemie eingeführt.<sup>[47]</sup> Nach ihrer Entdeckung setzte eine gleichsam stürmische Entwicklung der Carben-Chemie ein. Als anwendungsrelevant haben sich in zahlreichen Untersuchungen besonders die cyclischen Bis(amino)carbene (*N*-heterocyclische, vom Imidazol abgeleitete Carbene, NHCs) herausgestellt. Ein didaktisch anschaulicher Übersichtsartikel zu NHCs ist 2008 von Hahn und Jahnke erschienen.<sup>[48]</sup>

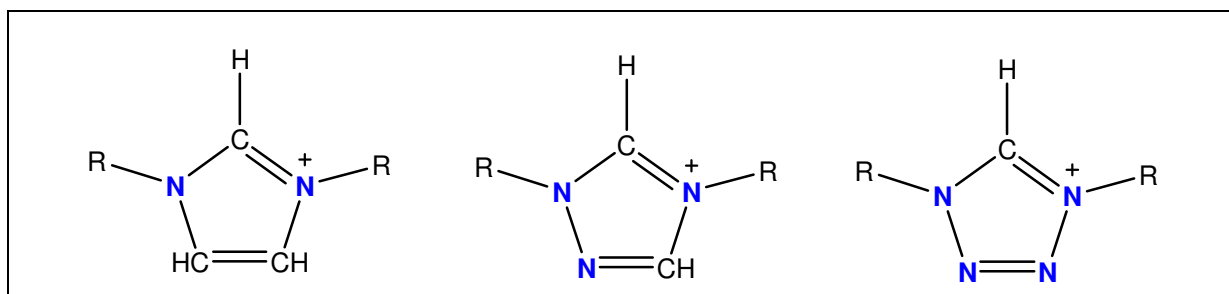
Die beachtliche thermische Stabilität von klassischen NHCs, wie z.B. die des 1,3-Diadamantyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-ylidens (**35**, Schema 20 ;der Zusatz -yliden gilt für eine Komponente, bei der zwei H-Substituenten durch zwei Elektronen oder durch ein Elektronenpaar ersetzt werden) mit einem bemerkenswerten Smp. von 240 °C, wird weniger durch kinetische sondern vielmehr durch thermodynamische Stabilisierung durch das über den starren fünfgliedrigen Cyclus konjugierte aromatische  $\pi$ -System erklärt.<sup>[49]</sup> Hierbei spielt der das Carben-Zentrum beidseitig flankierende Stickstoff eine entscheidende Rolle. Da das trigonal planar koordinierte trivalente N-Atom ein LP in einem 2p-Orbital besitzt, kann dieses effektiv Ladungsdichte in das leere 2p-Orbital des Carbens verschieben (+M-Effekt) und zusätzlich durch begünstigte orbitalsymmetrisch Wechselwirkung mit der C=C- $\pi$ -Bindung zur Stabilisierung des Heterocyclus durch Ausbildung eines Hückel-aromatischen  $6\pi$ -Systems beitragen, wie u.a. anhand thermodynamischer Rechnungen gezeigt werden konnte.

Maßgeblichen Anteil für die Stabilisierung des Carbens hat jedoch nicht die  $6\pi$ -Delokalisierung, sondern die  $\pi$ -Rückbindung der N–C–N-Einheit.<sup>[49]</sup> 1991 wurden von Arduengo III *et al.* mit der Struktur von **35** erstmals Strukturdaten eines freien Carbens veröffentlicht.<sup>[50]</sup>

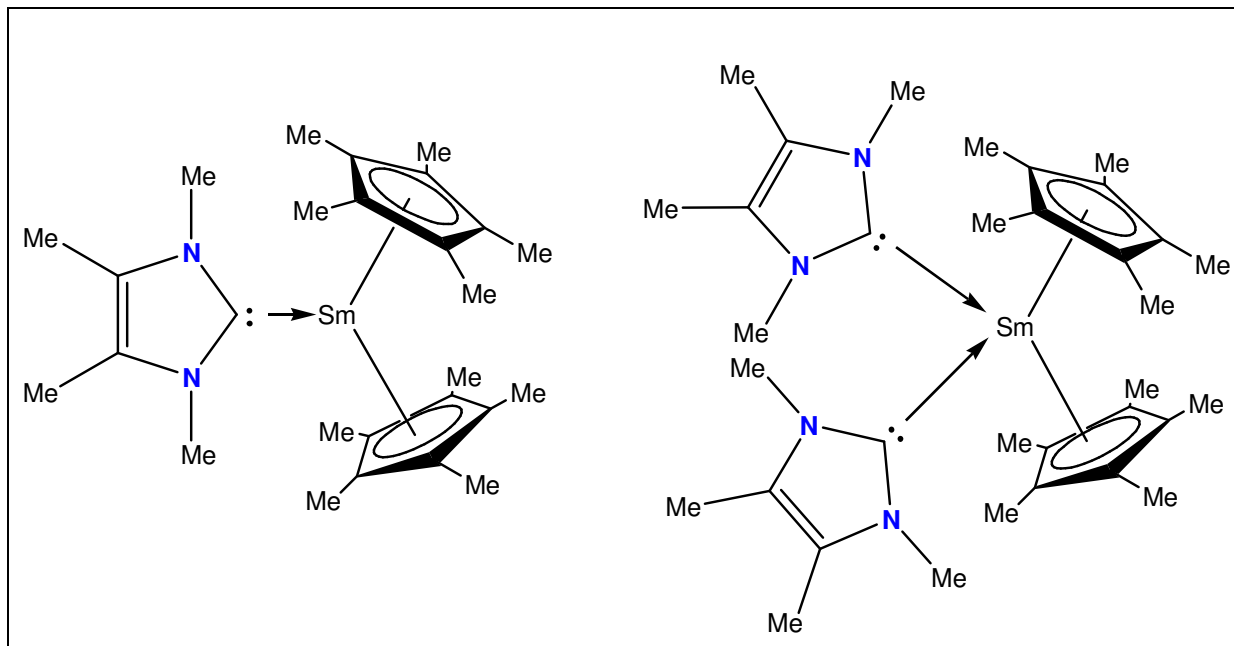


**Schema 20.** Grafische Darstellung des ersten strukturell charakterisierten freien Carbens.

Das hohe Interesse an den nucleophilen heterocyclische Ylidenen der Imidazolreihe beruht u.a. auf ihrer vielseitigen Anwendung. Zum einen dienen sie als Katalysatoren in der organischen Synthese, z.B. bei der oxidativen Benzoinkondensation von aromatischen Nitroverbindungen oder bei selektiven Formoinreaktionen von Formaldehyd zu  $C_2$ - bis  $C_6$ -Bausteinen. Zum anderen reagieren sie direkt oder in ionischer Form mit Komplexvorstufen zu Übergangsmetallkomplexen. Beispielsweise ersetzen NHCs in Reaktion mit Addukten der frühen Übergangsmetalle wie  $[MCl_4(THF)_2]$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) die neutralen Zweielektronenliganden. Metalle wie Cr, Mo oder W können nicht nur Imidazolium-Ionen sondern auch Tri- und Tetrazolium-Ionen (Schema 21) unter Ausbildung mehrkerniger Metallate zu Carbenliganden reduzieren. Sogar die kaum zur  $\pi$ -Rückbindung befähigten Seltenerdmetalle können durch NHCs komplexiert werden (Schema 22).<sup>[49]</sup>



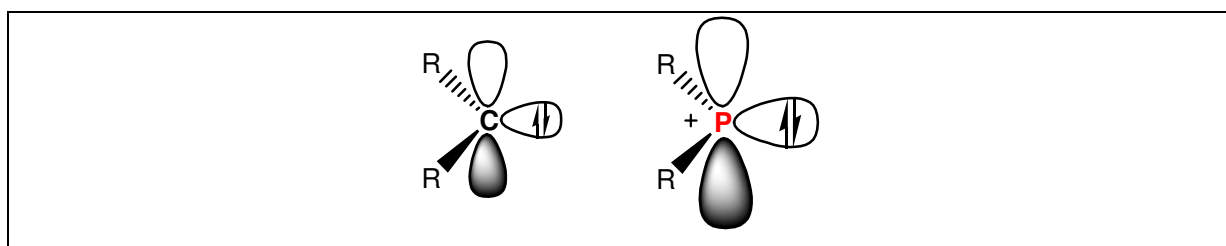
**Schema 21.** Azolium-Ionen im Lewis-Bild.



**Schema 22.** Dativ-Bindungsmodelle von Metallocen-Komplexen des Samariums.

Metallkomplexe mit Carbenliganden können in der Übergangsmetallkatalyse und Organometallicchemie eingesetzt werden.<sup>[49,51]</sup> Beispielsweise lassen sich Ruthenium(II)-Carbenkomplexe als Katalysatoren in der Olefin-Metathese einsetzen, da durch den starken  $\sigma$ -Donor-Charakter der Carbenliganden eine hohe Ladungsdichte am Metallzentrum induziert wird, welche sich durch das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis charakterisieren lässt.<sup>[52]</sup>

Maßgeblicher Grund für die Analogie-Bezeichnung von Carbenen und Pniktenium-Ionen  $[\text{PnR}_2]^+$  stellt die isolobale Beziehung zwischen dem zweifach-kordinierten C-Atom und dem zweifach-kordinierten Pn-Atom dar. Das Pn-Zentrum in  $[\text{R-Pn-R}]^+$  verfügt über ein LP mit  $\sigma$ -Donor-Charakter sowie ein formal unbesetztes p-Orbital mit  $\pi$ -Akzeptor-Charakter (Schema 23).<sup>[53]</sup>

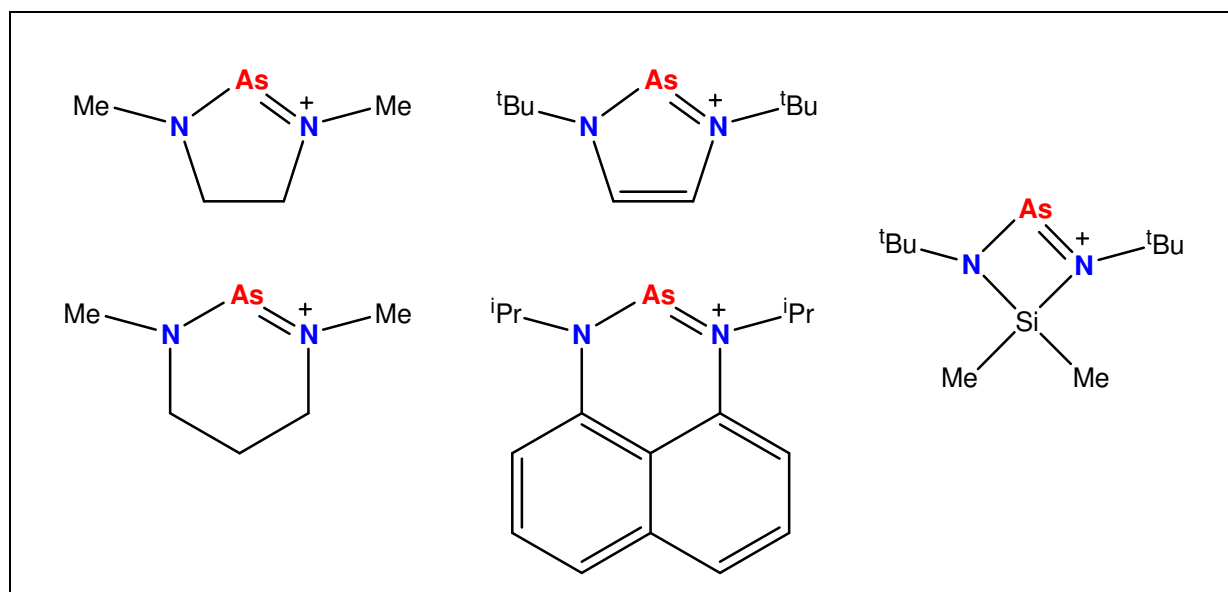


**Schema 23.** Skizzierung des winkelabhängigen Anteils des leeren 2p-Molekülorbitals und des LPs eines Carbens (links) sowie des leeren 3p-Molekülorbitals und des LPs eines di-substituierten Phosphenium-Ions (rechts) im Singulett-Grundzustand.



Fünfgliedrige *N*-heterocyclische Kationen der schweren p-Block-Elemente ( $n \geq 4$ ) wurden strukturell und theoretisch bereits mehrfach untersucht.<sup>[54]</sup> Analog zu den NHCs kommt es in *N*-heterocyclischen Pniktenium-Ionen durch heteroallylische Orbitalsequenz zu einem stabilisierenden Effekt der N–Pn–N- $\pi$ -Delokalisierung zwischen LP(N) und dem formal leeren p-Orbital des Pn-Zentrums. Einige strukturell bekannte Vertreter des Arsens sind in Schema 24 dargestellt.<sup>[54b,55]</sup>

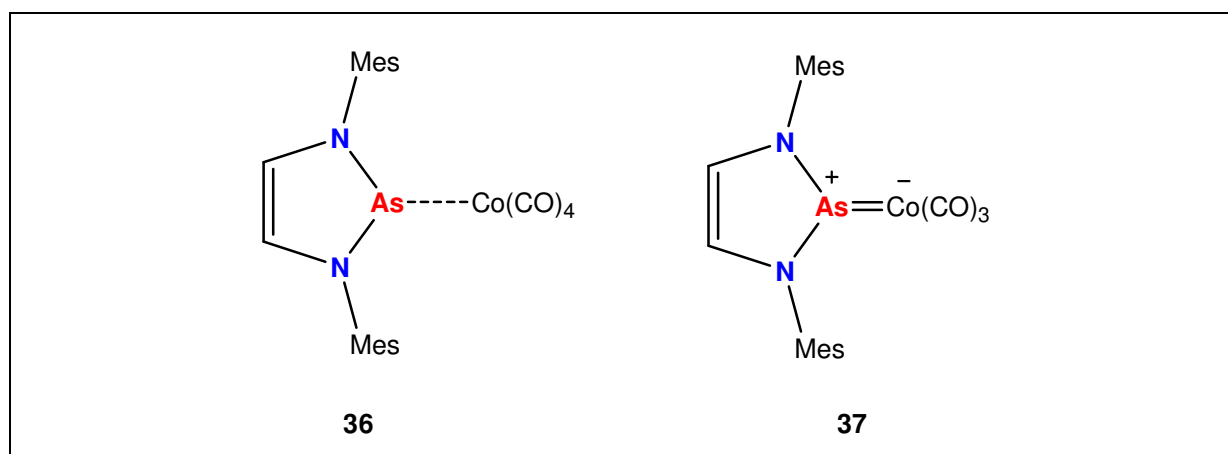
Viergliedrige Bis(amino)pniktenium-Ionen stellen anti-aromatische  $4\pi$ -Systeme mit hoher Ringspannung dar. Zwar trägt auch hier die elektronische LP(N) $\rightarrow$ p(Pn)-Konjugation zur Stabilisierung bei, allerdings muss zur Erklärung der Stabilität für Systeme mit sterisch sehr kleinen Substituenten wie R = <sup>t</sup>Bu statt einer nicht vorhandenen Wechselwirkung mit einem C=C- $\pi$ -System eine zusätzliche Wechselwirkung der LP(N) mit dem Silicium-Zentrum angenommen werden. Die bedeutsamen Wechselwirkungen von LP(N) mit i.d.R. partiell positiv geladenen *N*-gebundenen Si-Zentren wurden in der Vergangenheit bereits vertiefend untersucht.<sup>[56]</sup> Für ein in Schema 24 dargestelltes viergliedriges Bis(amino)arsenium-Ion liegen im Gegensatz zu derartigen schwereren Antimon- und Bismuth-Analoga bislang keine Strukturdaten vor.<sup>[57]</sup>



**Schema 24.** Vertreter bekannter cyclischer Bis(amino)arsenium-Ionen.

Sowohl vier- als auch fünfgliedrige Bis(amino)pniktenium-Ionen unterliegen erhöhter Aufmerksamkeit, da sie anwendungsbezogen ebenso wie die Carbene potentielle Funktionalität als einzähnige Zweielektronenliganden von Übergangsmetallkomplexen aufweisen.<sup>[58]</sup>

In Schema 25 sind beispielhaft zwei strukturell beschriebene Cobalt-Komplexe mit Bis(amino)arsenium-Liganden dargestellt.



**Schema 25.** Strukturformeln von **36** und **37**.

Während der As-Co-Atomabstand in **36** einen beachtlichen Wert von 2.7263(4) Å aufweist, beträgt der As-Co-Abstand in **37** nur 2.129(1) Å ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As}-\text{Co}) = 2.32 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As}=\text{Co}) = 2.17 \text{ \AA}$ ). Gudat *et al.* interpretieren **36** daher als einen Donor-Akzeptor Komplex, wohingegen sie für **37** eine formale Doppelbindung annehmen, welche aus Überlagerung einer dativen (Ligand  $\rightarrow$  Metall)- $\sigma$ -Bindung und einer retro-dativen (Metall  $\rightarrow$  Ligand)- $\pi$ -Bindung resultiert.<sup>[58b]</sup>

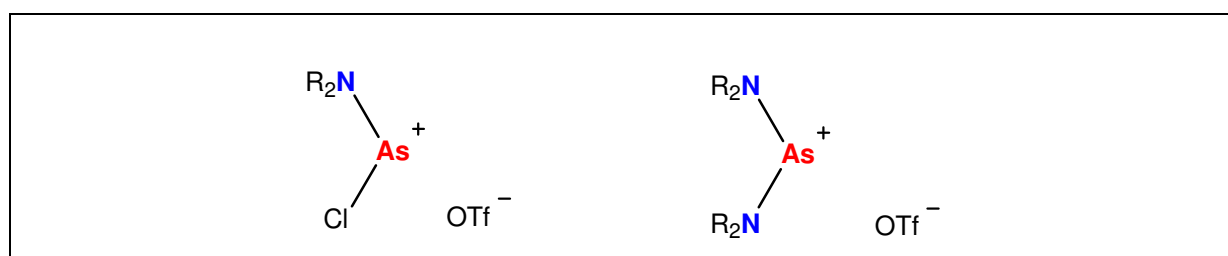
2007 wurden von Tuononen *et al.* Berechnungen zu gesättigten cyclischen Gruppe 15-Carbenanaloga, wie sie in Schema 19 (S.19) dargestellt sind, veröffentlicht (R = H).<sup>[53]</sup> Die auf der MO-Theorie basierenden Untersuchungen ergaben, dass sich die  $\sigma$ -Donor-Eigenschaft und damit die Nucleophilie eines Pniktenium-Zentrum verbessert, je höher die Energie des LP ( $E_{\text{LP}}$ ) ist. Zudem verbessert sich die  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaft, je niedriger die Energie des  $p_{\pi}$ -Akzeptor-Orbitals ( $E_{\text{p}}$ ) ist. Für eine effektive Ligand-Metall-Bindung, wie sie für **37** in Schema 25 dargestellt ist, sollte die Energie-Differenz  $\Delta E = E_{\text{p}} - E_{\text{LP}}$  möglichst gering sein. Für die Pniktenium-Ionen (Schema 19, Pn = P, As, Sb) wurden  $\Delta E$ -Werte zwischen 4.0 und 5.2 eV berechnet. Für das entsprechende NHC ergab sich dagegen ein  $\Delta E$ -Wert von 7.5 eV. Im Vergleich mit entsprechenden Carbenanaloga anderer Hauptgruppen mit leeren  $p_{\pi}$ -Orbitalen weisen die Carbenanaloga der Gruppe 15 durch ihre energetisch relativ niedrig liegenden  $p_{\pi}$ -Orbitale in Kombination mit ihrer positiven Ladung als Kationen die besten  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften und damit exzellente Voraussetzungen zur Ausbildung von Rückbindungen mit Übergangsmetall-Fragmenten auf.

## 2.9 Acyclische Bis(amino)arsenium-Ionen

Der Einfluss der Substituenten R auf das Carben-analoge Verhalten acyclischer di-koordinierter Phosphenium-Ionen  $[\text{R}_2\text{P}]^+$  wurden in der Vergangenheit umfangreich untersucht.<sup>[59]</sup> Auch über die Synthese und Charakterisierung zahlreicher Salze diamino-substituierter Phosphenium-Kationen  $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}]^+$  wurde berichtet.<sup>[54,60]</sup> Im Gegensatz dazu ist äußerst wenig zu strukturellen Untersuchungen der analogen Arsenium-Kationen bekannt. Nur die Strukturen des  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{As}]^+$ -Kations innerhalb verschiedener Gallat-Salze wurden bislang veröffentlicht.<sup>[61]</sup>

Generell sind die Beschreibungen anderweitiger nicht-cyclischer di-koordinierter Arsenium-Ionen  $[\text{R}_2\text{As}]^+$  rar. Nur die beiden Arsenocenium-Ionen  $[\text{Cp}^*_2\text{As}]^+$  und  $[\text{Cp}^*\text{AsCl}]^+$  wurden bislang strukturell charakterisiert.<sup>[62]</sup>

Wolf *et al.* schrieben 1992 über die Synthese von gleich fünf OTf-Salzen (Schema 26), allerdings konnten nur  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten geliefert werden.<sup>[63]</sup> In der einzigen zu  $[\text{Et}_2\text{NAsCl}][\text{OTf}]$  durchgeführten IR-Analyse wurde zudem die As–Cl-Streckschwingung als vermisst angegeben. Die Existenz dieser Salze bleibt demnach ungewiss.



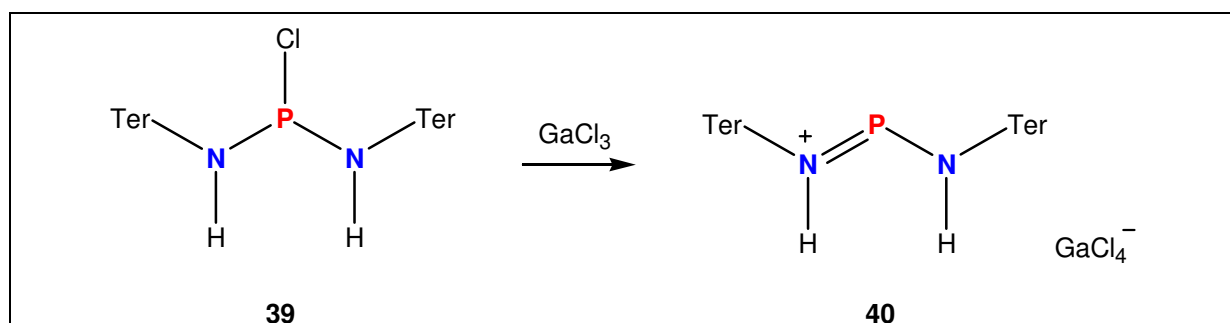
**Schema 26.** Vermutete acyclische Aminoarseniumsalze. Links: R = Me, Et,  $^i\text{Pr}$ . Rechts: R = Me, Et.<sup>[63]</sup>

Im Jahr 1996 wurde von Burford *et al.* erstmalig die Synthese und Struktur des Bis(amino)phosphenium-Salzes **38** (Schema 27,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 272 ppm) veröffentlicht.<sup>[64]</sup> Verbindung **38** stellt im Gegensatz zu den Salzen mit vollständig substituierten Aminogruppen der Kationen  $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}]^+$  ein NH-funktionalisiertes Kation dar. Die Autoren gelangten zu **38** über die Reaktion des Phosphadiazonium-Salzes **7** mit  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$ . Diese Reaktion kann formal als Insertion einer N–P-Einheit in eine N–H-Bindung betrachtet werden. Wie durch die dargestellten Resonanzformeln von **38** deutlich wird, sind die N-Atome mit dem P-Atom jeweils über Doppelbindungen (speziell in dieser Struktur aufgrund der Kristallsymmetrie identisch) miteinander verknüpft ( $d(\text{N}–\text{P}) = 1.617(3) \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{N}=\text{P}) = 1.62 \text{ \AA}$ ).



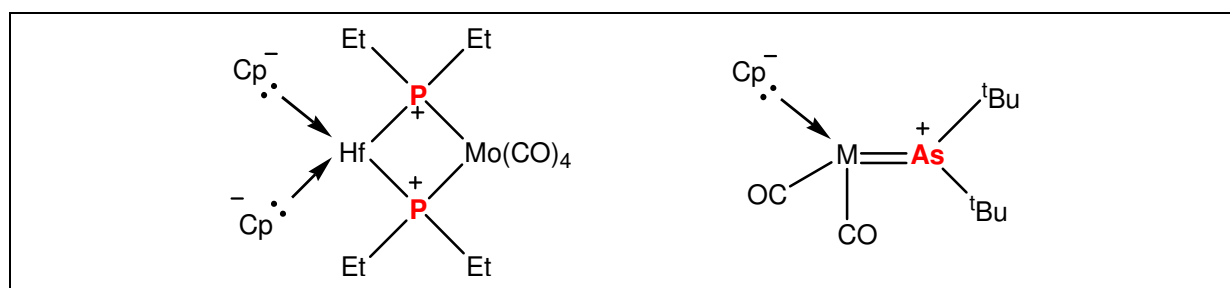
**Schema 27.** Synthese von **38** nach Burford *et al.*<sup>[64]</sup>

2012 wurde von Schulz *et al.* die Synthese und Struktur des Bis(amino)phosphenium-Salzes **40** (Schema 28,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 250 ppm) veröffentlicht.<sup>[65]</sup> Im Gegensatz zur Synthese von **38** erfolgte hier die Synthese ausgehend von einem Bis(amino)chlorarsan (**39**) durch Chlorid-Abstraktion mit Hilfe der Lewis-Säure  $\text{GaCl}_3$ . Auch hier liegen N–P-Doppelbindungen vor ( $d(\text{N–P}) = 1.635(1) \text{ \AA}$  und  $1.626(1) \text{ \AA}$ ).



**Schema 28.** Synthese von **40** nach Schulz *et al.*<sup>[65]</sup>

Auch die Koordinations-Chemie acyclischer di-alkylierter Phosphenium- und Arsenium-Ionen in Funktion als Liganden wurde schon mehrfach untersucht. In Schema 29 sind exemplarisch ein heterobimetallischer Komplex von Baker *et al.* dargestellt sowie die Dativ-Bindungsmodelle von einkernigen Komplexen des Molybdäns bzw. Wolframs von Malisch *et al.* Letztere gelten als erste Komplexe mit einer Doppelbindung zwischen Arsen und Übergangsmetallen.<sup>[66]</sup>



**Schema 29.** Modelle von Metallkomplexen mit di-alkylierten Pniktenium-Liganden ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ).<sup>[66]</sup>

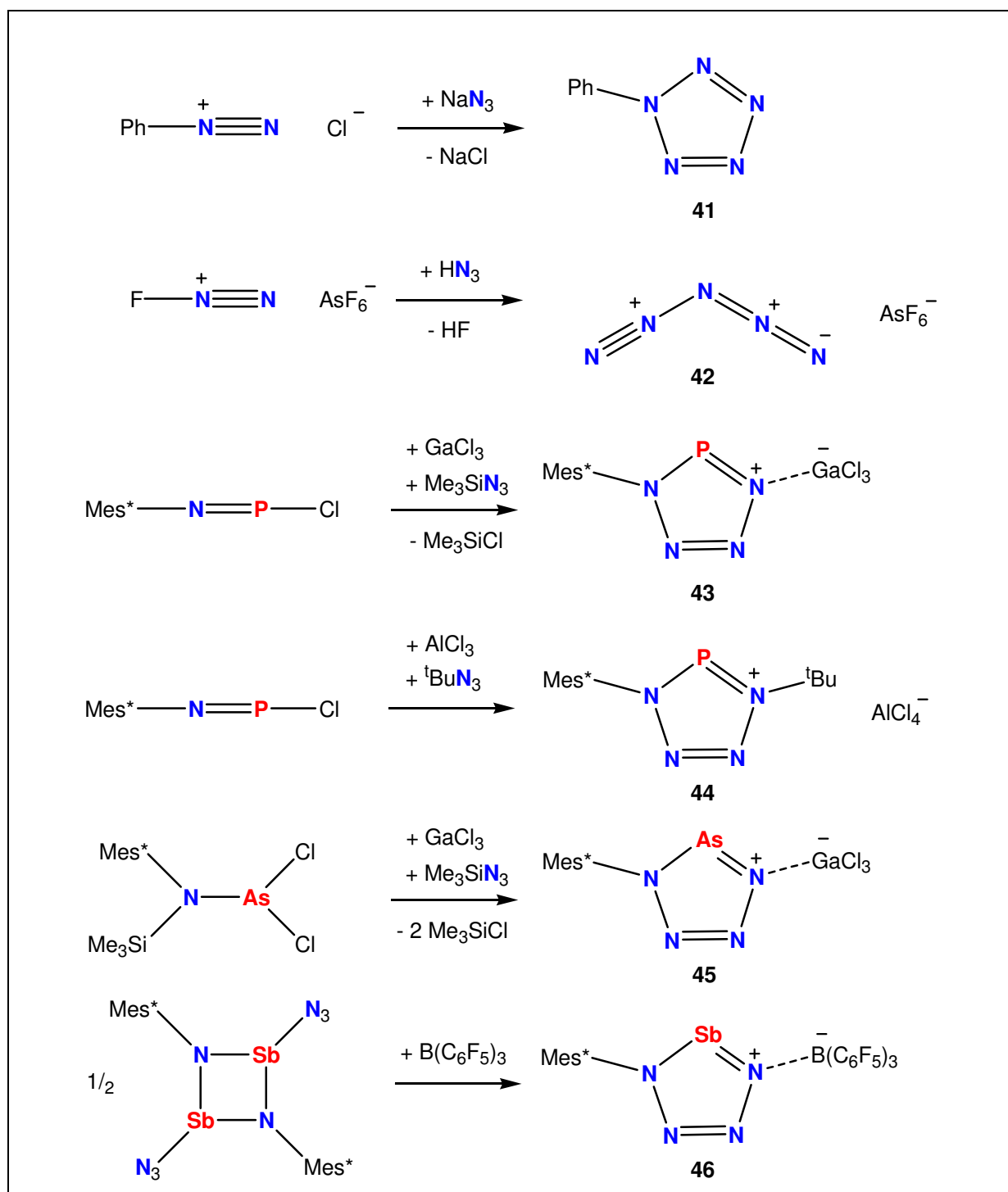
## 2.10 Pentazole und Tetrazapniktole

Das Interesse an stickstoffreichen fünf-gliedrigen Heterocyclen ist vor allem im Rahmen von Machbarkeitsstudien von grundwissenschaftlicher Bedeutung. In den späten 1950er Jahren konnten erstmals Nachweise der Synthese von Arylpentazolen erbracht werden.<sup>[67]</sup> Im Jahre 1983 konnte von Dunitz *et al.* erstmalig die Struktur des Phenylpentazolderivates N<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NMe<sub>2</sub> bestimmt werden, 2002 gelang Müller *et al.* auch die strukturelle Charakterisierung von N<sub>5</sub>-Ph (**41**, Schema 30).<sup>[68]</sup> Die Stabilisierung des Pentazolrings durch  $\pi$ -Konjugation mit dem Phenylring wird aus den beschriebenen Struktur-Parametern deutlich, denn das gesamte Molekül ist fast planar.

Ein Pentazonium-Kation N<sub>5</sub><sup>+</sup> konnte spektroskopisch im Salz [N<sub>5</sub>][AsF<sub>6</sub>] nachgewiesen werden. Allerdings wird für dieses Kation im Gegensatz zur Ring-Struktur von Pentazolen eine gewinkelte Struktur diskutiert (**42**, Schema 30).<sup>[69]</sup> Pentazolid-Anionen N<sub>5</sub><sup>-</sup> konnten zwar bislang nicht synthetisiert werden, die Möglichkeit ihrer Funktion als Liganden von Metall-Komplexen wurde jedoch am Beispiel des Eisen-Bispentazols Fe( $\eta^5$ -N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, welches isoelektronisch zu Ferrocen ist, bereits theoretisch untersucht.<sup>[70]</sup>

Während zur Synthese von zyklischen Pentazolium-Ionen bislang keine Literatur verfügbar ist, konnten die isovalenzelektronischen Tetrazaphosphole über [2+3]-Cycloadditionsreaktionen erhalten werden.<sup>[71]</sup> Auch ein Tetrazaarsol (**45**) konnte von Schulz *et al.* über eine Cycloaddition dargestellt und strukturell untersucht werden. Dabei wurde das Aminoarsan Mes\*N(SiMe<sub>3</sub>)AsCl<sub>2</sub> direkt mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> und GaCl<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht.<sup>[72]</sup> Das bislang einzig bekannte Tetrazastibol (**46**) hingegen, welches als B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Addukt stabilisiert ist, stellt nur formal ein [3+2]-Cycloadditionsprodukt dar, da die Adduktbildung über eine Isomerisierungsreaktion in der Umsetzung des Diazids [Mes\*N<sub>2</sub>SbN<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit der Lewis-Säure B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> erfolgte.<sup>[73]</sup>

Das bislang einzig strukturell bekannte Tetrazaphospholium-Ion ist das 1993 von Niecke *et al.* veröffentlichte Phospholium-Derivat welches jedoch ein echtes Cycloadditionsprodukt darstellt (Schema 30).<sup>[74]</sup>



**Schema 30.** Synthesen von **41** – **46** (siehe Text oben).

## 2.11 Arsen in der Industrie: Gallium-Arsenide

Das Element Arsen wird industriell im Tonnenmaßstab fast ausschließlich als Gallium-Arsenid GaAs verarbeitet, vorrangig in der Halbleiter-, Elektronik-, und Optoelektronikindustrie, aber auch in nachgelagerten Industrien wie der Medizin- und Weltraumtechnik. Hauptsächlich werden elektronische dotierte Bauelemente hergestellt, die auf dem binären Grundmaterial GaAs basieren.

GaAs steht als sog. III-V-Hochleistungs-Verbundhalbleiter in direkter Konkurrenz mit den gebräuchlichsten Halbleiterwerkstoffen Silicium und Germanium. Obwohl in den letzten Jahren kontroverse Diskussionen durch das *Risc Assessment Committee* (RAC) der Europäischen Chemikalien Agentur (ECHA) über die Herstellungsverfahren dieser Verbindung in Europa aufgekommen sind, wird die Forschung an diesem Material dennoch unnachgiebig vorangetrieben.<sup>[75]</sup> Massive Kritik am Vorgehen der ECHA wurde insbesondere vom Industrieverband für Photonik und Präzisionstechnik SPECTARIS und vom Fraunhofer Institut IAF in Freiburg geäußert, denn die Vorteile der Kombination von Gallium und Arsen resultieren in einzigartigen Hochfrequenz-, Rausch- und Lichtemissions-Charakteristika. GaAs wird daher zum einen als Material in Transistoren und Detektoren verwendet, welche nicht nur in leistungsfähigen Endgeräten und Basisstationen neuester Mobilfunkgenerationen sondern standardmäßig in der Mikrowellen- Telekommunikations- und Satellitentechnik verbaut werden. Zum anderen wird GaAs für optische Hochgeschwindigkeits-Netzwerke, Hochleistungslaserdioden, photovoltaische Bauelemente und ultrahelle LEDs benötigt.

In Deutschland werden GaAs-Wafer derzeit nur von der Freiburger Compound Materials GmbH (Sachsen) produziert, die allerdings rund ein Drittel des Weltmarktes von ca. 200 Jahrestonnen bedienen (Stand: 2010).<sup>[76]</sup>

Ein weiteres Forschungsgebiet der praxisbezogenen Anwendung von GaAs ist die Entwicklung von digitalen energieauflösenden GaAs-Röntgendetektoren für hoch aufgelöste Bilder („farbiges“ Röntgen) in der Dentalmedizin und Mammografie. Projekte werden dazu vom Freiburger Materialforschungszentrum der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg durchgeführt. GaAs-dotierte Materialien lassen sich durch metallorganische Gasphasenepitaxie herstellen, worin als Ausgangsstoffe beispielsweise Moleküle wie GaMe<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> oder As(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zum Einsatz kommen.<sup>[77]</sup>

## 2.12 Lithium-Arsenide

Die Schmelzreaktion von Lithium und Arsen in einem molaren Verhältnis von 1:1 führt zur Bildung von LiAs, für welches kovalente As–As-Bindungen und metallische Li–As- und Li–Li-Bindungen mit unendlichen koaxial verlaufenden As- und Li- Ketten angenommen wurden.<sup>[78]</sup> Entsprechend weiterer Untersuchungen sind die As-Zentren besser als As<sup>-</sup>-Ionen innerhalb unendlicher polyanionischer Ketten mit Helix-Struktur aufzufassen.<sup>[79]</sup>

Die Struktur von Li<sub>3</sub>As wurde erstmalig von Brauer und Zintl beschrieben.<sup>[80]</sup> Sie gehen dabei von Li<sup>+</sup>-Kationen und stark polarisierten As<sup>3-</sup>-Anionen aus. In späteren Veröffentlichungen sind für Li<sub>3</sub>As alternierende Li- und Li<sub>2</sub>As-Schichten beschrieben.<sup>[81]</sup> Zintl *et al.* erhielten dieses Metall-Salz durch Kombination der Elemente in flüssigem NH<sub>3</sub>, gefolgt von Temperierung im Vakuum bis auf 623 K.

Im Jahre 2005 wurde die Reaktion von Li und As in flüssigem NH<sub>3</sub> von Korber *et al.* erneut aufgegriffen.<sup>[82]</sup> Die Tatsache berücksichtigend, dass die meisten bekannten Ammoniakate bei RT als nicht stabil beschrieben sind, erwärmte die Korber-Gruppe die Reaktionlösung nicht über 238 K. Nach fünf Tagen konnten sie rote Kristalle der Konstitution [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>As<sub>7</sub>·NH<sub>3</sub> isolieren und charakterisieren. Damit war erstmalig der strukturelle Beweis für eine stattfindende Reduktion elementaren Arsens durch Lithium-Metall in NH<sub>3</sub> unter Bildung eines trianionischen Heptaarsenids erbracht, welches von Zintl *et al.* über 70 Jahre zuvor in der Bildung eines Polyanions mit der Konstitution [As(As)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> formuliert wurde.<sup>[83a]</sup>



## 2.13 Zintl-Polyarsenide

„Über die Fähigkeit der Elemente zur Bildung negativer Ionen“ berichteten Zintl und Mitarbeiter (Univ. Freiburg) von 1931 bis 1938 in einer ganzen Serie an veröffentlichten Mitteilungen über Metalle und Legierungen, in welchen der Übergang vom Salz zum Metall erstmalig fundamental erörtert wird.<sup>[83]</sup> Die Lehren von Zintl und deren Erweiterungen wie etwa die Zintl-Klemm-Busmann-Konzeptionen<sup>[84]</sup> zu den letztlich nach ihm benannten Zintl-Anionen sind zu einer Bedeutung gelangt, deren Ausmaß sich bis heute kaum abschätzen lässt. Ausschlaggebend dafür ist zum einen schon allein die Vielfalt an Verbindungen, die sich innerhalb dieser Konzeptionen einordnen lassen, welche dazu dient, eben diese „besonderen“ Verbindungen kategorisierten systematischen Beschreibungen zu unterwerfen. Von Zintl *et al.* wurden jene Elemente des Kurzperiodensystems erfasst, welche in der Lage sind, durch Reduktion mehratomige Polyanionen zu bilden. Der Tatsache genügend, dass es sich unabhängig vom Verfahren der Darstellung stets um Produkte vorrausgegangener reduktiver Prozesse handelt, ist es von essentieller Bedeutung, ein Reaktionssystem mit solchen Rahmenbedingungen zu schaffen, dass eine Reduktion überhaupt erst ermöglicht werden kann. Zusätzlich zu den physikalischen Rahmenbedingungen wie Druck und Temperatur kommt auch der Stöchiometrie und dem Reaktionsmedium der Reaktionsteilnehmer mitentscheidende Bedeutung zu. Beispielsweise konnten Zintl *et al.* nur deshalb zu ihren Entdeckungen gelangen, indem sie Alkali- und Erdalkalimetalle nicht wie herkömmlich in oxydierenden Brønsted-Säuren lösten, sondern stattdessen in wasserfreiem flüssigen Ammoniak. Die Eigenschaft von flüssigem  $\text{NH}_3$  ein Alkalimetall wie Li zu lösen war ausschlaggebend für die erfolgreiche Reduktion von vielen Elementen, welche im PSE rechts des d-Blocks zu finden sind.<sup>[85]</sup> Beim Lösungsprozess des Metalls in flüssigem trockenem  $\text{NH}_3$  bilden sich freie Elektronen, welche durch Lösemittelmoleküle komplexiert werden, was an der charakteristischen tiefblauen Färbung optisch deutlich zu erkennen ist. Auch die gebildeten Metall-Kationen bilden mit den Solvens-Molekülen ionische Komplexe. Durch eine solche ammoniakalische Metall-Lösung ist es möglich, Elektronen beispielsweise auf elementare Post-Übergangsmetalle zu übertragen.

Für voluminöse schwach koordinierene Mono-Anionen wie beispielweise  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  kann eine Verteilung der negativen Ladung über das gesamte Anion angenommen werden.<sup>[86]</sup> Im Gegensatz dazu findet sich die Ladung in Zintl-Polyanionen an expliziten Atomlagen lokalisiert. An diesen Atomlagen erfolgt eine starke Koordination zu den Gegenionen. Die

Gegenionen sind in Zintl-Salzen in der Regel solvatisiert. Sie beanspruchen also je nach Art des Anions eine ganz spezielle Koordinationssphäre. Dies bedeutet, dass sich für ein und dasselbe Anion in ein und demselben Lösemittel nicht in jedem Falle einfach die Gegenionen formal austauschen lassen.

Für die Kristallisation von Polyarseniden aus einer flüssigen Lösung sind drei Variablen maßgebend - zum einen die Art der Gegenionen, zum anderen die Art des Lösemittels, aber auch die Art der Reaktionsführung. Alle drei Faktoren beeinflussen durch die resultierende effektivste Stabilisierung der lokalisierten Ladung Konstitution und Struktur des Anions.

Aus der Kombination von Lithium und Arsen in flüssigem  $\text{NH}_3$  resultiert das Kristallwachstum eines Salzes der Konstitution  $[(\text{NH}_3)_4\text{Li}]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ .<sup>[82]</sup> Dagegen resultiert aus der Kombination von Natrium und Arsen in selbigem Lösemittel ein Salz der Konstitution  $[(\text{NH}_3)_5\text{Na}]_2\text{As}_4 \cdot 3 \text{NH}_3$ .<sup>[87]</sup> Es hat sich also im Falle von solvatisierten  $\text{Li}^+$ -Ionen die Bildung des  $\text{As}_7^{3-}$ -Ions als Trilithium-Salz als günstigstes Produkt der Ladungsstabilisierung erwiesen. Dagegen vermögen solvatisierte  $\text{Na}^+$ -Ionen in analoger Reaktionsführung das  $\text{As}_7^{3-}$ -Ion in  $\text{NH}_3$  in gleicher Koordination offensichtlich nicht zu stabilisieren. Stattdessen wird in anderer Koordination das Ion  $\text{As}_4^{2-}$  stabilisiert.

Dieser Vergleich gilt nur für gleiche Reaktionsbedingungen, also im konkreten Fall für das Mischen zweier Elemente im gleichen Lösemittel. Wird dagegen die Reaktionsführung geändert und die vier Elemente Arsen, Aluminium, Lithium und Calcium in  $\text{NH}_3$  gerührt, so entsteht das Salz  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{As}_4$ .<sup>[88]</sup>

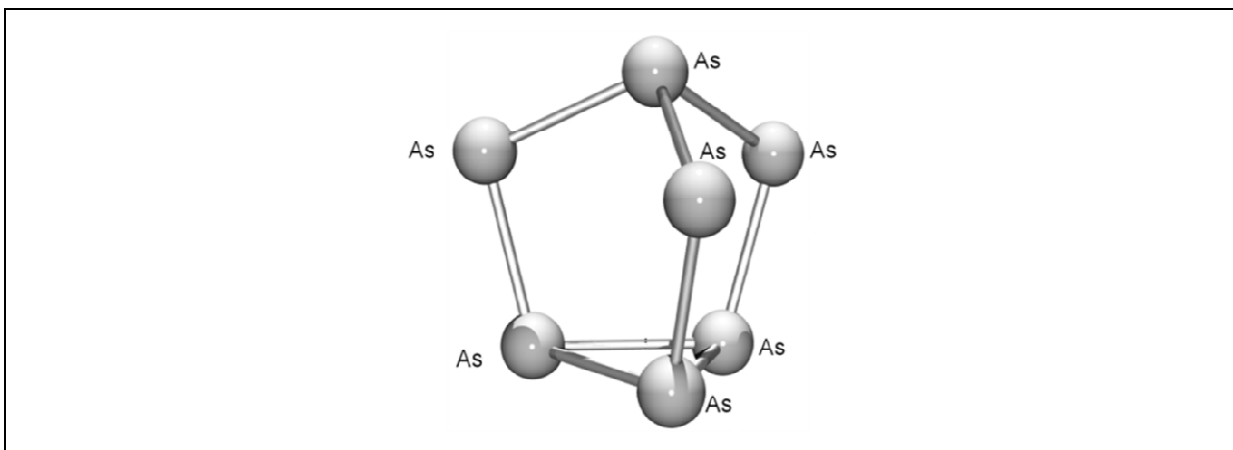
Wird die Variable des Alkalimetalls konstant gehalten und zusätzlich zur Reaktionsführung auch das komplexierende Lösemittel variiert, so kristallisiert beispielsweise im Kalium-Arsen-System das Ion  $\text{As}_4^{2-}$  bei Einsatz von 18-Krone-6 als  $[(18\text{-Krone-6})\text{K}]_2\text{As}_4$ .<sup>[89]</sup> Bei Einsatz von 2,2,2-Krypt kristallisiert jedoch das Ion  $\text{As}_{11}^{3-}$  als  $[(2,2,2\text{-Krypt})\text{K}]_3\text{As}_{11}$ .<sup>[90]</sup>

Alkali-Heptaarsenide sind bisher über vier Routen zugänglich.<sup>[82]</sup> Die klassische Zintl-Route verläuft über die Reaktion eines Alkali-Metalls mit grauem Arsen in flüssigem  $\text{NH}_3$  unterhalb von  $-33\text{ °C}$ . Es bilden sich  $\text{NH}_3$ -Solvate. Die klassische HT-Synthese verläuft über das Zusammenschmelzen des Alkali-Metalls mit grauem Arsen. Es bildet sich eine binäre metallische Phase, welche  $\text{As}_7$ -Zintl-Ionen enthält. Aus dieser metallischen Phase lässt sich beispielsweise mit  $\text{NH}_3$  das  $\text{As}_7^{3-}$ -Ion extrahieren. Es bildet sich ein  $\text{NH}_3$ -Solvat. Die vierte Möglichkeit des Zugangs ergibt sich aus der Zersetzung unterschiedlicher Vorläuferverbindungen in organischen Lösemitteln. Es bildet sich auch dabei ein Solvat.

Den ersten strukturellen Beweis für die Existenz eines  $\text{As}_7^{3-}$ -Anions lieferten Schnering *et al.* im Jahre 1977 mit der Isolierung und Beschreibung von  $\text{Ba}_3\text{As}_{14}$ , in welchem das  $\text{As}_7^{3-}$ -Anion als Cluster-Anion aufgefasst wurde.<sup>[91]</sup> Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte in der Schmelze von Barium und Arsen bei Temperaturen von über 1000 K.

Solche HT-Synthesen haben sich zwar als gute Möglichkeiten zur Herstellung binärer phasenreiner Komponenten bewährt, jedoch stellt der hohe Energieaufwand einen Nachteil dar. Es konnten auf diesem Wege jüngst die TT-Modifikationen aller binären Trialkali-Heptaarsenide  $\text{M}_3\text{As}_7$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) charakterisiert werden.<sup>[92]</sup> Bezüglich der Stöchiometrie ist zu bemerken, dass Kalium und Arsen in einem molaren Verhältnis von 1:2 zusammengeschmolzen wurden. Es konnte dabei keine Phasenreinheit erzielt werden, da die Röntgenpulverdiagramme neben  $\text{K}_3\text{As}_7$  auch Reflexmuster von  $\text{KAs}$  und  $\text{K}_5\text{As}_4$  zeigten.

Gemeinsames Merkmal der Verbindungen  $\text{M}_3\text{As}_7$  ist zum einen die hohe Empfindlichkeit gegenüber Oxidation und Hydrolyse. Zum anderen lassen sich ihnen metallische Charakteristika zuschreiben.<sup>[92]</sup> Die jeweiligen Phasen von  $\text{M}_3\text{As}_7$  weisen im Vergleich zwar nicht die gleichen Strukturtypen auf, jedoch liegt das As in allen diesen binären Phasen trotz der unterschiedlichen Lagesymmetrie stets als Anion  $\text{As}_7^{3-}$  mit Nortricyclan-Struktur in annähernder  $C_{3v}$ -Symmetrie vor (Abbildung 2).

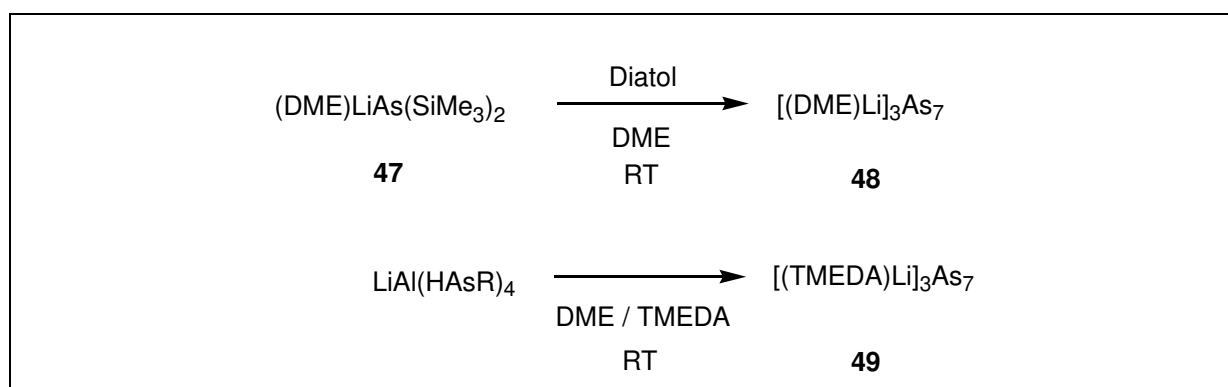


**Abbildung 2.** Kugel-Stab-Modell der Nortricyclan-Struktur des Anions  $\text{As}_7^{3-}$ .

Für eine Betrachtung außerhalb klassischer ammoniakalischer Zintl-Systeme ist der Literatur zu entnehmen, dass der strukturelle Nachweis zur Möglichkeit der Synthese des Polyanions  $\text{As}_7^{3-}$  in flüssiger Lösung und dessen Stabilisierung innerhalb von Donorstabilisierten Trilithium-Salzen bereits dreifach erbracht worden ist. Zum einen wurde  $\text{As}_7^{3-}$

als Solvat  $[(\text{H}_2\text{NCHCy}(\text{THF})\text{Li})_3\text{As}_7]$  (Cy = Cyclohexyl) gefunden.<sup>[93]</sup> Zum anderen wurde  $\text{As}_7^{3-}$  als DME-solvatisiertes und als TMEDA-solvatisiertes Trilithiumsalz gefunden.

Für alle Fälle ist in den jeweiligen Artikeln berechtigterweise von einem Zufallsprodukt gesprochen worden, mit den Schlussfolgerungen, dass genaue Aussagen zu den jeweiligen Gründen der Bildung nicht zugelassen werden konnten. In einer DME-Lösung aus  $(\text{DME})\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2$  (**47**) und *O,O'*-Diethylcarbonat (Diatol) wurde die Bildung von  $[(\text{DME})\text{Li}]_3\text{As}_7$  (**48**) erstmals 1998 beobachtet (Schema 31).<sup>[94]</sup> Die Struktur des Solvates  $[(\text{TMEDA})\text{Li}]_3\text{As}_7$  (**49**), welches sich durch Zersetzung des Lithium Tetraarsanylalanates  $\text{LiAl}(\text{AsHR})_4$  (R = H,  ${}^i\text{Pr}_3\text{Si}$ ) in einer Lösung aus DME und TMEDA gebildet hatte, wurde bereits zwei Jahre zuvor veröffentlicht.<sup>[95]</sup>



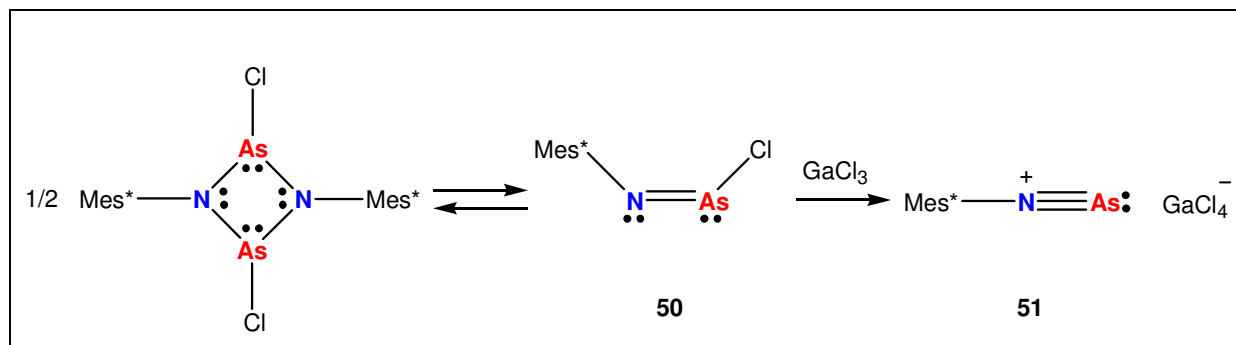
**Schema 31.** Beobachtete Bildung von **48** nach Witthauer *et. al.* und von **49** nach Driess *et al.* (R = H,  ${}^i\text{Pr}_3\text{Si}$ ).<sup>[94b,95]</sup> Stöchiometrisch ausgeglichene Reaktionsgleichungen konnten nicht angegeben werden, da die Gründe der Bildung von **48** und **49** unklar waren.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Synthese und Charakterisierung von Arsadiazonium-Salzen

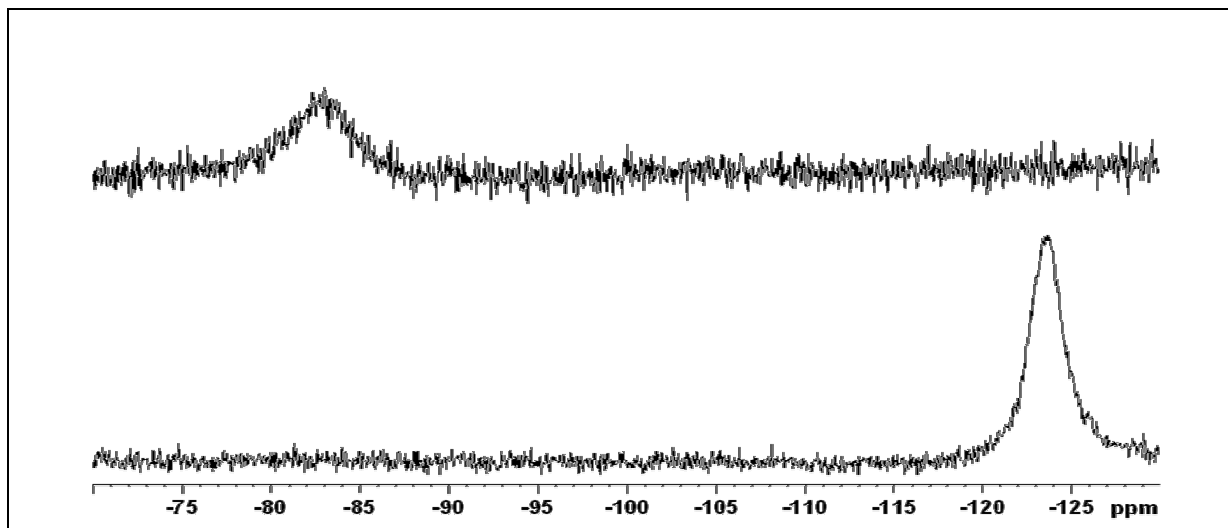
Phosphadiazonium-Salze lassen sich durch Chlorid-Eliminierung mit Hilfe der Lewis-Säuren  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{GaCl}_3$  ausgehend vom Imino(chlor)phosphan  $\text{Mes}^*\text{NPCl}$  (**5**), in einem aromatischen Lösemittel wie Benzol oder Toluol herstellen (Kapitel 2.2). **5** ist das einzige Imino(chlor)phosphan, welches in Lösung und im Festkörper ausschließlich in monomerer Form existiert.

In analoger Weise wurde nun die Synthese eines Arsadiazonium-Salzes zum Ziel. Während die Existenz eines Imino(chlor)stibans  $\text{RNSbCl}$  bislang unbekannt ist, existiert ein einziges bekanntes Imino(chlor)arsan ( $\text{Mes}^*\text{NASCl}$ , **50**). Allerdings ist anzumerken, dass **50** in seiner reinen Form im Festkörper ausschließlich als dimeres [2+2]-Cyclo-Additionsprodukt vorliegt. In Lösung wurde dagegen ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht gefunden (Schema 32).<sup>[96]</sup> Da das Monomer im Gegensatz zum gelben Dimer eine rote Farbe aufweist, bieten Lösungen von **50** bei RT ein charakteristisch intensiv rot gefärbtes Erscheinungsbild.



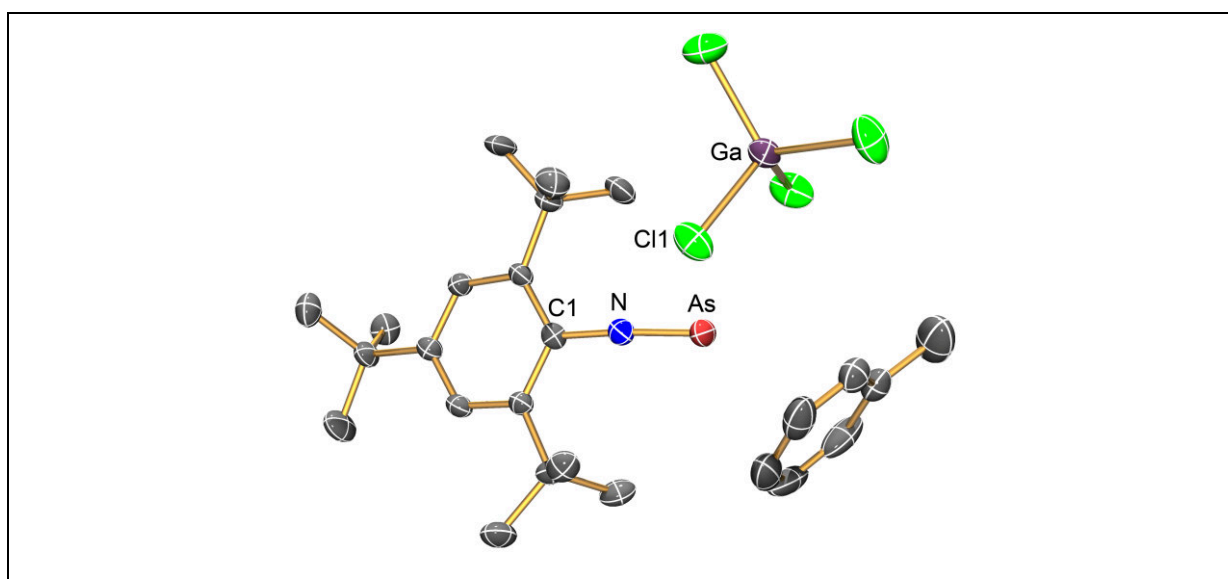
**Schema 32.** Monomer-Dimer-Gleichgewicht von **50** und Reaktion mit  $\text{GaCl}_3$  zum Arsadiazonium-Salz.

Die äquimolare Zugabe von  $\text{GaCl}_3$  zu einer auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Toluol-Lösung von **50**, welche bei dieser Temperatur farblos ist, führte in sofortiger Reaktion zur Bildung eines tiefrot gefärbten Produktes. Zunächst durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchungen deuteten dabei auf das mögliche Vorliegen des gewünschten Produktes hin (**51**, Schema 32, Abbildung 3).



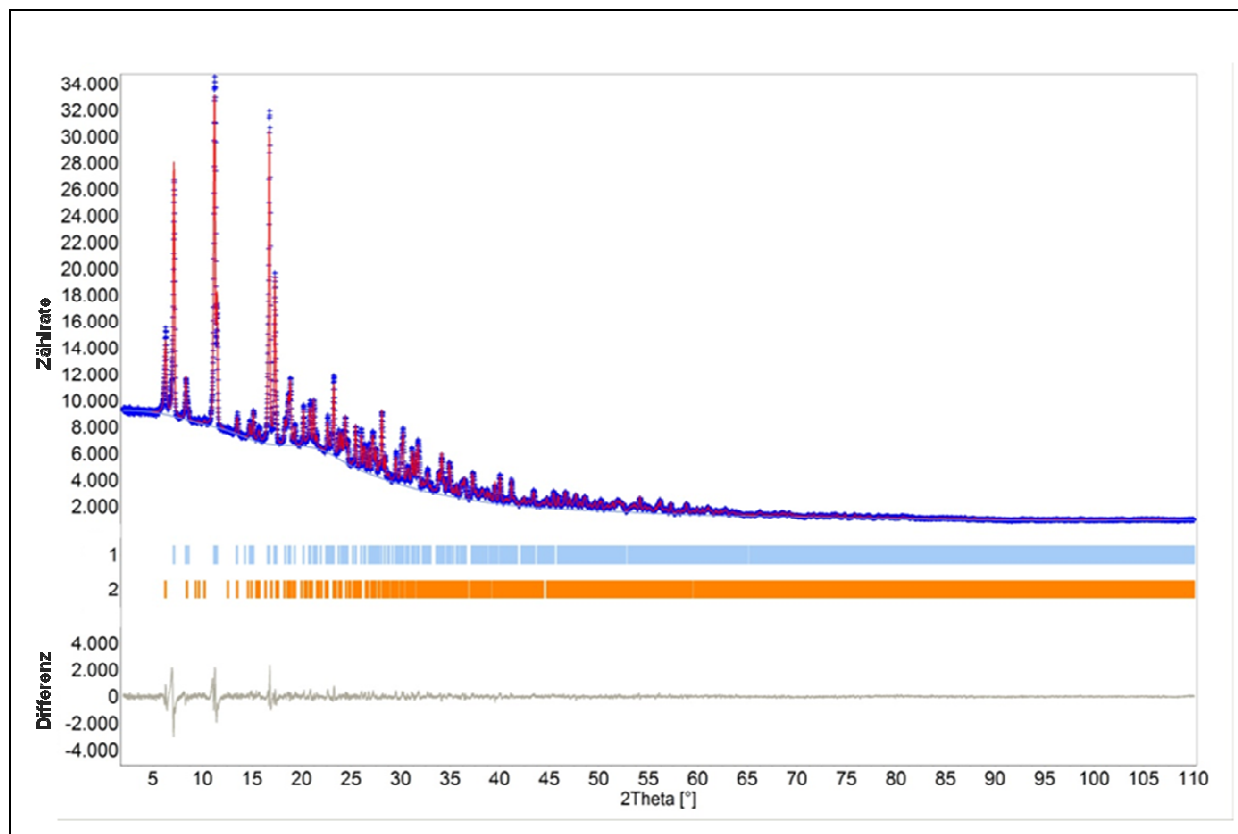
**Abbildung 3.** Detektierte chemische Verschiebungen in den  $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (500.13 MHz) der Toluol-Lösungen von  $[\text{Mes}^*\text{NAs}][\text{GaCl}_4]$  (oben,  $\delta = -83$  ppm, HB: 137 Hz) und zum Vergleich von  $[\text{Mes}^*\text{NP}][\text{GaCl}_4]$  (unten,  $\delta = -124$  ppm, HB: 79 Hz) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 25 °C. Vergleiche dazu  $[\text{PhNN}]^+$  mit  $\delta = -156$  ppm und solvatisiertes  $\text{N}_2$  mit  $\delta = -71$  ppm.<sup>[97]</sup>

Durch Entfernen des Lösemittels im Vakuum konnte ein kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 90% erhalten werden. Durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie-Messungen konnte bestätigt werden, dass in der Tat ein Salz aus  $[\text{Mes}^*\text{NAs}]^+$ -Kationen und  $[\text{GaCl}_4]^-$ -Gegenionen vorliegt. Dieses kristallisiert aus Toluol-Lösung als Toluol-Solvat ( $51[\text{GaCl}_4] \cdot \text{Toluol}$ , Abbildung 4).



**Abbildung 4.** ORTEP-Darstellung der Struktur von  $51[\text{GaCl}_4] \cdot \text{Toluol}$  im Kristall (Raumgruppe:  $Pca2_1$ ). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: As–N 1.613(3), N–C1 1.389(4); As–N–C1 175.4(3).

Wie Abbildung 4 zu entnehmen ist, liegt wie beim Phosphor-Analogon nur ein Toluol-Molekül je asymmetrischer Einheit vor. In mehrfach durchgeführten Versuchen zeigte sich jedoch, dass  $51[\text{GaCl}_4] \cdot \text{Toluol}$  stets in zwei Phasen nebeneinander in den Raumgruppen  $Pca2_1$  und  $Pbca$ , kristallisierte, was mittels Pulverdiffraktometrie bestätigt gefunden wurde (Abbildung 5). Das isolierte Pulver ist von intensiv oranger Färbung (UV/VIS:  $\lambda = 410 \text{ nm}$ ).

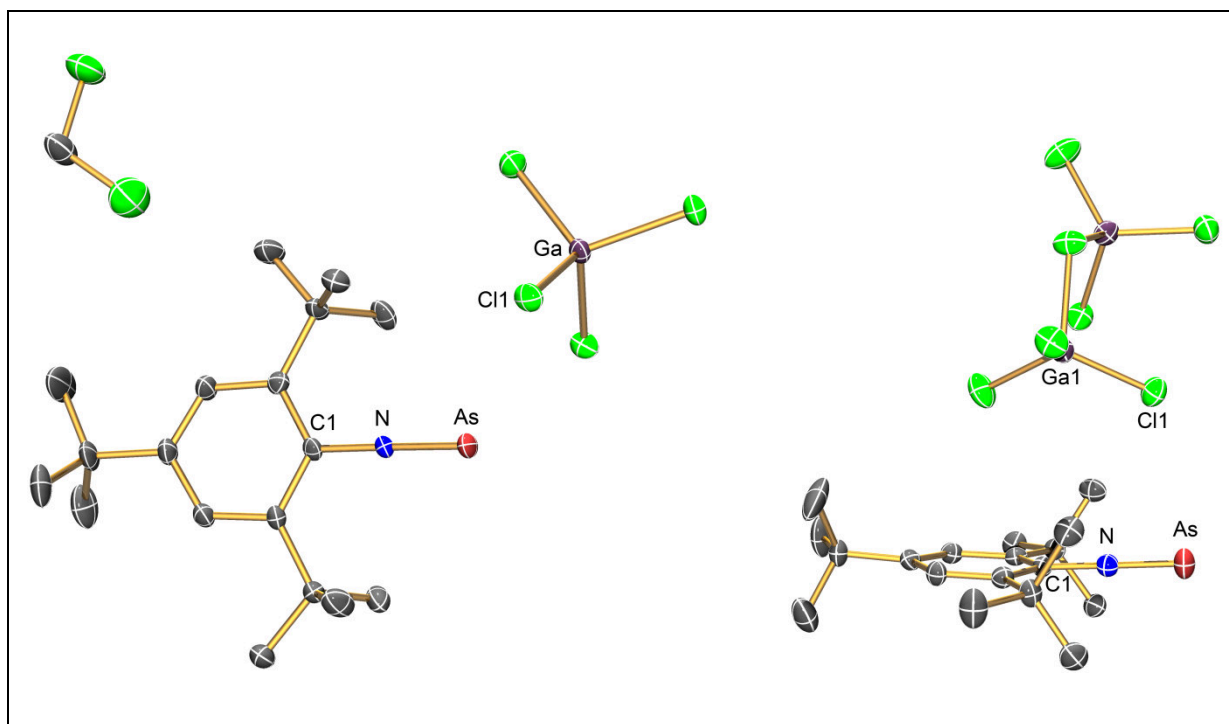


**Abbildung 5.** Pulverdiffraktogramm von reinem  $51[\text{GaCl}_4] \cdot \text{Toluol}$  in den zwei Phasen  $Pca2_1$  und  $Pbca$ .

In den Kationen der Arsadiazonium-Salze liegt ein endständig koordiniertes As-Atom vor, welches nur an ein Stickstoff-Atom gebunden ist. Die Distanz zwischen beiden Atomen beträgt  $1.613(3) \text{ \AA}$  in der Raumgruppe  $Pca2_1$  und  $1.591(4) \text{ \AA}$  in der Raumgruppe  $Pbca$ . Die Abstände befinden sich damit im Bereich der Summe der Kovalenzradien für eine N-As-Dreifachbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}\equiv\text{As}) = 1.60 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As}=\text{N}) = 1.74 \text{ \AA}$ ).

Die C1–N–As-Einheit ist ebenso wie bei den Aryldiazonium- und Phosphadiazonium-Salzen nahezu linear angeordnet ( $\angle(\text{C1–N–As}) = 175.4(3)^\circ$  ( $Pca2_1$ ) und  $176.4(4)^\circ$  ( $Pbca$ )) und legt eine stabilisierende konjugative Wechselwirkung des As–N– $\pi$ -Systems über das N-Atom mit dem arylischen  $\pi$ -System nahe.

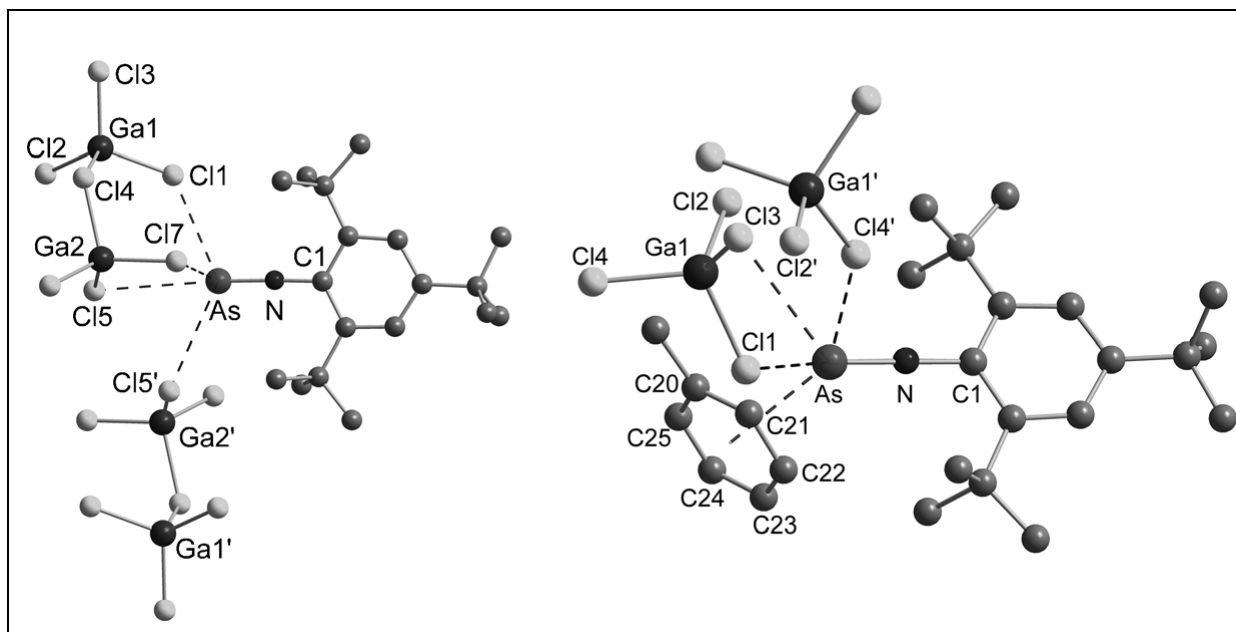
Es ist noch einmal hervorzuheben, dass alle isolierten Phosphadiazonium-Salze bislang nur als Solvate arylischer Lösemittel strukturell charakterisiert werden konnten. Für alle Kristalle dieser Salze ließen sich stets stabilisierende Van-der-Waals-Wechselwirkungen in Form  $\eta^6$ -artiger  $\pi$ -Wechselwirkungen des Phosphenium-Zentrums mit dem Aryl-System des einkristallisierten Lösemittel-Moleküls nachweisen. Daraus folgte die Annahme, dass zur Stabilisierung von Arsaadiazonium-Salzen ebenso Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen dem As-Zentrum mit einem konjugierten  $\pi$ -System notwendig sind. Der Erhalt von **51**[GaCl<sub>4</sub>] · Toluol bestätigte dies zunächst. Jedoch konnte nach ersten erfolglosen Versuchen die in Schema 32 beschriebene Reaktion schließlich doch erfolgreich in einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung anstatt in einer Toluol-Lösung durchgeführt werden. Es wurde das entsprechende CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Solvat (**51**[GaCl<sub>4</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Abbildung 6) in kristalliner Form erhalten. Der Einsatz der doppelten Menge GaCl<sub>3</sub> führte in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung zur Bildung des Digallat-Salzes, welches Lösemittel-frei auskristallisierte (**51**[Ga<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>], Abbildung 6) Damit konnte die Annahme des notwendigen Gebrauchs arylischer Lösemittel erfolgreich widerlegt werden.



**Abbildung 6.** Links: ORTEP-Darstellung der Struktur von **51**[GaCl<sub>4</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 153 K. H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: As–N 1.611(3), N–C1 1.390(4), As–N–C1 175.9(2). Rechts: ORTEP-Darstellung der Struktur von **51**[Ga<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: As–N 1.612(2), N–C1 1.372(3), As–N–C1 177.8(2).



In Abbildung 7 ist die Koordinationssphäre des As-Zentrums innerhalb der Diazonium-Salze beispielhaft an **51**[GaCl<sub>4</sub>] · Toluol und **51**[Ga<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] verdeutlicht.



**Abbildung 7.** Kugel-Stab-Darstellungen von **51**[Ga<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] (links) und **51**[GaCl<sub>4</sub>] · Toluol (rechts). H-Atome sind nicht dargestellt. Links: As···Cl1 3.1786(8), As···Cl7 3.3437(7), As···Cl5 3.4565(6), As···Cl5' 3.3385(7) As···Cl1 3.1786(8); Rechts: As···C20 3.351(4), As···C21 3.252(4), As···C22 3.163(6), As···C23 3.151(6), As···C24 3.208(5), As···C25 3.307(4).

Anhand der abgebildeten Struktur des Toluol-Solvates wird ersichtlich, dass ebenso wie bei **6** und **7** zusätzlich zu einer  $\eta^6$ -artigen  $\pi$ -Komplexierung zum Toluol-Molekül drei nähere Kontakte zwischen dem As-Zentrum und den Cl-Atomen der Anionen bestehen. Auch in der Struktur des Digallats finden sich As···Cl-Wechselwirkungen. Alle diese weitreichenden Kontakte lassen sich als stabilisierende Wechselwirkungen diskutieren und liegen innerhalb der Van-der-Waals-Radien ( $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{As}\cdots\text{C}) = 3.55 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{As}\cdots\text{Cl}) = 3.60 \text{ \AA}$ ).

Beachtenswert ist ein Vergleich mit der Bindungssituation im 1983 von Jutzi *et al.* publizierten kationischen  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{As}]^+$ .<sup>[62a]</sup> In der Sandwich-Struktur des Kations im  $[\text{BF}_4]^-$ -Salz sind die Cyclopentadienyl-Liganden nicht ideal  $\eta^5$ -gebunden. Während der kürzeste C–As-Abstand nur 2.188(4) Å beträgt, beläuft sich der Wert des längsten C–As-Abstandes dagegen auf beachtliche 2.742(4) Å. Für das Kation  $[\text{Cp}^*\text{AsCl}]^+$  wird sogar direkt nur eine  $\eta^2$ -Bindung zwischen As und Cp\* diskutiert.<sup>[62b]</sup>

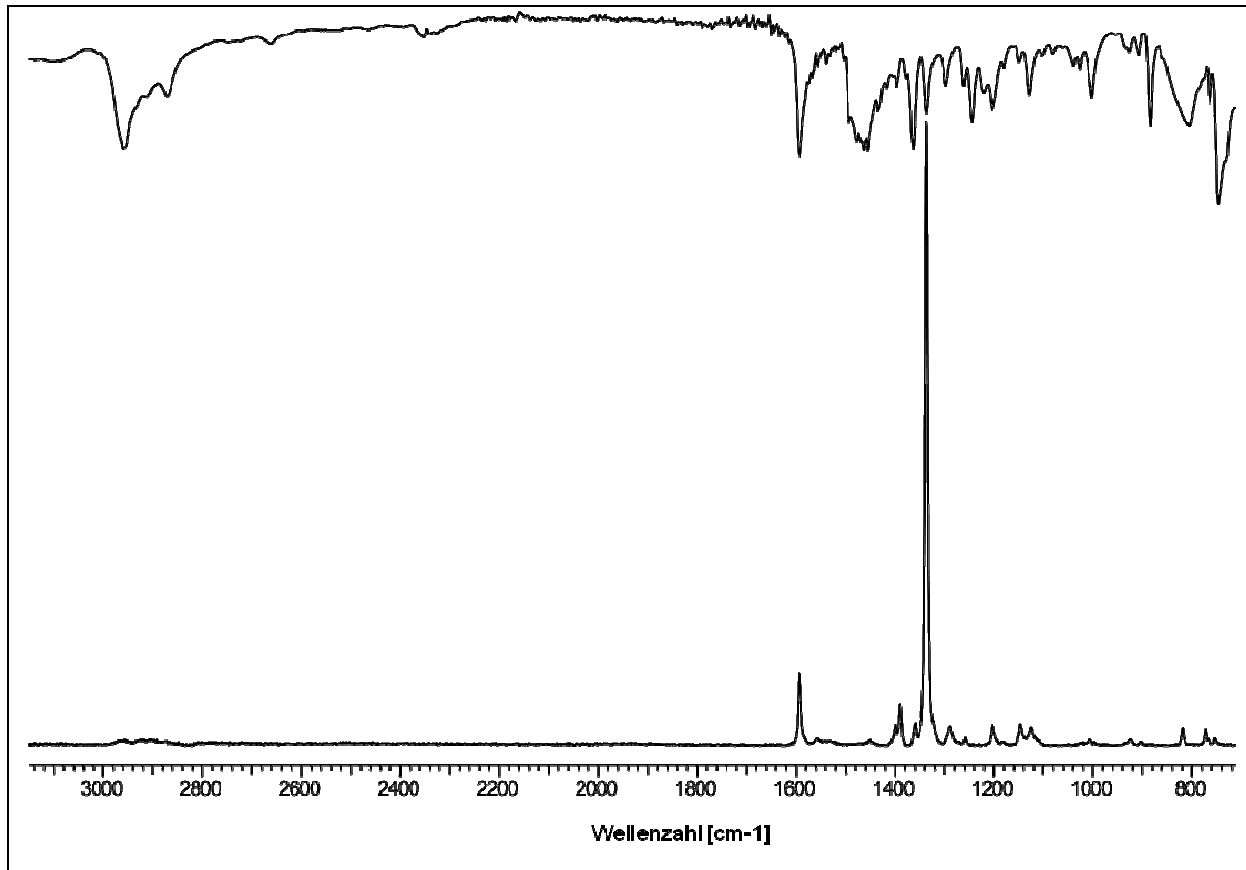
Alle Salze von **51** sind in höchstem Maße empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und stellen daher besondere Anforderungen an Synthese und Isolierung. Schon minimale Spuren an H<sub>2</sub>O genügen zur Zersetzung der Substanzen binnen weniger Sekunden, was am

Verschwinden der roten bzw. orangen Farbe deutlich zu erkennen ist. Oberhalb von 80 °C erfolgt eine schnelle thermisch induzierte Zersetzung. Auf die extreme Empfindlichkeit von **51** gegenüber HCl wird in Kapitel 3.2.1 ausführlich eingegangen.

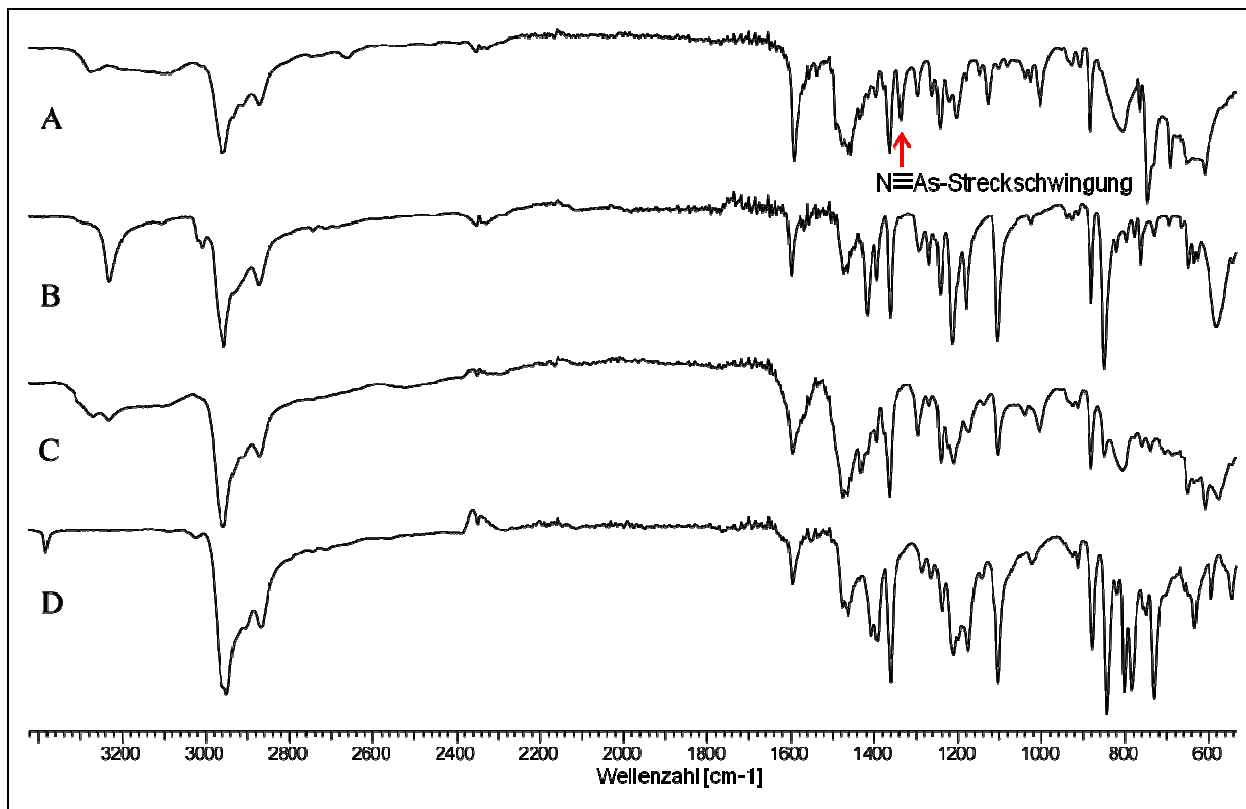
Als erster und wichtigster Beweis für das Vorliegen einer klassischen N–As-Dreifachbindung gilt der aus den Strukturen bestimmte Abstand zwischen beiden Atomen. Desweiteren können spektroskopische Daten herangezogen werden. Wie man Abbildung 3 entnehmen kann, ist im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum das Signal für  $[\text{Mes}^*\text{NAs}]^+$  mit  $-83$  ppm gegenüber  $-124$  ppm für  $[\text{Mes}^*\text{NP}]^+$  und  $-156$  ppm für  $[\text{PhNN}]^+$  zu tiefem Feld verschoben.

Die Schwingungsbande der N–As-Dreifachbindung wurde sowohl im IR- als auch im RAMAN-Spektrum bei  $1337\text{ cm}^{-1}$  detektiert (Abbildung 8). Insbesondere im RAMAN-Spektrum weist die N–As-Bande eine sehr hohe Intensität auf, was ein Indiz auf eine starke Polarisierbarkeit dieser Bindung ist. Die eindeutige Zuordnung dieser Bande zeigt sich auch im Vergleich mit den IR-Spektren der Komponenten  $[(\text{Mes}^*\text{NH}_2)\text{As}][\text{GaCl}_4]$  (siehe Abschnitt 3.2),  $[\text{Mes}^*\text{NH}_3][\text{GaCl}_4]$  und  $[\text{Mes}^*\text{NAsCl}]_2$ , bei welchen in oben genanntem Wellenlängenbereich keine Schwingungsbande detektiert wurde (Abbildung 9).

Quantenchemische Berechnungen für die Modellverbindung  $[\text{PhNAs}]^+$  auf dem Niveau M06-2X/aug-cc-pvTZ ergeben eine N–As-Bindungslänge von  $1.609\text{ \AA}$  und eine lineare C–N–As-Einheit. Beide Befunde befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die NBO-Daten<sup>[98]</sup> bestätigen, dass die N–As-Dreifachbindung stark zum N-Atom hin polarisiert ist. Für das N-Atom wurde eine große negative Partialladung von  $-0.86e$  und für das As-Atom eine große positive Partialladung von  $+1.36e$  berechnet. Dies berechtigt zur Formulierung des Vorliegens eines kationischen Arsenium-Zentrums und impliziert zugleich ein nukleophiles N-Zentrum. Im Vergleich dazu unterliegt die C–As-Dreifachbindung im isolobalen  $\text{Mes}^*\text{CAs}$  offenbar einer schwächeren Bindungspolarisierung, da die  $\text{N}\equiv\text{As}$ -Bindung gegenüber der  $\text{C}\equiv\text{As}$ -Bindung ( $d(\text{C}-\text{As}) = 1.657(7)\text{ \AA}$ ) deutlich verkürzt ist.<sup>[25]</sup> Durchgeführten NRT-Rechnungen<sup>[99]</sup> zufolge zeigen die gewichtigsten Resonanz-Formeln neben einer As–N-Dreifachbindung ein LP am As (Abbildung 10). Zudem wurde für die As–N-Bindung eine NRT-Bindungsordnung von 2.82 bestimmt (2.85 für  $[\text{PhNP}]^+$  und 2.89 für  $[\text{PhNN}]^+$ ). Die ELF bei 0.82 zeigt ebenso deutlich das Vorliegen eines LP am As-Atom, sowie einen Torus nahe dem N-Atom, welcher als guter Indikator für das Vorliegen einer klassischen (polarisierten) Dreifachbindung gilt (Abbildung 11).<sup>[100]</sup>



**Abbildung 8.** N≡As-Streckschwingung in [Mes\*NA]<sup>+</sup> bei 1337 cm<sup>-1</sup> im IR- und RAMAN-Spektrum.



**Abbildung 9.** Vergleich der IR-Spektren von [Mes\*NA][GaCl<sub>4</sub>] (A) mit [(Mes\*NH)<sub>2</sub>As][GaCl<sub>4</sub>] (B), [Mes\*NH<sub>3</sub>][GaCl<sub>4</sub>] (C) und [Mes\*NA]Cl<sub>2</sub> (D).



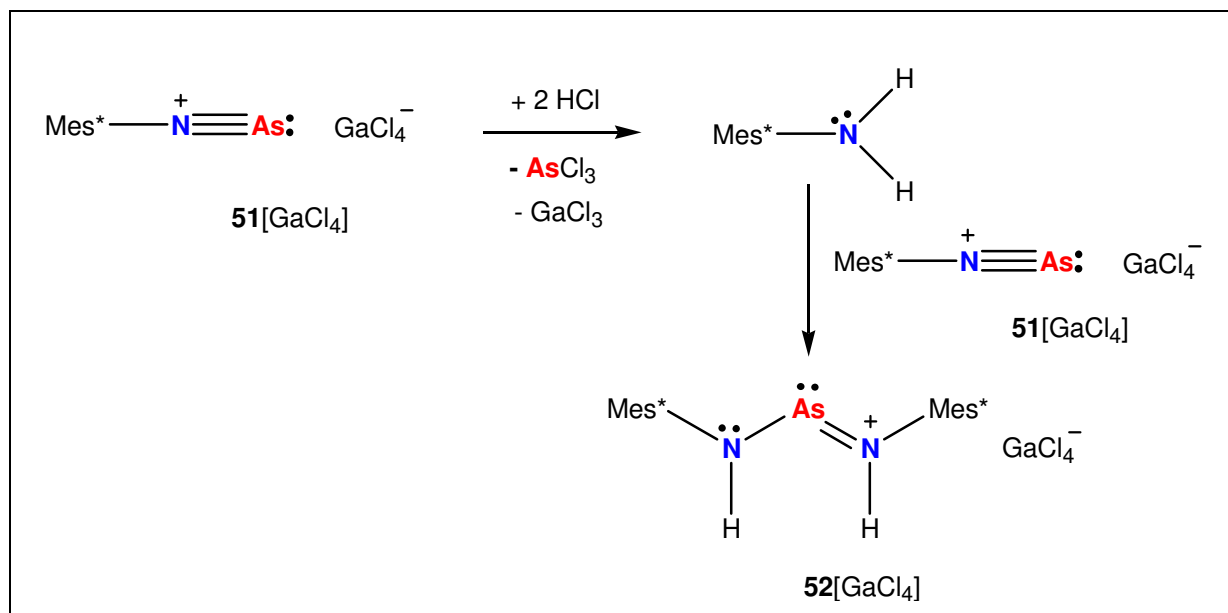
### 3.2 Synthese und Charakterisierung von Bis(amino)arsenium-Salzen

#### 3.2.1 Zersetzung des Arsadiazonium-Ions

Bei mehrtägiger Aufbewahrung der Salze von **51** in der Reaktionslösung wurde eine Aufhellung der roten Färbung beobachtet. Durch Einengen der Lösung und anschließende mehrstündige Kühlung bei 5 °C konnten hellgelbe Kristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass hier ein bisher unbekanntes Salz mit acyclischen N-H-funktionalisierten Bis(amino)arsenium-Kationen und Monogallat-Gegenionen (**52**[GaCl<sub>4</sub>], Schema 33) vorlag.

Die Synthese des isovalenzelektronischen Bis(amino)phosphenium-Salzes wurde bereits von Burford *et al.* beschrieben. Dieses Salz wurde durch Reaktion des Phosphadiazonium Salzes mit Mes\**NH*<sub>2</sub> erhalten (Kapitel 2.9).

In der direkten Reaktion von **51**[GaCl<sub>4</sub>] mit Mes\**NH*<sub>2</sub> wurde nun eine quantitative Bildung von **52**[GaCl<sub>4</sub>] beobachtet. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass der Kontakt von unvermeidbar geringen Mengen HCl in der Umgebung von aufbewahrtm **51**[GaCl<sub>4</sub>] unter AsCl<sub>3</sub>-Eliminierung und GaCl<sub>3</sub>-Bildung zunächst zur Bildung von Mes\**NH*<sub>2</sub> führt, welches dann wiederum mit noch intaktem **51**[GaCl<sub>4</sub>] direkt zu **52**[GaCl<sub>4</sub>] weiterreagiert (Schema 33).



**Schema 33.** Zersetzung von **51**[GaCl<sub>4</sub>] zu **52**[GaCl<sub>4</sub>] in Gegenwart von HCl.

### 3.2.2 Syntheserouten zu Bis(amino)arsenium-Salzen

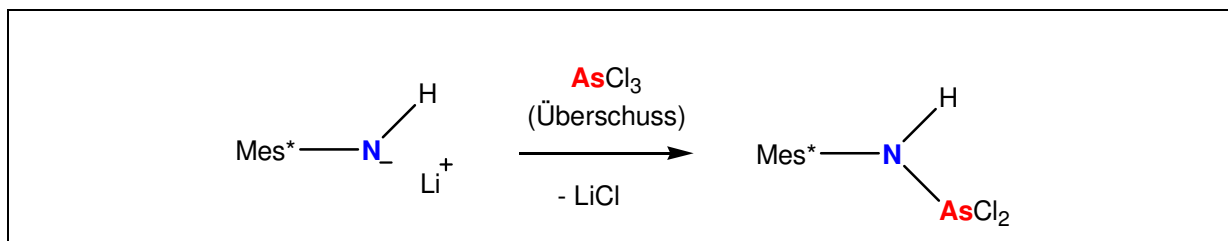
Es wurde nun überlegt, **52**[GaCl<sub>4</sub>] auf anderem Wege herzustellen, ohne eine Route über **51**[GaCl<sub>4</sub>] durchlaufen zu müssen. Die Synthese des Ter-substituierten Bis(amino)phosphenium-Ions in Salz **40** erfolgte ausgehend vom Bis(amino)chlorphosphan **39** durch Chlorid-Abstraktion mit Hilfe der Lewis-Säure GaCl<sub>3</sub> (Kapitel 2.9). Somit war es nun das Ziel, entsprechend einer analogen Reaktion, zunächst das bisher nicht bekannte Mes\*-substituierte Bis(amino)chlorarsan (Mes\*N(H)–As(Cl)–N(H)Mes\*, **52Cl**) als Ausgangsmaterial herzustellen. Dem Auffinden einer geeigneten Synthese von **52Cl** wurden im Wesentlichen vier Erfahrungsberichte zugrunde gelegt, die im Folgenden noch einmal kurz aufgegriffen werden.

Eine Möglichkeit der Verknüpfung von Stickstoff und Arsen wurde durch Lappert *et al.* in der Umsetzung des Lithium-Amids Li[Mes\*NH] mit AsCl<sub>3</sub> durch LiCl-Eliminierung beschrieben (Kapitel 2.7). Durch Kochen unter Rückfluss in einer Lösung aus Et<sub>2</sub>O in einem Molverhältnis von 3:1 erhielten die Autoren jedoch nicht As(Mes\*NH)<sub>3</sub>, sondern das Aminoiminoarsan **29**. Gründe dafür wurden nicht angegeben.

Roesky *et al.* erreichten eine N-As-Bindungsknüpfung durch Umsetzung des Kalium-Amids K[R<sub>F</sub>NH] (R<sub>F</sub> = 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) mit dem Dichlorarsan R<sub>F</sub>Cl<sub>2</sub> im Molverhältnis 2 : 1 (Kapitel 2.7). Es resultierte dabei die Bildung des ersten reinen Iminoarsans R<sub>F</sub>NAsR<sub>F</sub> durch eine indirekte „HCl“-Eliminierung. Die Chlorid-Substituenten von R<sub>F</sub>Cl<sub>2</sub> wurden durch die Bildung von 2 KCl eliminiert. Das Proton wiederum wurde durch die Bildung von R<sub>F</sub>NH<sub>2</sub> eliminiert.

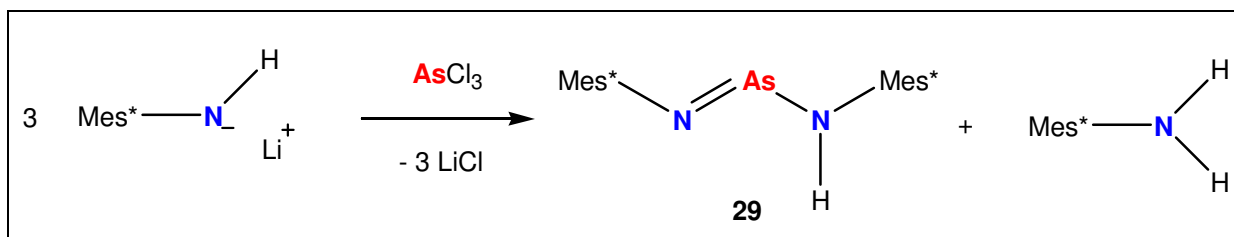
Nieger *et al.* erzielten dagegen eine N–As-Doppelbindung durch direkte HCl-Eliminierung (Kapitel 2.7). Zunächst setzten sie das Lithium-Amid Li[Mes\*NH] mit einem Amino(dichlor)arsan im Molverhältnis 1 : 1 unter LiCl-Eliminierung zu einem Bis(amino)chlorarsan um. Durch Zugabe der Base DBU wurde HCl als DBU·HCl-Salz eliminiert.

Burford *et al.* setzten ähnlich wie Lappert *et al.* Li[Mes\*NH] mit AsCl<sub>3</sub> um, nur mit dem Unterschied, dass ein Überschuss an AsCl<sub>3</sub> eingesetzt wurde.<sup>[101]</sup> Unter diesen Bedingungen bildete sich nicht wie bei Lappert *et al.* das Aminoiminoarsan **29**, sondern das Aminodichlorarsan Mes\*N(H)AsCl<sub>2</sub> (Schema 34).



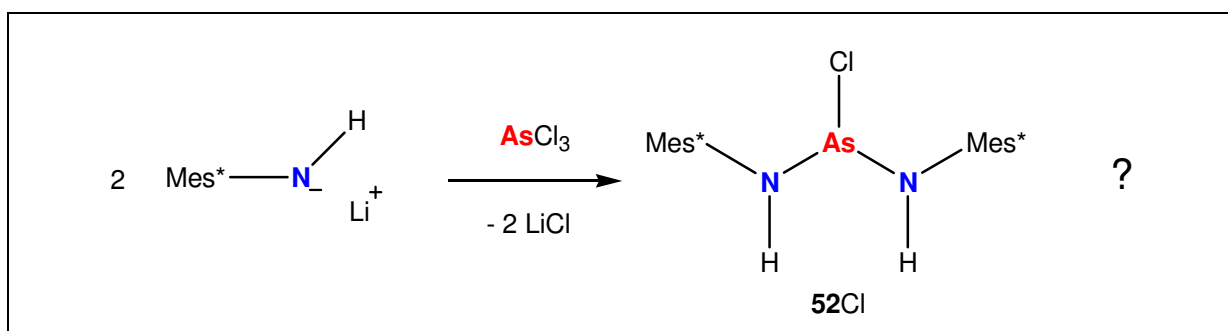
**Schema 34.** Reaktion von Li[Mes\*NH] mit AsCl<sub>3</sub> im Überschuss nach Burford *et al.*<sup>[101]</sup>

Für die zu findende Synthese von **52Cl** wurden zunächst die Ansätze von Lappert und Burford in Betracht gezogen. Es wurde zunächst die Reaktion von Lappert *et al.* erneut untersucht, um eine Aussage über gebildete Nebenprodukte treffen zu können. Dabei zeigte sich, dass es bei der Reaktion von Li[Mes\*NH] und AsCl<sub>3</sub> im Molverhältnis 3 : 1 nicht nur zur beschriebenen Bildung von **29** kam, sondern ebenso zur Bildung von Mes\*NH<sub>2</sub> (Schema 35). Das Ergebnis der Bildung von Mes\*NH<sub>2</sub> zeigt dabei sofort die Parallelen zur Bildung von R<sub>F</sub>NH<sub>2</sub> im o.g. Ansatz von Roesky *et al.* auf. Offensichtlich liegt auch hier eine vergleichbare indirekte „HCl“-Eliminierung vor.



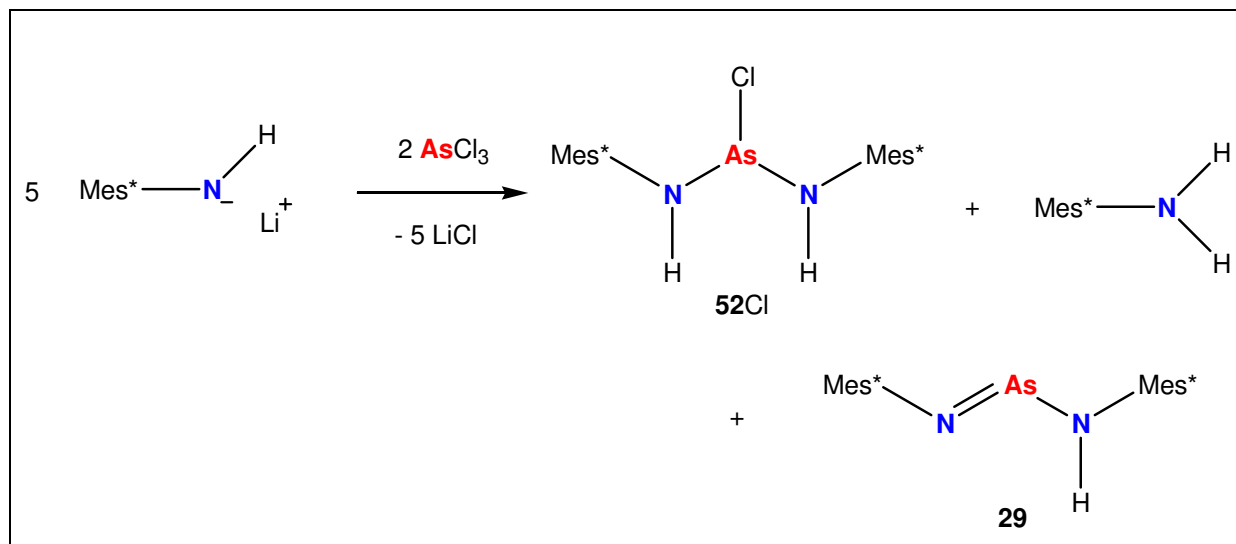
**Schema 35.** Erneut durchgeführte Reaktion von Li[Mes\*NH] mit AsCl<sub>3</sub> im Molverhältnis 3:1 gemäß Lappert *et al.* (einstufige Synthese).

Es wurde weiterhin untersucht, ob eine Reaktion, wie sie in Schema 36 dargestellt ist, zur Bildung von **52Cl** führt, wenn Li[Mes\*NH] und AsCl<sub>3</sub> nur im Molverhältnis 2 : 1 eingesetzt werden.



**Schema 36.** Geplante Synthese von **52Cl** durch Umsetzung von Li[Mes\*NH] mit AsCl<sub>3</sub> im Molverhältnis 2:1 (einstufige Synthese).

Es stellte sich jedoch heraus, dass in dieser Reaktion gleich drei Produkte in annähernd gleichem Molverhältnis gebildet wurden, **52Cl**, **29** und  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$ . Wurde für die Ausgangsstoffe statt einem Verhältnis von 2 : 1 ein Verhältnis von 2.5 : 1 gewählt, so wurde anhand von NMR-Messungen ein Produktverhältnis von nahezu exakt 1 : 1 : 1 detektiert (Schema 37).

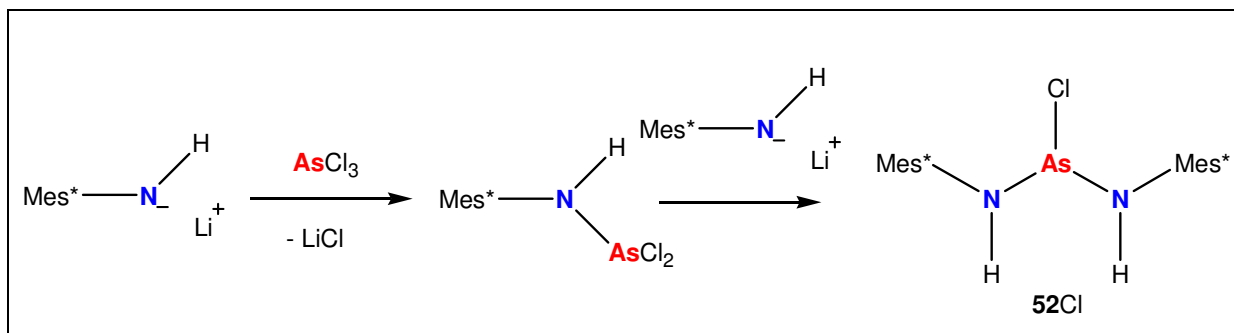


**Schema 37.** Ergebnis der Reaktion von  $\text{Li}[\text{Mes}^*\text{NH}]$  mit  $\text{AsCl}_3$  im Molverhältnis 2.5 : 1 (einstufige Synthese).

Da eine Trennung der Produkte aufgrund der sehr ähnlichen Löslichkeitseigenschaften in polaren und unpolaren Lösemitteln nicht effektiv möglich war, musste eine andere Möglichkeit zur Synthese von **52Cl** gefunden werden.

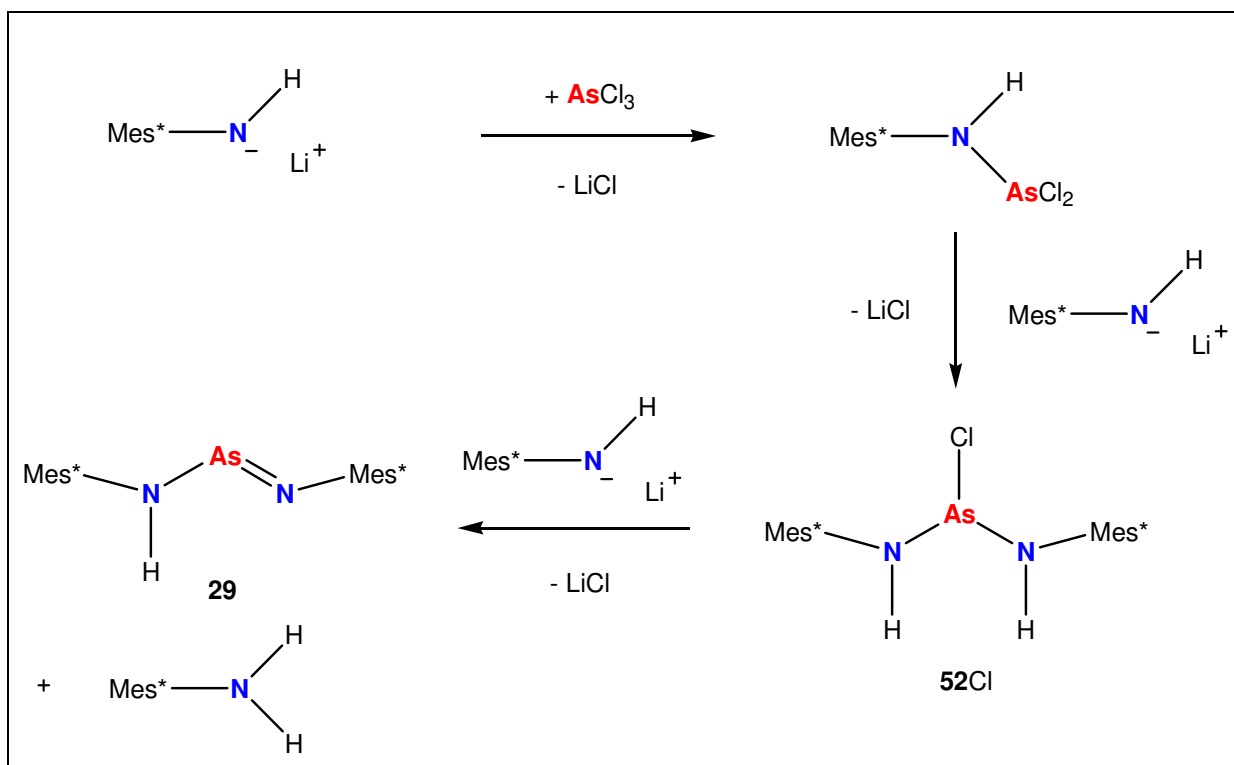
Es wurde dazu nun der Ansatz von Nieger *et al.* fokussiert. Die Synthese eines Bis(amino)chlorarsans durch Umsetzung von  $\text{Li}[\text{Mes}^*\text{NH}]$  mit einem *N*-bis-silylierten Amino(dichlor)arsan ( $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAsCl}_2$ , Kapitel 2.7) sollte auch für die Umsetzung mit dem Amino(dichlor)arsan  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{H})\text{AsCl}_2$  möglich sein. Dazu wurde zunächst  $\text{Li}[\text{Mes}^*\text{NH}]$  mit  $\text{AsCl}_3$  stöchiometrisch bei RT zur Reaktion gebracht. Zum gebildeten  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{H})\text{AsCl}_2$  wurde dann bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise eine Lösung von  $\text{Li}[\text{Mes}^*\text{NH}]$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  zugegeben (Schema 38). In der Tat bildete sich fast ausschließlich **52Cl**, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren in reiner Form isoliert werden konnte.





**Schema 38.** Synthese von reinem 52Cl (zweistufige Synthese).

In der Konsequenz bedeuten diese Resultate, dass die in den Schemen 37 und 38 dargestellten Reaktionen nur Teilreaktionen der einstufigen Synthese gemäß Lappert *et al.* sind (Schema 35). Zusammenfassend lässt sich also eine Reaktionsfolge wie in Schema 39 dargestellt formulieren.



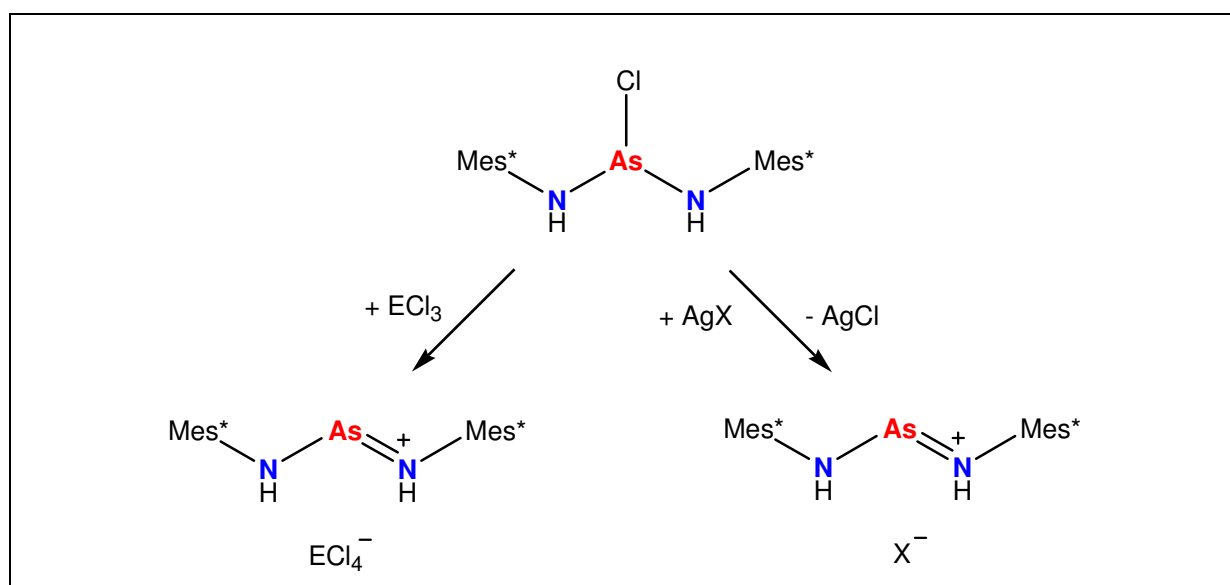
**Schema 39.** Darstellung des stöchiometrischen Einflusses auf die Produktbildung der Reaktion von  $\text{Li}[\text{Mes}^*\text{NH}]$  mit  $\text{AsCl}_3$ .

Anhand Schema 39 wird ersichtlich, dass ein eingesetzter Überschuss an  $\text{AsCl}_3$  unter  $\text{LiCl}$ -Eliminierung ausschließlich zur Bildung von  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{H})\text{AsCl}_2$  führen kann. Wird dagegen ein Überschuss an  $\text{Li}[\text{Mes}^*\text{NH}]$  eingesetzt, so endet die Reaktion mit der Bildung der Produkte **29** und  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$ . Offensichtlich induziert  $\text{Li}[\text{Mes}^*\text{NH}]$  eine indirekte „HCl“-Eliminierung

im Kontakt mit **52Cl**. Zur erfolgreichen Synthese von **52Cl** dürfen deshalb gemäß Schema 39 die genau erforderlichen Stoffmengenkonzentration an  $\text{AsCl}_3$  und auch an  $\text{Li}[\text{Mes}^*\text{NH}]$  zu keinem Zeitpunkt der Reaktion bzw. an keinem Ort des Reaktionssystems überschritten werden. Da insbesondere das Zutropfen einer  $\text{AsCl}_3$ -haltigen Lösung trotz kontinuierlichem Rühren die Gefahr einer zeitweiligen lokalen Überkonzentration an  $\text{AsCl}_3$  birgt, empfiehlt sich für die Synthese von **52Cl** daher statt einer einstufigen die dargestellte zweistufige Synthese.

Da **52Cl** nun in reiner Form erhalten werden konnte, wurde es möglich, den Umsatz mit geeigneten Lewis-Säuren für eine Chlorid-Abstraktion zur Darstellung von Salzen des Kations **52** zu untersuchen.

In den Reaktionen mit  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{GaCl}_3$  bildeten sich die Salze **52** $[\text{AlCl}_4]$  bzw. **52** $[\text{GaCl}_4]$  mit Ausbeuten von jeweils über 90 %. Darüber hinaus wurden auch die Silbersalze  $\text{Ag}[\text{OTf}]$  und  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  als Lewis-Säuren verwendet. Nach der Extraktion aus gebildetem  $\text{AgCl}$  konnten die Solvate **52** $[\text{OTf}] \cdot \text{Toluol}$  und **52** $[\text{BF}_4] \cdot \text{Toluol}$  aus einer Toluol-Lösung auskristallisiert werden. Auch diese beiden Salze konnten als gelbe Pulver mit Ausbeuten von über 90 % isoliert werden. Es ist zu erwähnen, dass die Reaktion des Silylaminoarsans  $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{AsCl}$  mit  $\text{Ag}[\text{OTf}]$  durch  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ -Eliminierung zum *cyclo*-1,3-Diarsa-2,4-diazan  $[((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})\text{AsN}(\text{SiMe}_3)]_2$  führte.<sup>[61]</sup> Die Reaktion von **52Cl** mit  $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$  führte überraschenderweise zu einem quantitativen Umsatz zu  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$  neben schwerlöslichem Silbersalz. Generell lässt sich jedoch feststellen, dass Salze von **52** durch die Reaktion von **52Cl** mit Lewis-Säuren variabel darstellbar sind (Schema 40).



**Schema 40.** Möglichkeiten der Synthese von Salzen des Kations **52**. E = Al, Ga; X =  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ .

Die Synthese von **52**[AsF<sub>6</sub>] gelang dennoch auf anderem Wege, und zwar in der Reaktion des *cyclo*-1,3-Diarsa-2,4-diazans [Mes\*NAsCl]<sub>2</sub> mit Ag[AsF<sub>6</sub>]. Diese Reaktion ließ vermuten, dass sich die Salze von **52** möglicherweise generell in einer zweiten Synthese-Route ausgehend von [Mes\*NAsCl]<sub>2</sub> herstellen lassen.

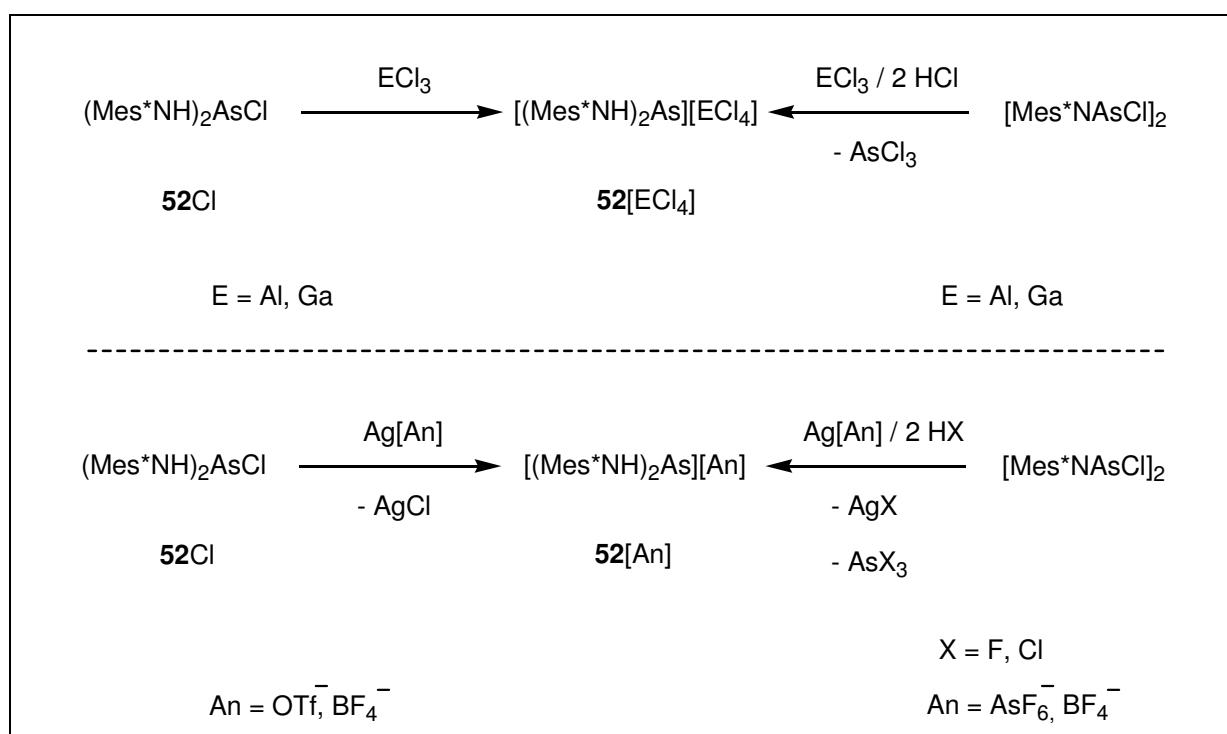
Wie in Kapitel 3.2.1 bereits beschrieben wurde, zersetzt sich das Arsadiazonium-Salz **51**[GaCl<sub>4</sub>], welches aus der Reaktion von [Mes\*NAsCl]<sub>2</sub> mit GaCl<sub>3</sub> hervorgegangen ist, mit der Zeit unter Einwirkung von HCl zu **52**[GaCl<sub>4</sub>]. In der Reaktion von [Mes\*NAsCl]<sub>2</sub> mit AlCl<sub>3</sub> konnte analog gezeigt werden, dass sich in diesem Falle entsprechend **52**[AlCl<sub>4</sub>] bildet. Im Gegensatz zur Reaktion mit GaCl<sub>3</sub> konnte hierbei allerdings nicht intermediär auftretendes **51**[AlCl<sub>4</sub>] aufgezeigt werden. Der Grund dafür liegt offensichtlich darin, dass frisch sublimiertes AlCl<sub>3</sub> schon allein im Kontakt mit der HCl-haltigen Atmosphäre der Glove-Box einen sehr viel stärker ausgeprägten „HCl-Schwamm“ darstellt als frisch sublimiertes GaCl<sub>3</sub>. Die sehr hohe Empfindlichkeit der Arsadiazonium-Salze gegenüber HCl zeigte sich dadurch erneut.

Auch die schon erwähnte Reaktion von [Mes\*NAsCl]<sub>2</sub> mit Ag[AsF<sub>6</sub>] wurde in erneuten Versuchsansätzen noch einmal genauer untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich auch hier bei -80 °C gehaltener Temperatur zunächst wahrscheinlich intermediär ein Arsadiazonium-Salz [Mes\*NAs][AsF<sub>6</sub>] bildet. Die Annahme wird optisch durch die für das Kation typisch tiefrote Farbe und anhand von TT-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischen Messungen u.a. durch die typisch starke Tieffeldverschiebung der Resonanz für das quartäre *ypso*-C-Atom bis +159 ppm bekräftigt. Wurde diese tiefgekühlte Reaktionslösung unter geeigneten instrumentellen Bedingungen in der Kälte durch Extraktion von festem Silbersalz weitgehend abgetrennt und auf RT gebracht, so wechselte die Farbe der tiefroten Produktlösung zu kräftigem Gelb. Spektroskopische Befunde zeigten hierbei die Bildung von **52**[AsF<sub>6</sub>] an. Dies ist nicht verwunderlich, da der Eintrag von Protonen durch HF in das Reaktionssystem bei Einsatz fluorhaltiger Silbersalze in allgemeinen unvermeidbar ist. Nach einigen Tagen der Lagerung bei +5 °C war diese Lösung interessanterweise von kräftig violetter Farbe. Es wurde ein Mehrkomponenten-Gemisch mit enthaltenem **52**[AsF<sub>6</sub>] und [Mes\*NAsF]<sub>2</sub> detektiert.

Die Umsetzung von [Mes\*NAsCl]<sub>2</sub> mit Ag[BF<sub>4</sub>] zielte innerhalb der Dissertation ursprünglich darauf ab, eine Chlor-Fluor-Austauschreaktion durchzuführen, da der Gebrauch dieses Silbersalzes als Fluorierungsmittel aufgrund der Bildung von BF<sub>3</sub>-Solvaten in Lösung durchaus üblich ist. In der Tat konnte in ersten gefahrenen Test-Reaktionen [Mes\*NAsF]<sub>2</sub> zwar in nur geringen Ausbeuten erhalten, aber dennoch erfolgreich isoliert werden. Bei später

erneut durchgeführten Reaktionen zeigten genauere Untersuchungen, dass sich dabei ebenso  $52[\text{BF}_4]$  bildete, was auch röntgenkristallografisch zweifelsfrei bestätigt werden konnte. Auf den Eintrag von Protonen durch HF sei erneut hingewiesen.

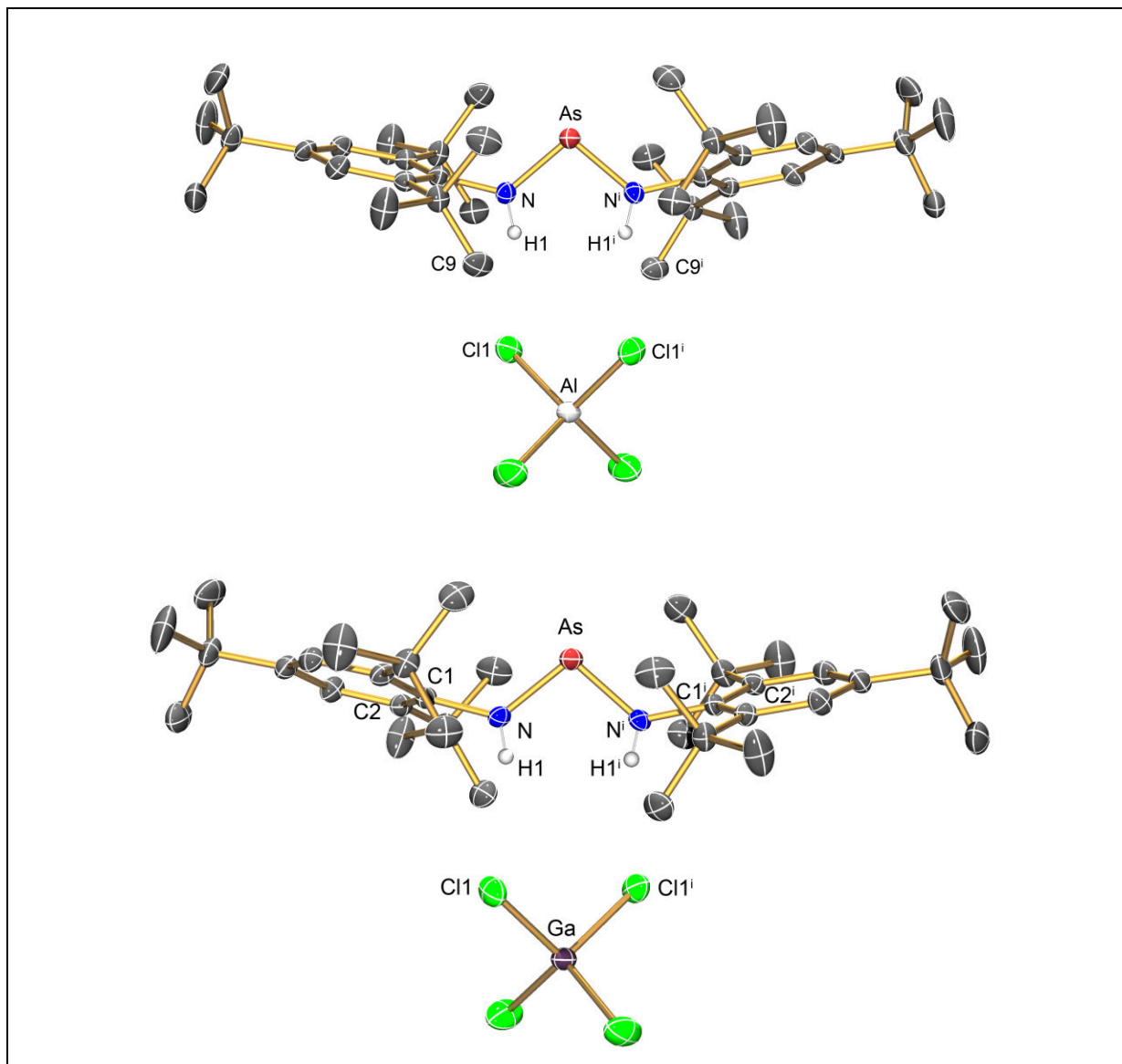
Diese Ergebnisse zeigen, dass sich Salze von **52** zum einen ausgehend von  $52\text{Cl}$  in Reaktion mit geeigneten Lewis-Säuren darstellen lassen. Zum anderen lassen sich Salze von **52** in Gegenwart von Protonen-Quellen wie Halogenwasserstoffen auch ausgehend von  $[\text{Mes}^*\text{NAsCl}]_2$  in Reaktion mit geeigneten Lewis-Säuren darstellen (Schema 41). Bei letzterer Route verläuft die Reaktion vermutlich stets über die intermediäre Bildung eines Arsadiazonium-Salzes.



**Schema 41.** Übersicht der Syntheserouten zu Salzen von **52**.

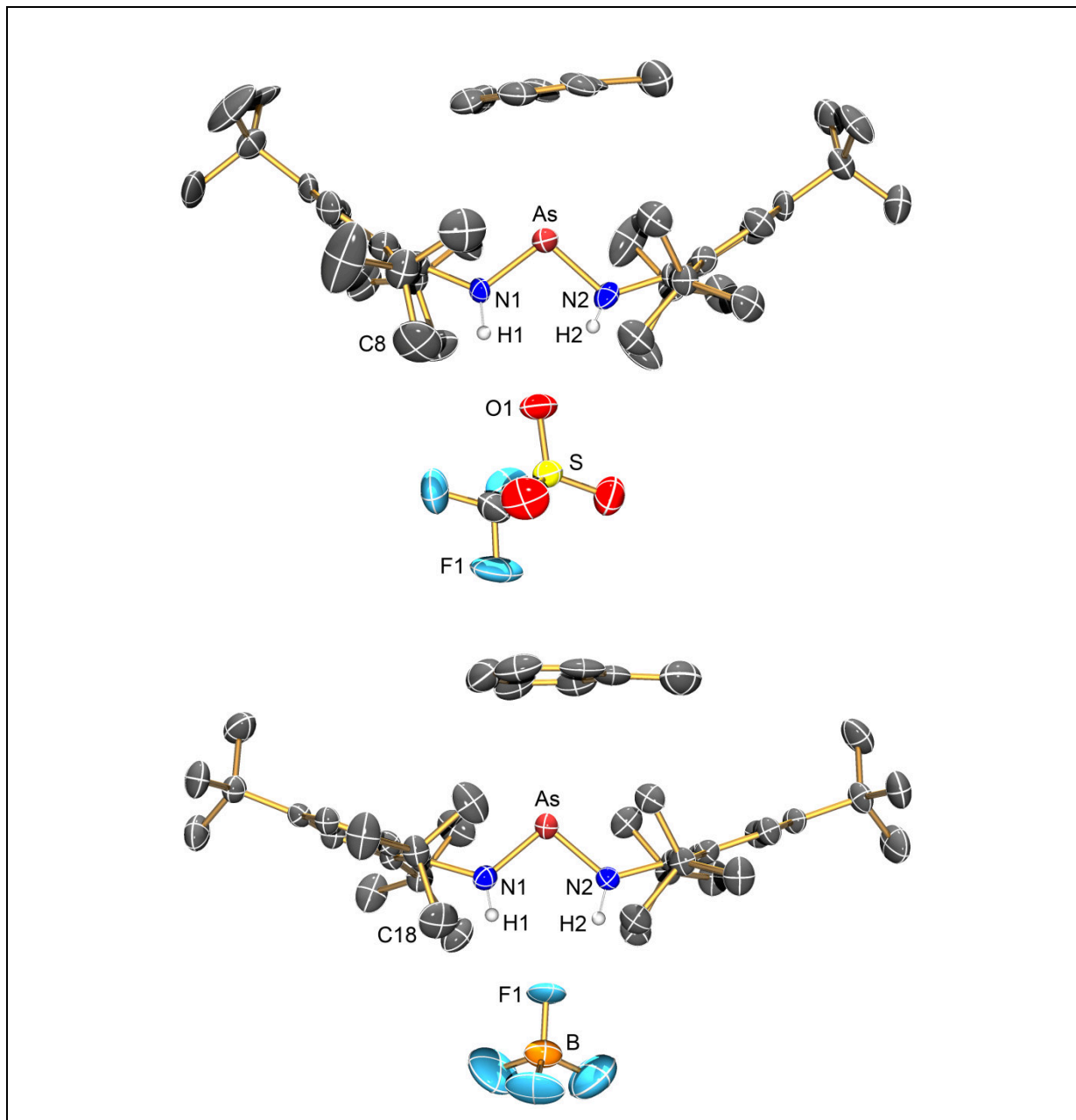
### 3.2.3 Eigenschaften der Bis(amino)arsenium-Salze

$52[\text{AlCl}_4]$  und  $52[\text{GaCl}_4]$  kristallisieren jeweils monoklin und Solvat-frei in Form gelber Blöcke in der Raumgruppe  $C2/c$  mit 4 Formeleinheiten je Elementarzelle. Die ORTEP-Darstellungen der Strukturen im Kristall sind in Abbildung 12 ersichtlich. Symmetriecodierungen:  $52[\text{AlCl}_4]$ : (i)  $-x, y, -z+3/2$ ;  $52[\text{GaCl}_4]$ : (i)  $-x+2, y, -z+3/2$ .



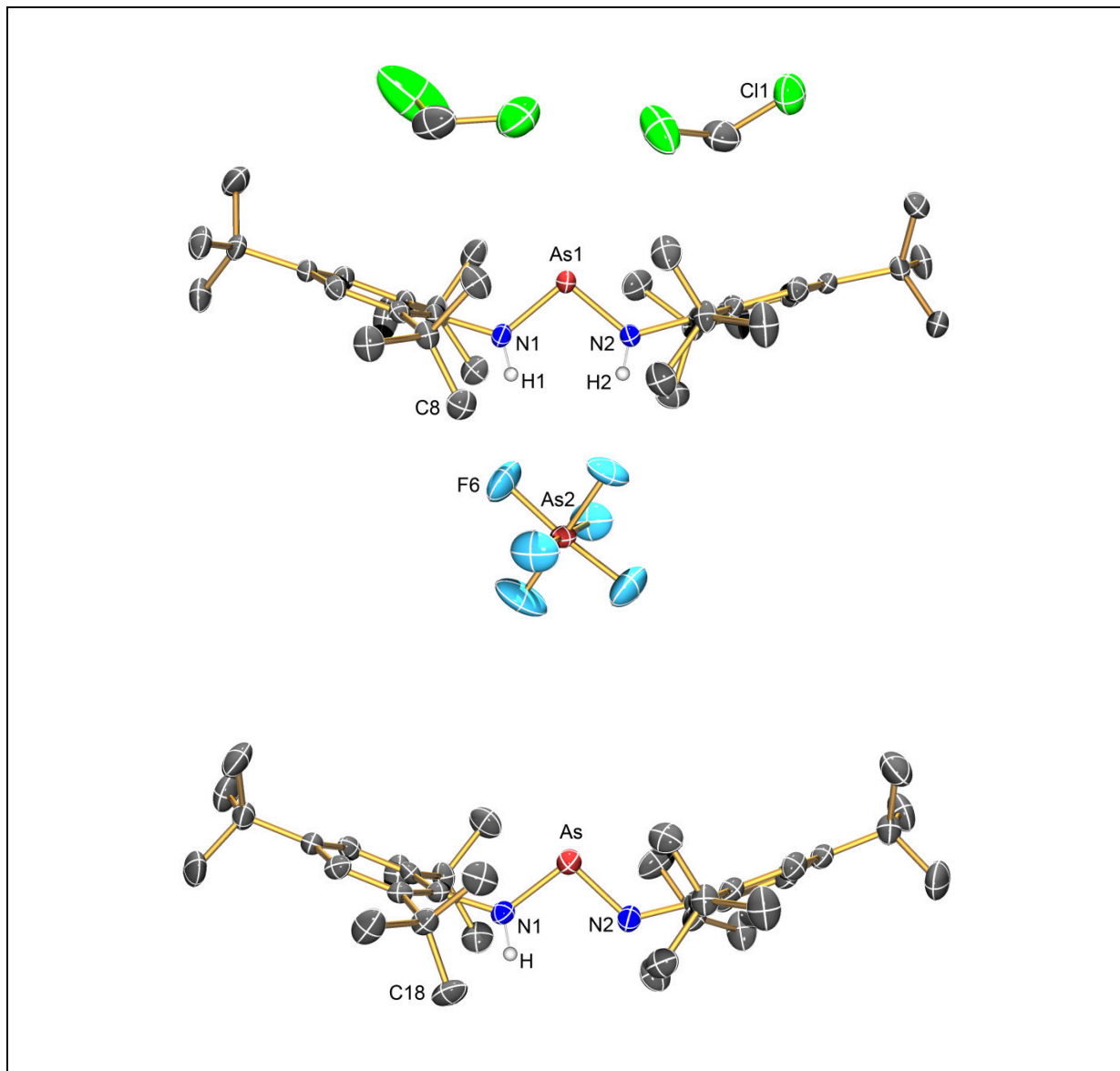
**Abbildung 12.** ORTEP-Darstellung der Strukturen von  $52[\text{AlCl}_4]$  und  $52[\text{GaCl}_4]$  im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Es sind nur N-gebundene H-Atome dargestellt. Ausgewählte Beträge von Bindungslängen [Å] und Winkeln [°]:  $52[\text{AlCl}_4]$ : As–N 1.757(3), N–As–N<sup>i</sup> 99.5(2);  $52[\text{GaCl}_4]$ : As–N 1.750(2), N–C 1.461(3), N–As–N<sup>i</sup> 99.6(1), As–N–C1 125.7(2), As–N–C1–C2 89.2(3).

$52[\text{OTf}] \cdot \text{Toluol}$  kristallisiert als Solvat in Form gelber Blöcke orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit 4 Formeleinheiten je Elementarzelle.  $52[\text{BF}_4] \cdot \text{Toluol}$  kristallisiert ebenfalls als Solvat in Form gelber Blöcke mit 4 Formeleinheiten je Elementarzelle, jedoch monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die ORTEP-Darstellungen der Strukturen im Kristall sind in Abbildung 13 ersichtlich.



**Abbildung 13.** ORTEP-Darstellungen der Strukturen von  $52[\text{OTf}] \cdot \text{Toluol}$  und  $52[\text{BF}_4] \cdot \text{Toluol}$  im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K für  $52[\text{OTf}] \cdot \text{Toluol}$  und 203 K für  $52[\text{BF}_4] \cdot \text{Toluol}$ . Es sind nur N-gebundene H-Atome dargestellt. Fehlorderungen sind nicht dargestellt. Ausgewählte Beträge von Bindungslängen [Å] und Winkeln [°]:  $52[\text{OTf}] \cdot \text{Toluol}$ : As–N1 1.758(5), As–N2 1.761(4), N1–As–N2 100.6(2);  $52[\text{BF}_4] \cdot \text{Toluol}$ : As–N1 1.749(3), As–N2 1.750(3), N1–As–N2 99.1(1).

$52[\text{AsF}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert als Solvat in Form oranger Nadeln monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit 4 Formeleinheiten je Elementarzelle. **29** kristallisiert Solvat-frei in Form roter Nadeln orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit ebenfalls 4 Formeleinheiten je Elementarzelle. Die ORTEP-Darstellungen der Strukturen im Kristall sind in Abbildung 14 ersichtlich.



**Abbildung 14.** ORTEP-Darstellungen der Strukturen von  $52[\text{AsF}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  und **29** im Kristall. Strukturdaten von **29** wurden erstmalig von Lappert *et al.* bestimmt.<sup>[40]</sup> Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Es sind nur N-gebundene H-Atome dargestellt. Fehlordnungen sind nicht dargestellt. Ausgewählte Beträge von Bindungslängen [Å] und Winkeln [°]:  $52[\text{AsF}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : As–N1 1.747(2), As–N2 1.749(2), N1–As–N2 100.0(1); **29**: As–N1 1.753(2), As–N2 1.733(2), N1–As–N2 99.0(1).

Die Kationen in den Salzen von **52** weisen im Vergleich miteinander sehr ähnliche Strukturparameter auf. Die kürzeste N–As-Bindungslänge hat einen Wert von 1.747(2) Å in der Struktur von **52**[AsF<sub>6</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die längste N–As-Bindungslänge findet sich in der Struktur von **52**[OTf] · Toluol mit einem Wert von 1.761(4) Å. Damit weisen alle N–As-Bindungen Doppelbindungscharakter auf ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{As}) = 1.74 \text{ \AA}$ ). In Tabelle 6 sind die wichtigsten Strukturparameter zusammenfassend dargestellt.

**Tabelle 6.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Salze von **52**.

	<b>52</b> [AlCl <sub>4</sub> ]	<b>52</b> [GaCl <sub>4</sub> ]	<b>52</b> [OTf]·Toluol	<b>52</b> [BF <sub>4</sub> ]·Toluol	<b>52</b> [AsF <sub>6</sub> ]·2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
N–As(*)	1.757(3)	1.750(2)	1.760(5)	1.750(3)	1.748(2)
C–N(*)	1.453(4)	1.461(3)	1.444(7)	1.453(4)	1.456(3)
N–As–N	99.5(2)	99.6(1)	100.6(2)	99.1(1)	100.0(1)
As–N–C(*)	125.1(2)	125.7(2)	119.6(4)	123.9(2)	123.9(2)
$\Sigma(\angle \text{N1})$	359.1	359.5	359.1	359.7	359.6
$\Sigma(\angle \text{N2})$	359.1	359.5	360.0	360.1	360.2
As <sup>+</sup> ...X <sup>-</sup>	3.633	3.624	3.539	3.637	3.659

(\*) Mittelwerte

Der Abstand zwischen dem N-Atom und dem quartären *ypso*-C-Atom befindet sich für alle Strukturen im Bereich einer C–N-Einfachbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}=\text{N}) = 1.46 \text{ \AA}$ ). Die kürzesten Abstände zwischen den As-Zentren und den Anionen betragen in allen Strukturen etwa 3.6 Å, was für ein ähnlich ausgeprägtes Koordinationsverhalten zwischen dem Kation **52** und dem jeweiligen Gegen-Ion in nahestem Abstand hindeutet. In allen Strukturen ist das Anion direkt unterhalb der geöffneten N–As–N-Einheit positioniert. Daher können stabilisierende N–H...An-Wechselwirkungen angenommen werden. Diese Kation-Anion-Anordnung ist mit den Strukturen der publizierten Salze des [(TerNH)<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>-Kations sehr gut vergleichbar.<sup>[65]</sup>

Die Innenwinkel der N–As–N-Einheiten der Salze von **52** betragen rund 100°. Dieser Wert ist mit dem Wert von 103.9(2)° für den entsprechenden Winkel der N–P–N-Einheit in **38** vergleichbar (Abschnitt 2.9).

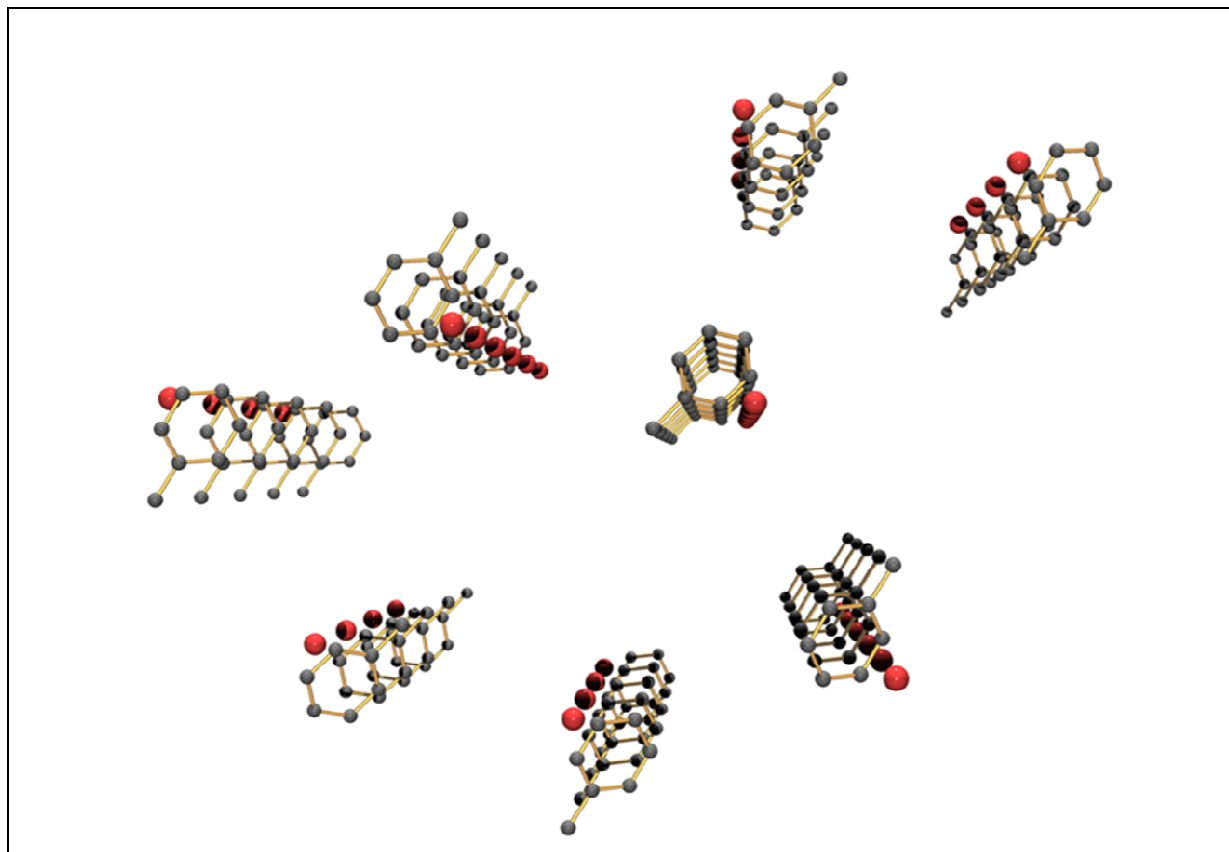


Sowohl bei den Bis(amino)phosphonium-Salzen als auch bei den Bis(amino)arsenium-Salzen treten hyperkonjugative Wechselwirkungen zwischen dem LP von jedem N-Atom und dem leeren p-Orbital des Pn-Zentrums auf. Diese Effekte wirken nicht nur stabilisierend, sondern begünstigen auch eine Bindungslängenverkürzung. Im Vergleich sind die N-As-Abstände des Kations  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{As}]^+$  in dessen beiden bekannten Gallat-Salzen mit Werten zwischen 1.772(3) und 1.782(3) Å etwas größer als in den Salzen von **52**. Dies spricht für einen offensichtlich nicht ganz so stark ausgeprägten Einfluss stabilisierender Hyperkonjugation bei Bis(silyl)amino-Substituenten. Wie in passender Analogie für die N-heterocyclischen Carbene bereits gezeigt werden konnte, weisen N-alkylsubstituierte Derivate eine geringere  $\pi$ -Elektronen-Delokalisierung auf als die entsprechend arylierten Derivate.<sup>[51a]</sup> Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{As}]^+$ -Salze bei RT schnelle Zersetzungserscheinungen zeigen. Im Gegensatz dazu sind die Salze von **52** unter inert-Bedingungen bei RT unbegrenzt lagerfähig. Ihre Zersetzungspunkte liegen zwischen 127 °C (**52**[AsF<sub>6</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und 165 °C (**52**[OTf] · Toluol).

**52**[AlCl<sub>4</sub>] und **52**[GaCl<sub>4</sub>] kristallisierten aus Toluol-Lösung in allen Versuchen stets Solvatfrei. Die Verbindungen **52**[OTf] und **52**[BF<sub>4</sub>] kristallisierten dagegen stets als Mono-Solvate **52**[OTf] · Toluol und **52**[BF<sub>4</sub>] · Toluol. **52**[AsF<sub>6</sub>] kristallisierte dagegen nur als Di-Solvat **52**[AsF<sub>6</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung. Die Toluol-Moleküle in **52**[OTf] · Toluol und **52**[BF<sub>4</sub>] · Toluol nehmen vergleichbare Positionen über der gewinkelten N–As–N-Einheit ein.

Die kürzesten Abstände As...Ct<sub>Aren</sub> betragen rund 3.161 Å in **52**[OTf] · Toluol und 3.302 Å in **52**[BF<sub>4</sub>] · Toluol ( $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{As}\cdots\text{C}) = 3.55$  Å). Somit lässt sich für beide Salze eine ähnliche  $\eta^6$ -artige  $\pi$ -Komplexierung zum Toluol-Molekül annehmen wie in den Toluol-Solvaten der Arsadiazonium-Salze. Über ihren stabilisierenden Effekt hinaus bezeugen diese Wechselwirkungen den elektrophilen Charakter des As-Zentrums. Zugleich wird damit die Koordinationssphäre des As-Zentrums gesättigt, sodass es effektiv gegenüber nukleophilen Angriffen geschützt ist.

Die As-Zentren befinden sich zusammen mit den jeweiligen Ct<sub>Aren</sub>-Zentren des sechsgliedrigen Ringes in Toluol in beiden Solvaten allerdings nicht auf einer kristallografischen Gleitachse. Vielmehr bilden diejenigen As-Atome, die im Kristall die zueinander geringste räumliche Distanz aufweisen, bildhaft unendliche „As-Ketten“ (Abbildung 15).



**Abbildung. 15.** Kugel-Stab-Darstellung eines Ausschnitts von **52**[BF<sub>4</sub>]·Toluol im Kristall mit Blickrichtung entlang der a-Achse. Aus Gründen der Übersicht sind nur die As-Atome (rot) und die C-Atome von Toluol (grau) dargestellt.

Die As–Cl-Streckschwingung für **52**Cl konnte im RAMAN-Spektrum bei 323 cm<sup>-1</sup> detektiert werden. Dieser Wert ist mit dem Wert von 326 cm<sup>-1</sup> für ((Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>AsCl vergleichbar.<sup>[61]</sup> Ein signifikantes Charakteristikum der gelösten Salze von **52** und weiteres Indiz für existierende N-H-Halogenbrücken ist die starke Tieffeld-Verschiebung der NH-Resonanz im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Die Werte variieren in einer Region zwischen 10.44 ppm für **52**[AlCl<sub>4</sub>] und 11.93 ppm für **52**[OTf] (Tabelle 7).

**Tabelle 7:** <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen [ppm] von den Salzen von **52**, **52**Cl und **50** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 25°C.

	<b>3</b> Cl	<b>3</b> [AlCl <sub>4</sub> ]	<b>3</b> [GaCl <sub>4</sub> ]	<b>3</b> [BF <sub>4</sub> ]	<b>3</b> [OTf]	<b>3</b> [AsF <sub>6</sub> ]	Mes*NH <sub>2</sub>	<b>50</b>
<i>p</i> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.29	1.32	1.32	1.32	1.32	1.33	1.27	1.28
<i>o</i> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.53	1.57	1.57	1.55	1.56	1.56	1.45	1.49
CH,Ar	7.33	7.53	7.53	7.52	7.52	7.53	7.19	7.36
NH	5.57	10.44	10.50	11.21	11.93	10.49	4.01	5.83

### 3.3 Reaktionen des Arsadiazonium-Ions mit Lewis-Basen

#### 3.3.1 Verhalten des Arsadiazonium-Ions gegenüber elektronenreichen Elementen

Mit elektronenreichen Elementen wie Schwefel oder hochreaktivem weißem Phosphor reagierten die Arsadiazonium-Salze erstaunlicherweise nicht. Trotz kontinuierlich mehrtägigen Erwärmens bis nahe an dessen Zersetzungspunkt oberhalb von 80 °C konnte keine Farbveränderung der Lösungen festgestellt werden.

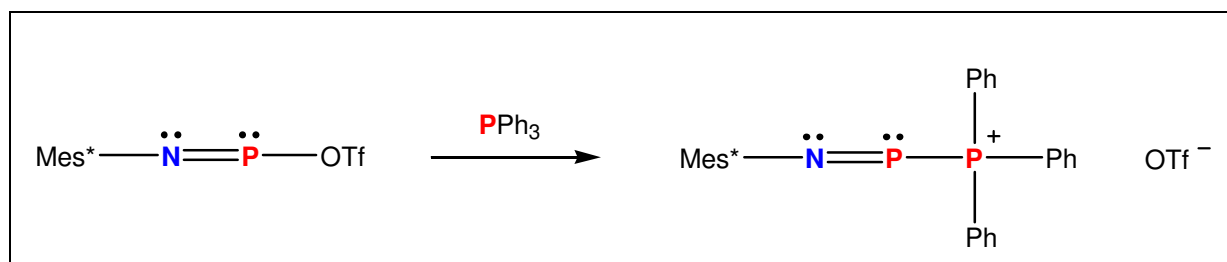
Nach Abkühlung der Lösungen auf RT wurden diese eingeengt und für mehrere Stunden bei 5 °C gelagert. Im Falle von Phosphor hatten sich charakteristische Phosphor-Kügelchen gebildet. Im Falle von Schwefel konnten die sich gebildeten Kristalle mit Hilfe der Röntgenstrukturanalytik als S<sub>8</sub> identifiziert werden. Da sich der Einschluss von geringen Mengen an Feuchtigkeit und Luft niemals komplett vermeiden lässt, konnte durch Analytik festgestellt werden, dass ein Teil des Arsadiazonium-Salzes unter Bildung von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum luftbeständigen Ammoniumsalz [Mes\*NH<sub>3</sub>][GaCl<sub>4</sub>] reagiert hatte. Zusätzlich hatte sich **52**[GaCl<sub>4</sub>] gebildet.

Bemerkenswerterweise führte der Kontakt der Arsadiazonium-Salze mit flüssigem Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>) sowohl in stöchiometrischen Mengen als auch im Überschuss ebenso nicht zum Einsetzen einer Reaktion.

Stattdessen stellte sich CS<sub>2</sub> als geeignetes Lösemittel-Additiv zum effektiven Auskristallisieren von Arsadiazonium-Salzen aus Toluol- oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-haltigen Lösungen heraus. Dazu zeigten mehrfach durchgeführte Röntgenbeugungsexperimente, dass sich in daraus gebildeten kristallinen Phasen der Arsadiazonium-Salze jedoch unter keinen Umständen CS<sub>2</sub>-Solvate bildeten.

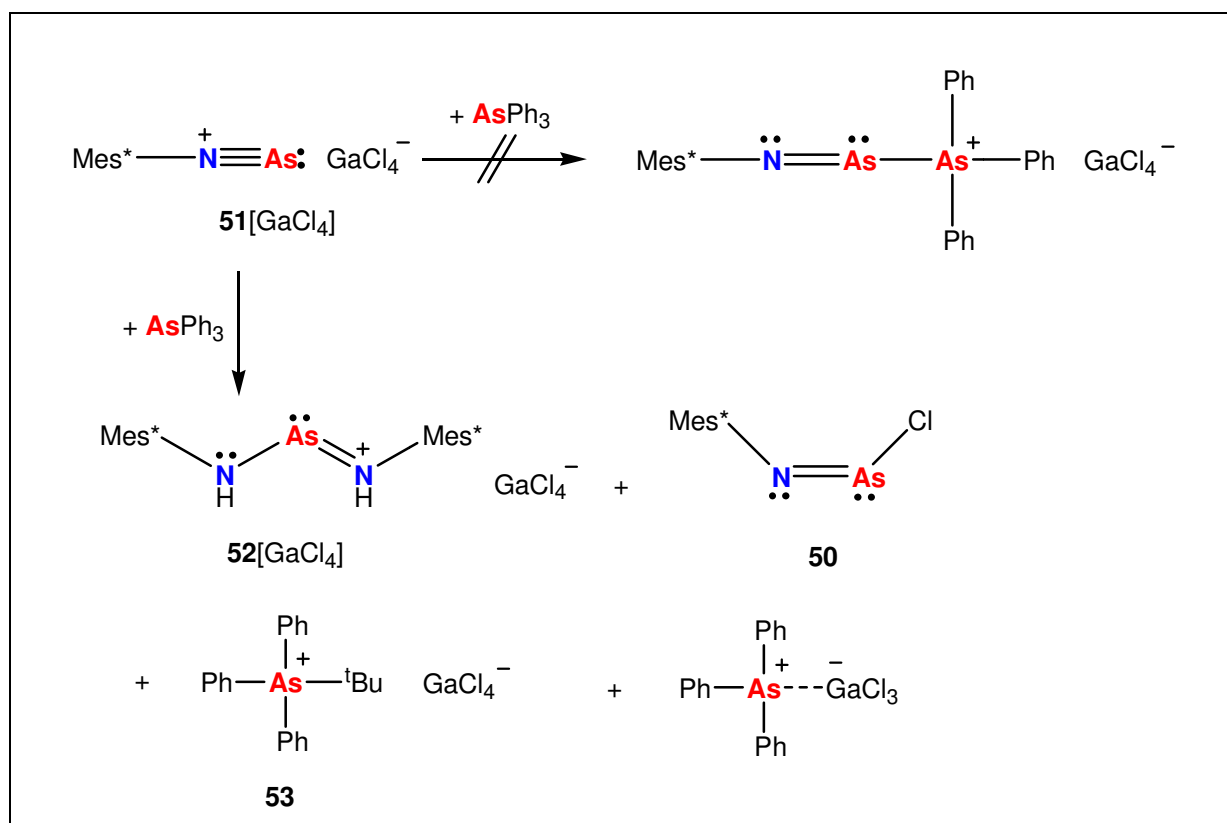
### 3.3.2 Reaktion des Arsadiazonium-Ions mit AsPh<sub>3</sub>

Über die Wechselwirkung des Lewis-sauren Phosphenium-Zentrums im [Mes\*NP]<sup>+</sup>-Kation gegenüber dem tertiären Phosphan PPh<sub>3</sub>, welches aufgrund des freien Elektronenpaares als Lewis-Base mit ausgesprochenem σ-Donor-Charakter aufzufassen ist, wurde erstmals 1993 von Niecke *et al.* in der Umsetzung von [Mes\*NP][AlCl<sub>4</sub>] mit PPh<sub>3</sub> berichtet.<sup>[102]</sup> Dabei wurde von den Autoren durch NMR-spektroskopischer Befunde auf eine wahrscheinliche Bildung eines [Mes\*NPPPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Kations im Tetrachloroaluminat-Salz hingewiesen. Die strukturelle Charakterisierung dieses Kations gelang jedoch erst drei Jahre später durch Burford *et al.*, welche das Triflat-Salz synthetisierten. Allerdings wurde dazu nicht ein Phosphadiazonium-Salz mit PPh<sub>3</sub> umgesetzt, sondern das Iminophosphan Mes\*NPOTf mit PPh<sub>3</sub> in einer Hexan-Lösung zur Reaktion gebracht (Schema 42).<sup>[64]</sup>



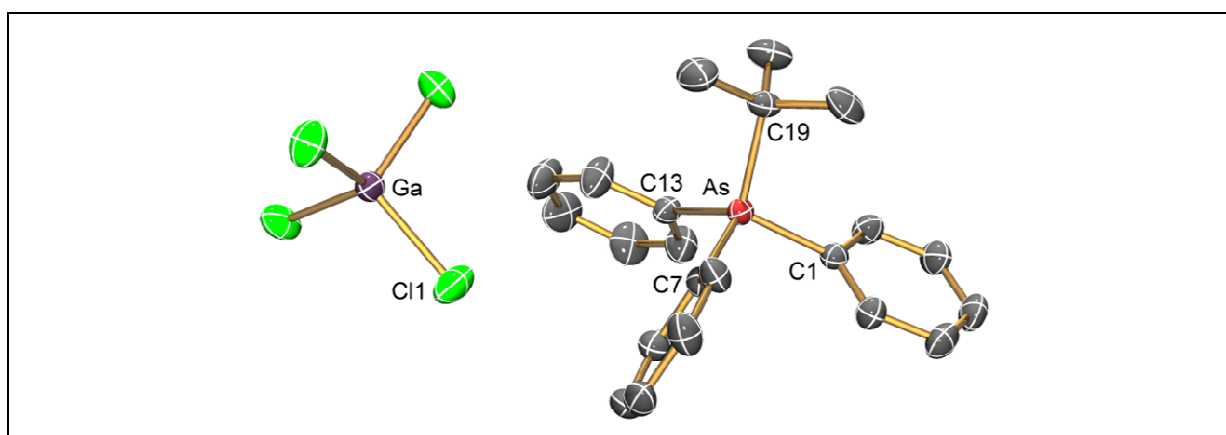
**Schema 42.** Synthese eines [Mes\*NPPPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Kations.<sup>[64]</sup>

Im Rahmen dieser Dissertation konnte aus einer Reaktionslösung von **51**[GaCl<sub>4</sub>] und der Lewis-Base AsPh<sub>3</sub> in Toluol jedoch nicht die Bildung eines entsprechenden [Mes\*NAsAsPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Kations festgestellt werden. Stattdessen wurde in mehrmalig modifiziert durchgeführten Synthese-Ansätzen die Bildung zweier anderer Salze beobachtet. Zum einen hatte sich in beachtlichen Mengen **52**[GaCl<sub>4</sub>] gebildet. Zum anderen hat sich aus einer offensichtlich vorangegangenen Zersetzung einer Mes\*-Einheit unter Abspaltung eines tert-Butylium-Kations das bisher unbekannte Arsonium-Salz [Ph<sub>3</sub>As<sup>t</sup>Bu][GaCl<sub>4</sub>] (**53**, Schema 43) mit einer Ausbeute von rund 40 % gebildet. Von beiden Co-Kristallisaten konnten die jeweiligen Strukturen bestimmt werden. Zusätzlich konnte in den NMR-Spektren der Reaktionslösungen neben nicht identifizierbaren Produkten die Bildung des Adduktes Ph<sub>3</sub>As·GaCl<sub>3</sub> und des Imino(chlor)arsans **50** nachgewiesen werden.



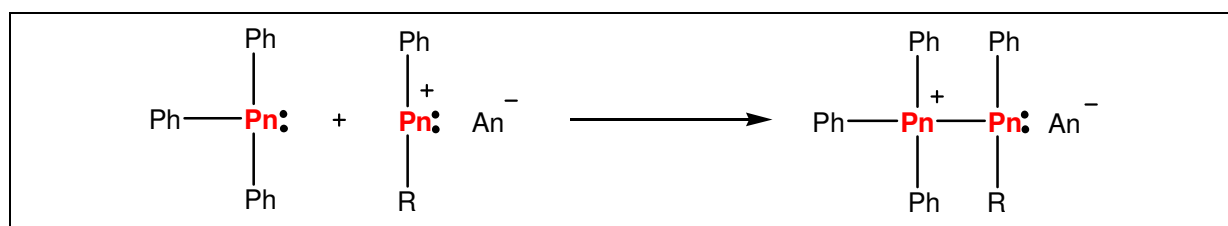
**Schema 43.** Produktauswahl der Reaktion von **51**[GaCl<sub>4</sub>] und AsPh<sub>3</sub>.

**53** kristallisiert triklin als farbloses Toluol-Solvat [Ph<sub>3</sub>As<sup>t</sup>Bu][GaCl<sub>4</sub>] · Toluol in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Es befinden sich zwei Toluol-Moleküle mit je halber Besetzung auf den Atomlagen in der asymmetrischen Einheit. In Abbildung 16 ist zu erkennen, dass im Arsonium-Ion **53** das As-Atom annähernd tetraedisch durch die Kohlenwasserstoff-Substituenten koordiniert ist. Alle C–As–C-Winkel weisen mit



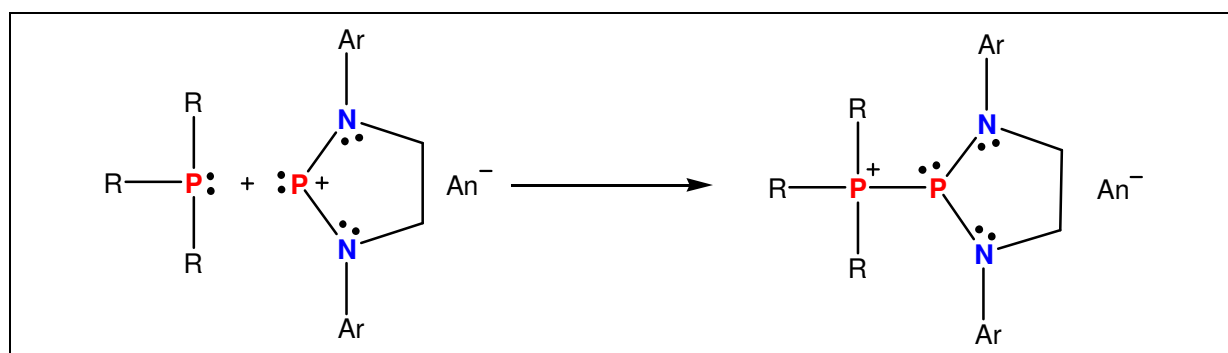
**Abbildung 16.** ORTEP-Darstellung der Struktur von **53** im Kristall. H-Atome und Toluol sind nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: C1–As1 1.911(3), C7–As1 1.907(3), C13–As1 1.920(3), C19–As1 1.985(3), C7–As1–C1 106.5(1), C7–As1–C13 105.4(1), C1–As1–C13 110.6(1), C7–As1–C19 114.4(1), C1–As1–C19 108.1(1), C13–As1–C19 111.8(1).

Werten zwischen 105.4(1) ° und 114.4(1) ° Beträge nahe dem Idealwert eines Tetraeders von 109.5 ° auf. Während die Bindungen zwischen dem As-Atom und den Phenyl-Substituenten mit As–C-Längen zwischen 1.907(3) Å und 1.920(3) Å einheitlich eine sehr leichte Verkürzung der Bindungslängen gegenüber der Summe der Kovalenzradien einer C–As-Einfachbindung aufweisen ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As–C}) = 1.96 \text{ \AA}$ ), ist die Bindung zwischen As und dem <sup>t</sup>Bu-Substituenten mit  $d(\text{As–C}) = 1.985(3) \text{ \AA}$  demgegenüber leicht geweitet, was auf einen kationischen Donor-Akzeptor-Komplex zwischen der Lewis-Base AsPh<sub>3</sub> und dem tert-Butylium-Ion hindeutet. Die Koexistenz von **52**[GaCl<sub>4</sub>] neben den bereits erwähnten AsPh<sub>3</sub>-haltigen Produkten in der Reaktionslösung aus **51**[GaCl<sub>4</sub>] und AsPh<sub>3</sub> zeigt, dass in diesem Reaktionssystem die Bildung eines Kations [(Mes\**NH*)<sub>2</sub>AsAsPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> nicht begünstigt zu sein scheint. Dessen Bildung wäre aufgrund einer möglicherweise auftretenden Donor-Akzeptor-Wechselwirkung durchaus denkbar. Die Addition von Pniktanen und Pniktenium-Ionen wurde schon mehrfach beschrieben (Schema 44).<sup>[103]</sup>



**Schema 44.** Beispiele strukturell beschriebener Produkte aus der Addition von Pniktanen und Pniktenium-Ionen. Pn = P: R = Ph, An = OTf<sup>-</sup>, GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>; Pn = As: R = Me; An = OTf<sup>-</sup>.

In der Literatur sind jedoch bislang keine Angaben zu Strukturen von Bis(amino)-stabilisierten *Catena*-Arsenium-Kationen oder Bis(amino)arsinophosphenium-Kationen zu finden. So konnten bisher lediglich cyclische Bis(arylamino)phosphinophosphenium-Kationen stabilisiert werden (Schema 45).<sup>[104]</sup>

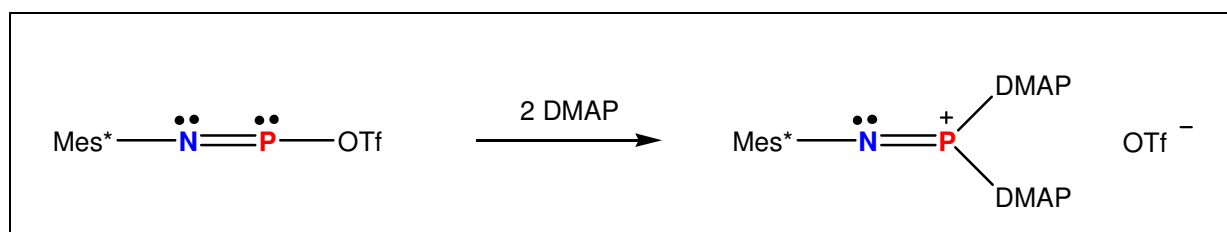


**Schema 45.** Beispiel der Addition eines Phosphans und eines Bis(amino)phosphenium-Ions mit R = Me, Ar = 2,6-(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; An = OTf<sup>-</sup>.<sup>[104]</sup>

### 3.3.3 Reaktion des Arsadiazonium-Ions mit SbPh<sub>3</sub>

Bei der Umsetzung von **51**[GaCl<sub>4</sub>] mit PPh<sub>3</sub> unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Umsetzung mit AsPh<sub>3</sub> zeigte sich hingegen, dass sich nach Beendigung der Reaktion ausschließlich das entsprechende GaCl<sub>3</sub>-Addukt Ph<sub>3</sub>P·GaCl<sub>3</sub> und Mes\**N*AsCl gebildet hatten.

Für das Lewis-acide Phosphenium-Zentrum im Phosphadiazonium-Kation wurde von Burford *et al.* die Wechselwirkung mit der starken Lewis-Base DMAP beschrieben. Allerdings wurde dabei wiederum nicht das Phosphadiazonium-Tetrachlorogallat-Salz [Mes\**NP*][GaCl<sub>4</sub>] mit der Base umgesetzt, sondern das Iminophosphan Mes\**NP*OTf.<sup>[105]</sup> Dieses bildet mit der Base ein Salz mit kationischem Donor-Akzeptor-Komplex, welches die Autoren im Lewis-Bild als [Mes\**NP*(DMAP)<sub>2</sub>][OTf] beschreiben (Schema 46).

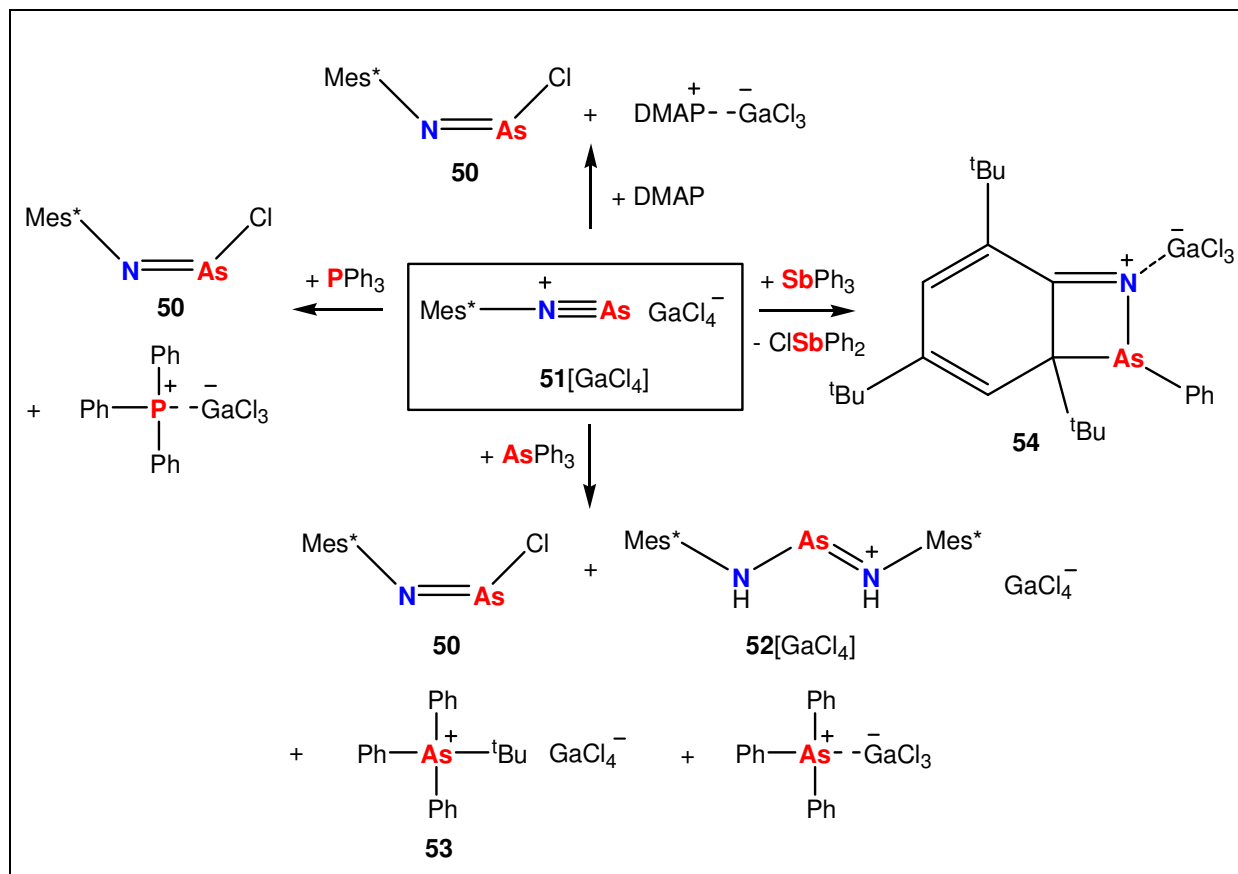


**Schema 46.** Reaktion von Mes\**NP*OTf mit DMAP.<sup>[105]</sup>

In der Reaktion von **51**[GaCl<sub>4</sub>] mit DMAP bildete sich allerdings nicht ein solch kationisches DMAP-Addukt, sondern das in der Literatur als sehr robust beschriebene Lewis-Säure-Base-Addukt DMAP·GaCl<sub>3</sub>. Mit Hilfe NMR-spektroskopischer Messungen konnte die parallel erfolgte Bildung von Mes\**N*AsCl beobachtet werden.

Aus diesem Befund resultiert daher, dass sich unter Verwendung des Tetrachlorogallat-Salzes aufgrund der bevorzugten DMAP·GaCl<sub>3</sub>-Addukt-Bildung keine Aussage zur direkten strukturellen Beeinflussung eines solchen Pyridin-Aminoliganden auf das Arsenium-Zentrum machen lässt. Sofern im Reaktionssystem aufgrund der Addukt-Bildung kein freies GaCl<sub>3</sub> mehr als Lewis-Säure zum Abfangen des Cl<sup>-</sup>-Ions zu Verfügung stand, zeigte sich, dass eine starke Tendenz zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Lewis-sauren Arsenium-Zentrum und der sehr kleinen und harten Lewis-Base Cl<sup>-</sup> gegeben war. Weiterhin lässt sich schlussfolgern, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen auch die Bildung des bislang unbekanntes Donor-Akzeptor-Komplexes Mes\**N*As(DMAP)Cl vergleichbar den von Burford *et al.* beschriebenen Mes\**NP*(Donor)Cl-Komplexen offenbar nicht begünstigt ist.<sup>[106]</sup>

Wurde jedoch SbPh<sub>3</sub> als Lewis-Base mit dem Arsadiazonium-Salz **51**[GaCl<sub>4</sub>] zur Reaktion gebracht, so bildete sich kein Ph<sub>3</sub>Sb·GaCl<sub>3</sub>-Addukt, welches nach bestem Wissen in der Literatur auch nie zuvor experimentell beschrieben wurde. Stattdessen hatte sich unter ClSbPh<sub>2</sub>-Eliminierung nahezu quantitativ ein GaCl<sub>3</sub>-stabilisierter, aus den Elementen C, N und As bestehender, viergliedriger Heterocyclus gebildet (**54**, Schema 47).



**Schema 47.** Übersicht der erhaltenen Produktgemische aus den Reaktionen von **51**[GaCl<sub>4</sub>] mit DMAP und PnPh<sub>3</sub> (Pn = P, As, Sb).

Im Vergleich aller Reaktionen **51**[GaCl<sub>4</sub>] mit den Lewis-Basen EPh<sub>3</sub> (E = P, As, Sb) lassen sich somit folgende Schlüsse ziehen: Maßgebend für den Reaktionsverlauf sind offensichtlich die Stabilitäten der Triphenylpniktan-GaCl<sub>3</sub>-Addukte. Für diese Addukte zeigt sich aufgrund der experimentellen Befunde, dass in Gegenwart von [Mes\*NA<sub>s</sub>]<sup>+</sup> als Lewis-Säure Ph<sub>3</sub>P·GaCl<sub>3</sub> das thermochemisch stabilste Addukt gegenüber den As- und Sb-Analoga darstellt.

Das Ph<sub>3</sub>Sb·GaCl<sub>3</sub>-Addukt ist nach derzeitigem Kenntnisstand offenbar als nicht intrinsisch stabil anzusehen. Einerseits sind in der Literatur keine Beschreibungen zu dessen Existenz zu

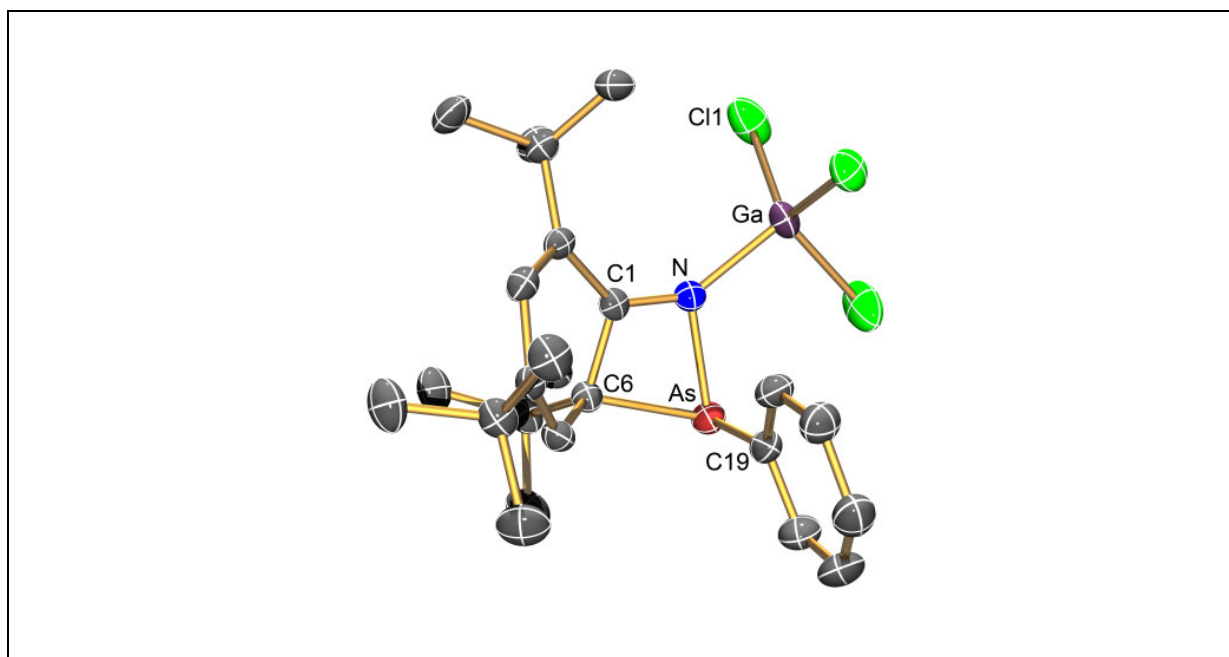


finden und andererseits ließen sich auch in den durchgeführten Experimenten keinerlei Anhaltspunkte zu dessen Bildung finden.

Das Ph<sub>3</sub>As·GaCl<sub>3</sub>-Addukt nimmt in diesem Stabilitätsvergleich offenbar eine Zwischenstellung ein, da es die Bildung mehrerer energetisch begünstigter Reaktionsprodukte zulässt. In keinem der zahlreich durchgeführten Experimente mit variierten Reaktionsbedingungen reagierte **51**[GaCl<sub>4</sub>] quantitativ zu Ph<sub>3</sub>As·GaCl<sub>3</sub>.

In weiterführender Fachliteratur liegen bezüglich direkter Synthesemöglichkeiten und analytischer Daten von Arsan-Triel-Addukten (R<sub>3</sub>As·EX<sub>3</sub>, R = Me, Et, Ph; E = B, X = Ph, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; E = Al, X = Cl, Br, I; E = Ga, X = Cl) seit 2010 von Burford *et al.* zahlreiche analytische Untersuchungsbefunde vor.<sup>[107]</sup> Darüber hinaus wurden 2012 in vergleichenden experimentellen und theoretischen Studien Daten zu Lewis-aciden Trends von Halogeniden der Gruppe 13-Elemente gegenüber klassischen Lewis-Basen wie PPh<sub>3</sub> oder Pyridin veröffentlicht.<sup>[108]</sup>

In Abbildung 17 ist die Molekülstruktur von **54** ersichtlich. Nur sehr wenige strukturelle Beispiele derartiger viergliedriger Heterocyclen mit integrierter N–As-Einheit und ähnlich geometrischen Verhältnissen sind bislang bekannt.<sup>[109]</sup>



**Abbildung 17.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **54** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: As–N 1.958(2), N–C1 1.309(3), C1–C6 1.500(3), As–C6 2.038(2), As–C19 1.937(3), N–Ga 1.951(2), N–As–C19 98.5(1), C1–N–Ga 145.5(2), C6–As–N–C1 6.8(1).

**54** kristallisiert Solvat-frei in Form gelber Nadeln in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. In **54** befinden sich die drei Bindungslängen  $d(\text{C1}-\text{C6}) = 1.500(3) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{As}-\text{C6}) = 2.038(2) \text{ \AA}$  und  $d(\text{N}-\text{As}) = 1.958(2) \text{ \AA}$  sehr nahe im Bereich kovalenter Einfachbindungen ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C}-\text{C}) = 1.50 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As}-\text{C}) = 1.96 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{As}) = 1.92 \text{ \AA}$ ). Die Bindung zwischen N und C1 weist dagegen mit  $d(\text{N}-\text{C1}) = 1.309(3) \text{ \AA}$  starken Doppelbindungs-Charakter auf ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{C}) = 1.46 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{C}) = 1.27 \text{ \AA}$ ). Der Abstand zwischen N und Ga beträgt  $1.951(2) \text{ \AA}$  und befindet sich damit unmittelbar im Bereich Summe der Kovalenzradien einer kovalenten Einfachbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{Ga}) = 1.95 \text{ \AA}$ ). Die N–Ga-Bindung erfährt somit keine Aufweitung. Eine solche wird jedoch häufig als typisches Merkmal einer Donor-Akzeptor-Bindungen gewertet.<sup>[110]</sup>

Die zentrale Ring-Einheit weicht nur leicht von der Planarität ab ( $\angle(\text{C6}-\text{As}-\text{N}-\text{C1}) = 6.8^\circ$ ). Dagegen weist der sechsgliedrige Kohlenstoff-Cyclus als maximale Abweichung von der Planarität für einen Wert von  $21.2^\circ$  auf. Beide Ringe befinden sich in nahezu orthogonaler Position zueinander ( $\angle(\text{N}-\text{As}-\text{C6}-\text{C5}) = 117.6^\circ$ ). Ähnliches gilt auch für die Position des Phenyl-Substituenten bezüglich des Heterocyclus ( $\angle(\text{N}-\text{As}-\text{C19}) = 98.5^\circ$ ).

### 3.3.4 Nebenreaktionen mit Silber-Salzen

Die Lewis-aciden Eigenschaften des Phosphadiazonium-Ions wurden anhand zahlreicher dargestellter Donor-Akzeptor-Komplexe von Burford *et al.* eingehend untersucht.<sup>[64,105]</sup> Allerdings muss an dieser Stelle nachdrücklich darauf hingewiesen werden, dass es keine [Mes\*NP][OTf]-Salze gibt! Sämtliche Triflat-Verbindungen, in welchen die Lewis-aciden Eigenschaften einer [Mes\*NP]<sup>+</sup>-Einheit mit N–P-Dreifachbindungscharakter gegenüber Donor-Substituenten diskutiert wird, sind nicht aus der Zugabe eines Donors zu einem „[Mes\*NP][OTf]-Salz“ hervorgegangen, sondern aus der Zugabe des Donors zum monomeren Iminophosphan Mes\*NPOTf.

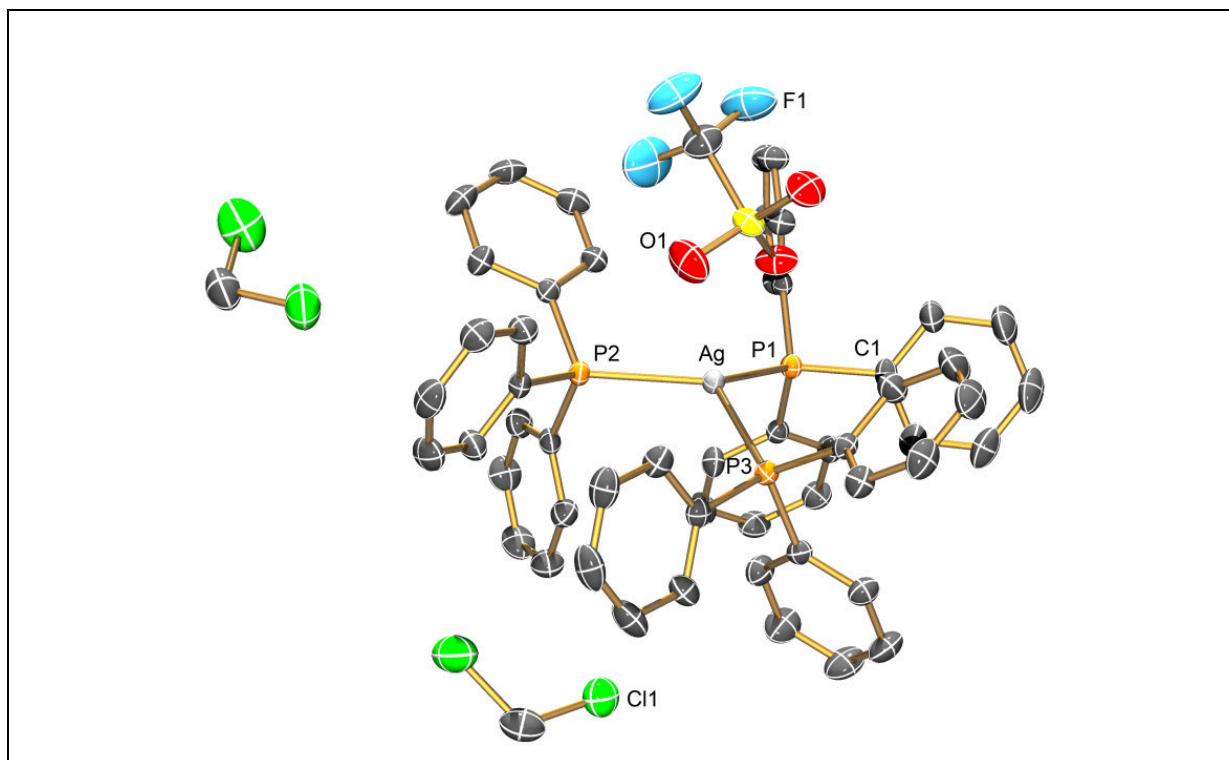
Es ist bekannt, dass die Umsetzung von [Mes\*NAsCl]<sub>2</sub> mit Ag[OTf] unter AgCl-Eliminierung zur Bildung des ausschließlich *dimer* vorliegenden [Mes\*NAsOTf]<sub>2</sub> führt.<sup>[111]</sup> Dies hat zur Folge, dass eine analoge Chemie zu monomerem Mes\*NPOTf zwecks Untersuchung des Lewis-aciden Reaktionsverhaltens, wie sie in der Arbeitsgruppe um Burford in zahlreichen Studien durchgeführt wurde, nicht ohne weiteres möglich ist.

Um dennoch exemplarisch eine mögliche analoge Reaktion mit einer Lewis-Base zu untersuchen, wurde [Mes\*NAsCl]<sub>2</sub> mit Me<sub>3</sub>SiI unter Me<sub>3</sub>SiCl-Eliminierung zu [Mes\*NAsI]<sub>2</sub> umgesetzt und dieses anschließend weiter mit Ag[OTf] zur Bildung von [Mes\*NAsOTf]<sub>2</sub> versetzt. Auf die vorangegangene Iodierung des *cyclo*-1,3-Diarsa-2,4-diazans wurde deshalb Wert gelegt, da das Löslichkeitsprodukt *L* von dem in Reaktion mit Ag[OTf] gebildeten AgI im Vergleich zu dem des AgCl erheblich kleiner ist ( $L_{\text{AgCl}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$ ,  $L_{\text{AgI}} = 8 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$ ).<sup>[112]</sup> Dadurch kann die Wahrscheinlichkeit des Verbleibens von Spuren des Silberhalogenids innerhalb der separierten Lösung der Zielverbindung nach Löslichkeits-Trennung beider Produkte in Extraktionsverfahren deutlich minimiert werden. Allerdings zeigte sich einmal mehr, dass das ehrgeizige Ziel, Silberhalogenide durch Extraktion von den gewünschten Produkten zu 100 % abzutrennen, praktisch kaum erreichbar ist.

Bei der Umsetzung von [Mes\*NAsOTf]<sub>2</sub> mit PPh<sub>3</sub> wurden daher auch gleich zwei Salze nebeneinander in kristalliner Form erhalten. Aufgrund verbliebener Spuren von Ag-haltigem Rückstand hatte sich zum einen in sehr geringen Mengen das schon 2000 von Laguna *et al.* beschriebene aber bisher nicht strukturell charakterisierte Triphenylphosphan-haltige Silbersalz [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OTf] (**55**) gebildet, dessen Bildung die Autoren in direkter Reaktion von Ag[OTf] mit PPh<sub>3</sub> beobachtet hatten.<sup>[113]</sup> Zum anderen hatte sich in der Tat auch das Salz **52**[OTf] · Toluol gebildet. Über den genauen Hergang einer notwendigerweise erfolgten Ringöffnungsreaktion für [Mes\*NAsOTf]<sub>2</sub> lassen sich ohne weiteres allenfalls spekulative

Aussagen treffen. Nichtsdestotrotz gilt nun aber die Tatsache, dass bezüglich der Ausgangsstoffe und der Endprodukte auch für **52**[OTf] ein präparativer Zugang ausgehend von einem *cyclo*-1,3-Diarsa-2,4-diazan möglich ist (Schema 41, S. 49). Dennoch lässt sich schließend zu diesen Synthesen sagen, dass aufgrund der stets auftretenden Bildung von Produktgemischen für eine gezielte Darstellung möglichst reiner Bis(amino)arsenium-Salze in akzeptablen Ausbeuten die Syntheseroute, welche von **52**Cl ausgeht (Schema 41, S. 49), durchaus zu bevorzugen ist. Diese Tatsache gilt auch aufgrund der im Gegensatz zur Herstellung von [Mes\*NA<sub>3</sub>Cl]<sub>2</sub> weitaus weniger präparativen Zeitaufwand erfordernden Herstellung von **52**Cl.

**55** kristallisiert als farbloses Solvat [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OTf] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Struktur von **55** ist in Abbildung 18 ersichtlich.

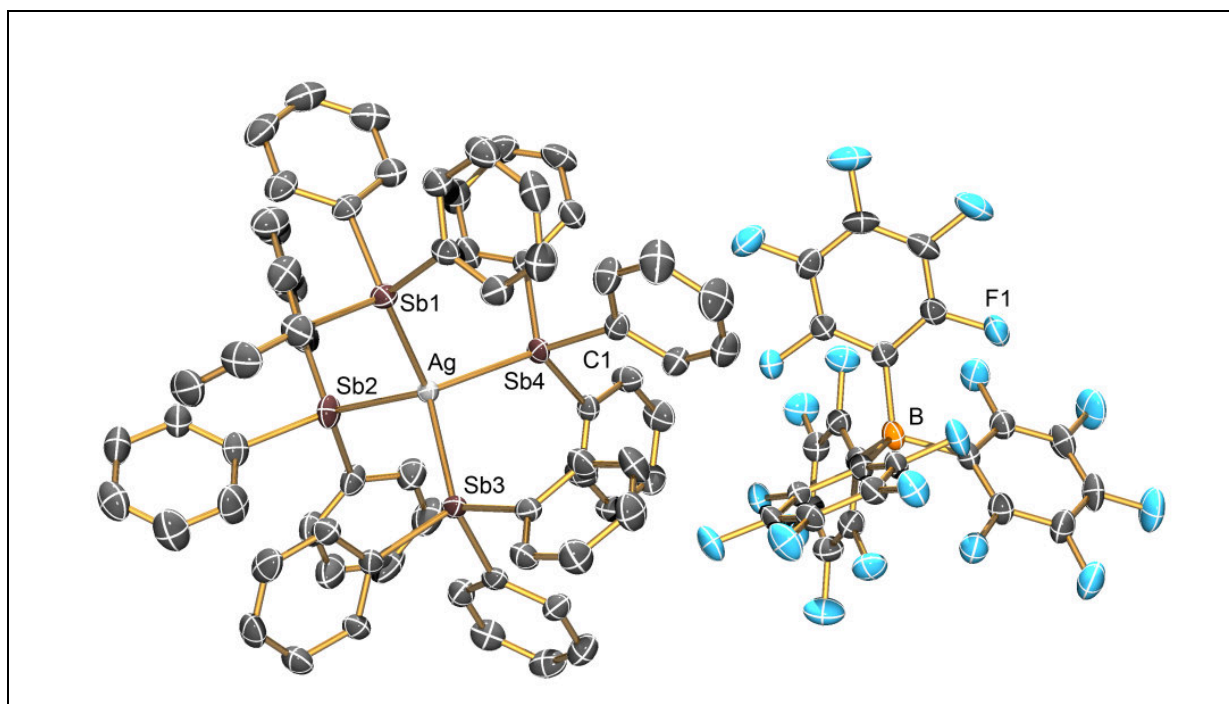


**Abbildung 18.** ORTEP-Darstellung der Struktur von **55** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Ag–P3 2.4819(5), Ag–P2 2.4864(5), Ag–P1 2.5121(5), P3–Ag–P2 117.38(2), P3–Ag–P1 111.74(2), P2–Ag–P1 122.07(2).

In der Struktur von **55** sind alle Ag–P-Abstände (2.4819(5) - 2.5121(5) Å) gegenüber der Summe der Kovalenzradien einer kovalenten Ag–P-Einfachbindung mit 2.39 Å deutlich

aufgeweitet. In den in der Literatur bereits beschriebenen Strukturen der Verbindungen  $[\text{Ag}(\text{OTf})\text{PPh}_3]$  und  $[\text{Ag}(\text{OTf})(\text{PPh}_3)_2]$ , in welchen jedes Ag-Atom an zwei OTf-Anionen koordiniert, weisen die Ag–P-Abstände Beträge von 2.36 bis 2.43 Å und damit vergleichsweise stärker kovalenten Einfachbindungscharakter auf.<sup>[113]</sup>

In der Reaktion von **50** mit  $\text{Ag}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in Lösung ließ sich unter AgCl-Eliminierung kein Arsadiazonium-Salz mit dem schwach koordinierenden Anion  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  erhalten. Daher wurde versucht, das möglicherweise nur intermediär gebildete Arsadiazonium-Salz durch Zugabe von  $\text{SbPh}_3$  unter Bildung eines möglichen Salzes  $[\text{Mes}^*\text{NAsbPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  abzufangen. Auch in diesem Falle verblieb nach Extraktion Silbersalz in Spuren in der Produktlösung. Als einzig bestimmbares Produkt kristallisierte in sehr geringen Mengen der Silber(I)-Komplex  $[\text{Ag}(\text{SbPh}_3)_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot 2.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**56**, Abbildung 19).



**Abbildung 19.** ORTEP-Darstellung der Struktur von **56** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. H-Atome und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle sind nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Ag1–Sb1 2.6916(2), Ag1–Sb2 2.6950(3), Ag1–Sb3 2.7003(3), Ag1–Sb4 2.7074(3); Sb5–Ag1–Sb2 108.554(8), Sb1–Ag1–Sb3 110.431(8), Sb2–Ag1–Sb3 110.110(8), Sb1–Ag1–Sb4 108.949(8), Sb2–Ag1–Sb4 112.731(8), Sb3–Ag1–Sb4 106.050(8).

**56** kristallisiert als farbloses Solvat triklin in der Raumgruppe  $P-1$  mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Ag–Sb-Bindungslängen befinden sich mit Werten zwischen 2.6916(2) und 2.7074(3) Å im Bereich einer kovalenten Ag–Sb-Einfachbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Ag–Sb}) = 2.68 \text{ Å}$ ). Das Ag-Atom weist mit Sb–Ag–Sb-Winkeln zwischen 106.050(8)

und 112.731(8) Å bezüglich der vier SbPh<sub>3</sub>-Substituenten nur eine leichte Verzerrung der Tetraeder-Symmetrie auf. Ein ähnliches Silber(I)stiban-Salz konnte bereits von Levason *et al.* als [Ag(SbPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Monosolvat strukturell in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* charakterisiert werden.<sup>[114]</sup> Die Ag–Sb-Bindungen sind darin mit Werten zwischen 2.7200(6) und 2.7297(6) Å leicht gedehnt. Auch die leichteren Kationen [Ag(AsPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> und [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> mit dem Ag-Zentrum in tetraedrischer Koordinationsumgebung wurden bereits strukturell charakterisiert.<sup>[114]</sup>

Bezüglich der Distanz zwischen dem Silber-Zentrum und dem Anion zeigt der Vergleich der beiden kristallisierten Salze, dass die Koordination des Silber-Zentrums zum Anion in [Ag(SbPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] · 2.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> von deutlich schwächerer Prägung ist als bei [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OTf] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, da sich bei letztgenanntem nicht zuletzt aus rein sterischen Gründen noch freier Koordinationsraum zu zwei Sauerstoff-Atomen des OTf-Ions bietet.

### 3.4 Reaktionen des Arsadiazonium-Ions mit Aziden

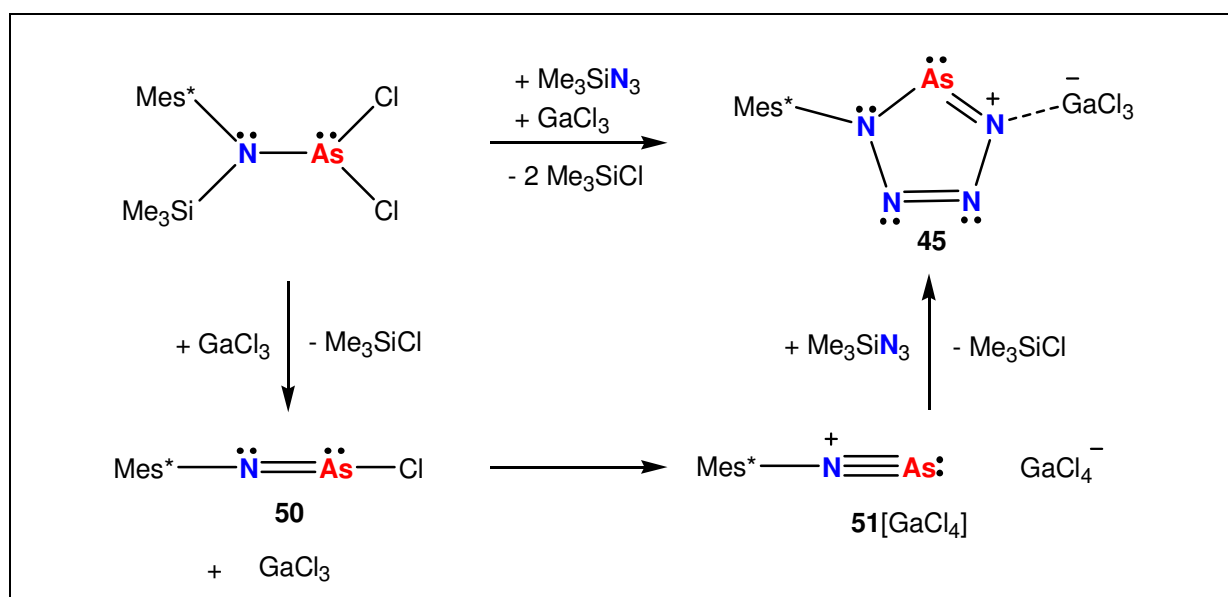
Es wurde gefunden, dass die N–As-Dreifachbindung im Arsadiazonium-Kation **51** einen hohen Polarisierungsgrad und damit auch ein großes Dipolmoment aufweist (Kapitel 3.1). Die Reaktion von **51** mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in einer Lösung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führte bei RT über eine dipolare [3+2]-Cycloaddition quantitativ zur Bildung des Mes\*-substituierten Tetrazarsols (**45**, Schema 48).

Dieser binäre fünfgliedrige Heterocyclus liegt stabilisiert als  $\text{GaCl}_3$ -Addukt vor. Dessen Möglichkeiten der Darstellung wurden bereits von Schulz *et al.* entwickelt.<sup>[72]</sup>

Zum einen gelingt die Darstellung in der Reaktion des Amino(dichlor)arsans  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AsCl}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in Gegenwart von  $\text{GaCl}_3$  (Kapitel 2.10). Es wurde beschrieben, dass sich durch  $\text{GaCl}_3$ -assistierte  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung *in situ* das Imino(chlor)arsan neben  $\text{GaCl}_3$  bildet. In Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  erfolgt erneut eine  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung unter Bildung von **45**.

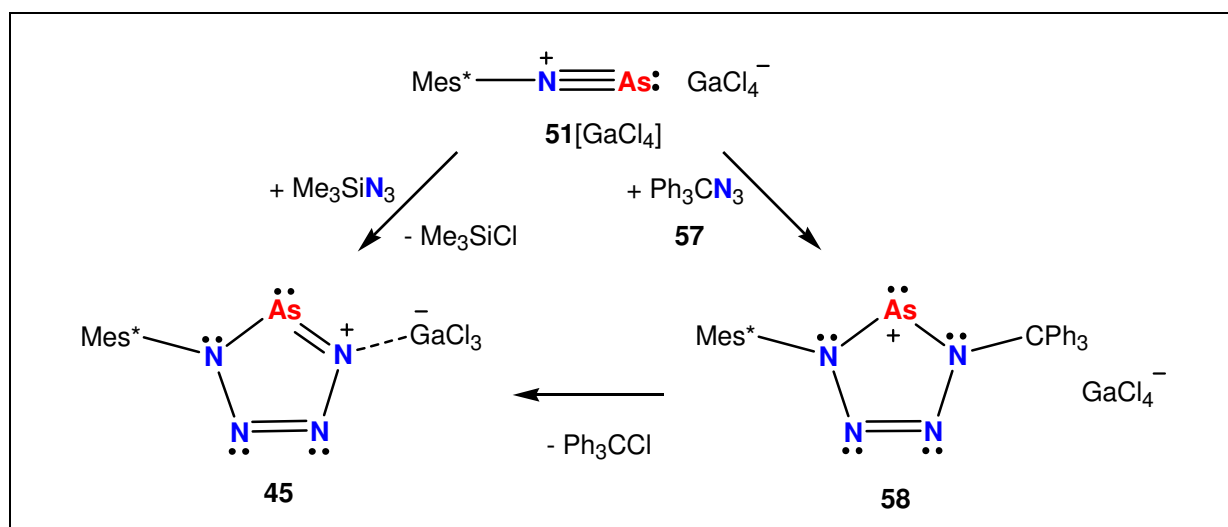
Zum anderen kann **45** auch in der direkter Reaktion von **50** mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in Gegenwart von  $\text{GaCl}_3$  hergestellt werden, wobei beide Routen in ähnlich hohen Ausbeuten von über 90% zum Produkt führen. Formal betrachtet stellt die zweite Route einen Zwischenschritt der ersteren dar.

Somit stellt das nun gefundene Ergebnis der direkten Umsetzung von **51**[ $\text{GaCl}_4$ ] mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  einen weiteren erwiesenen Zwischenschritt dar (Schema 48).



**Schema 48.** Präparativ erwiesene Zwischenstufen der Reaktion von  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AsCl}_2$  mit  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  zu **45**.

Die Umsetzung von **51**[GaCl<sub>4</sub>] mit Ph<sub>3</sub>CN<sub>3</sub> (**57**) führt bei –80 °C ebenfalls zu einer dipolaren [2+3]-Cycloaddition, aus welchem das entsprechende Additionsprodukt als Tetrazarsolium-Kation im GaCl<sub>4</sub><sup>–</sup>-Salz hervorgeht (**58**, Schema 49). **58** ist das erste bekannte Tetrazarsolium-Salz und konnte mit einer moderaten Ausbeute von etwa 40 % isoliert werden. Die sterisch anspruchsvollen Aryl-Substituenten sorgen offenbar für einen ausreichend kinetischen Schutz des AsN<sub>4</sub>-Rings, sodass bis zu einer Temperatur von 94 °C keine auffälligen Zersetzungsreaktionen unter thermisch induzierter N<sub>2</sub>-Eliminierung festzustellen waren. Dennoch zeigten NMR- und IR-spektroskopische Messungen sowie Röntgenstrukturanalysen dass schon bei tiefen Temperaturen innerhalb weniger Stunden unter Eliminierung von Ph<sub>3</sub>CCl eine vollständige Umwandlung zum entsprechenden Tetrazarsol-GaCl<sub>3</sub>-Addukt **45** erfolgte (Schema 49). Unter strengsten Inert-Bedingungen, das bedeutet ohne den Reaktionskolben auch nur ein einziges Mal für die Analytik zu öffnen, hatte sich bei RT nach optischer Schätzung bereits nach einer halben Stunde rund die Hälfte der gelben Kristalle von **58** zu den farblosen Kristallen des Adduktes **45** umgewandelt. Dieser Fakt erfordert daher eine hocheffiziente Planung der Synthese, Isolierung und Charakterisierung dieses Salzes.



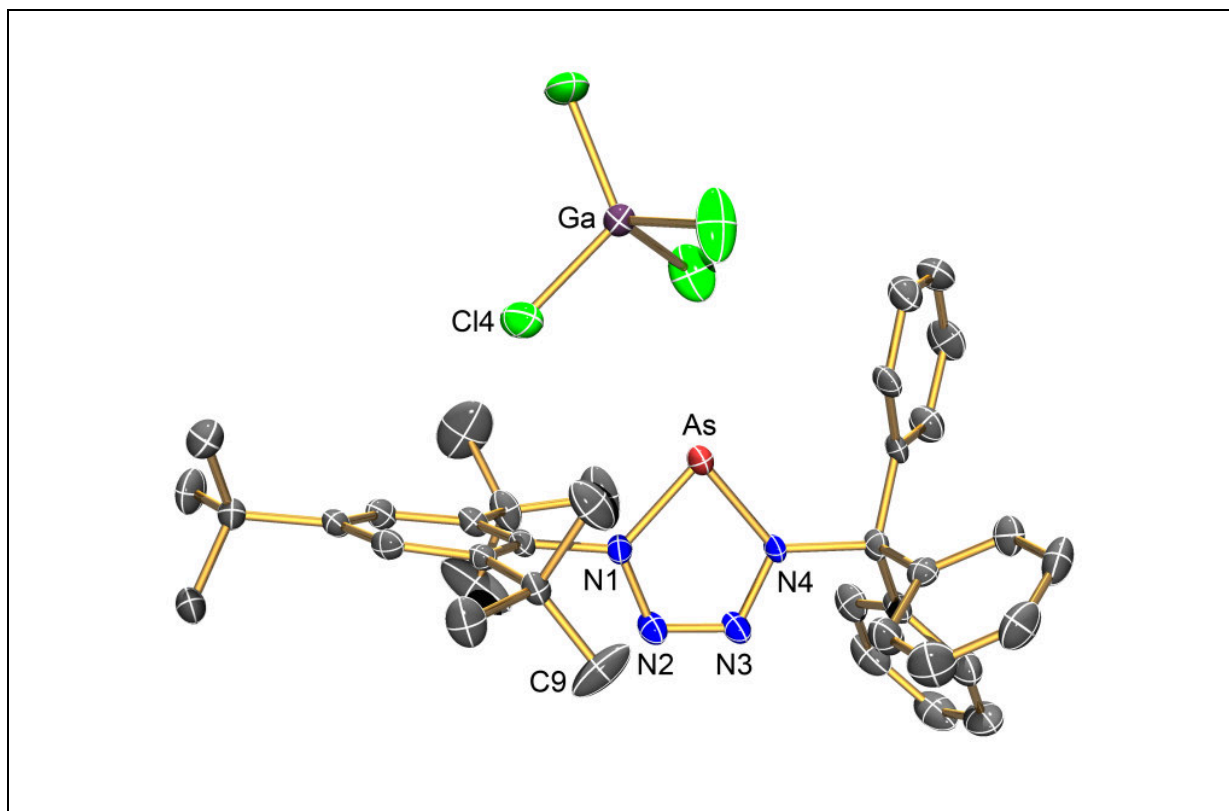
**Schema 49.** [3+2]-Cycloadditionen des Arsadiazonium-Kations mit Aziden.

Die Struktur von **58** ist in Abbildung 20 ersichtlich. **58** kristallisiert Solvat-frei in gelben Nadeln in der Raumgruppe *P*–1 mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Für den AsN<sub>4</sub>-Ring beträgt die maximale Abweichung von der Planarität 2°; der Heterocyclus kann damit annähernd als planar betrachtet werden. Diese Eigenschaft zeigen auch Pentazole, Tetrazaphosphole und das Tetrazaphospholium-Kation.<sup>[68,71,74]</sup> Die Längen der beiden N–As-



Bindungen betragen 1.803(3) und 1.814(3) Å und liegen damit zwischen der Summe der Kovalenzradien für N-As-Einfach- und Doppelbindungslängen ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As-N}) = 1.92 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As=N}) = 1.74 \text{ \AA}$ ) Ähnliche Werte wurden auch für das Tetrazarsol **45** gefunden.<sup>[72]</sup> Im Vergleich dazu weisen die N-As-Bindungen in den Salzen des Bis(amino)arsenium-Kations **52** mit beachtlich kürzeren Längen zwischen 1.75 und 1.76 Å noch stärkeren Doppelbindungscharakter auf.

Wie auch im Tetrazarsol sind die beiden innercyclischen Abstände N1–N2 sowie N3–N4 im Kation nahezu gleich (1.354(4) und 1.353(3) Å) und weisen partiellen Doppelbindungscharakter auf ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-N}) = 1.42 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=N}) = 1.20 \text{ \AA}$ ). In beiden Verbindungen ist der Abstand N2–N3 noch weiter verkürzt (**45**: 1.286(3) Å, **58**: 1.278(3) Å).



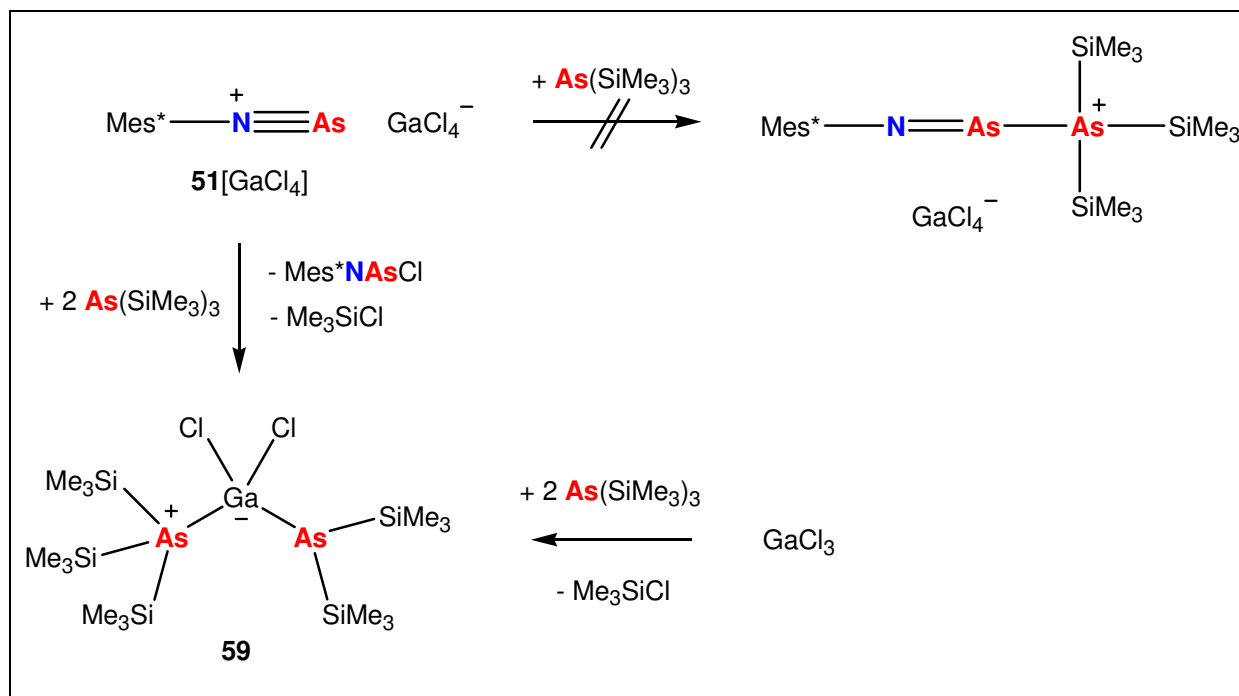
**Abbildung 20.** ORTEP-Darstellung der Struktur von **58** im Kristall. H-Atome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: As–N1 1.803(3), As–N4 1.814(3), N1–N2 1.354(4), N2–N3 1.278(3), N3–N4 1.353(3), N1–As–N4 81.2(1), N2–N1–As 116.1(2), N3–N4–As 115.7(2).

### 3.5 Der Weg zum Zintl-Ion As<sub>7</sub> bei Raumtemperatur

#### 3.5.1 Reaktion des Arsadiazonium-Ions mit As(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Die Reaktion von **51**[GaCl<sub>4</sub>] mit der Lewis-Base As(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bei –80 °C führte nicht zur beabsichtigten Bildung einer Lösung des Salzes [Mes\**N*AsAs(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][GaCl<sub>4</sub>], sondern bereits in der Kälte zur Bildung farbloser Kristalle in der Reaktionslösung, welche allerdings schon bei geringfügiger Erwärmung sofort wieder verschwanden. Die Kristalle wurden daraufhin in der Kälte im Stickstoffstrom entnommen. Die Bestimmung der Kristallstruktur ergab, dass sich eine Verbindung der Zusammensetzung (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>AsGa(Cl)<sub>2</sub>As(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> offensichtlich unter Me<sub>3</sub>SiCl-Eliminierung gebildet hatte (**59**, Schema 50).

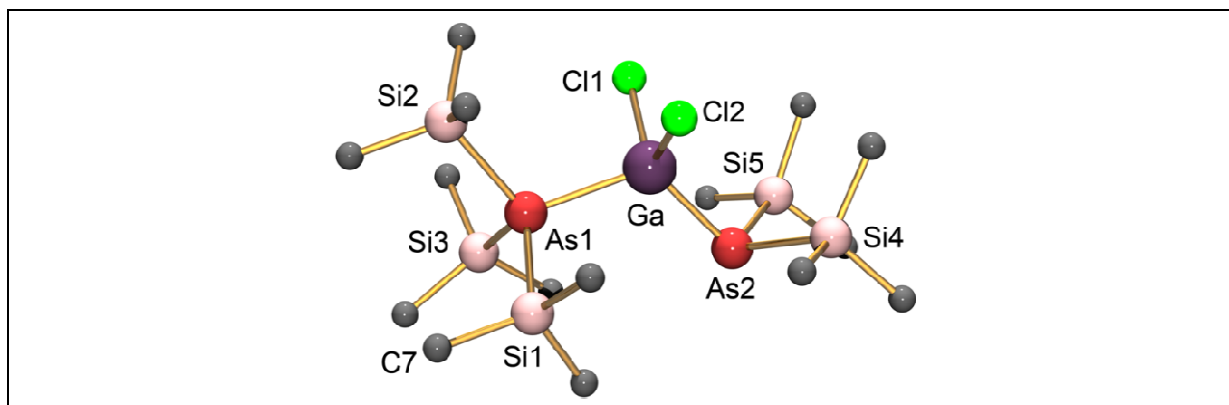
**59** lässt sich formal als ein Arsenium-Gallan-Arsan-Komplex beschreiben. NMR-Messungen bestätigten zusätzlich die Bildung von Mes\**N*AsCl. In einem weiteren Versuch wurde As(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bei –80 °C direkt mit GaCl<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht. Auch hier konnte durch röntgendiffraktometrische Messungen die Bildung von **59** nachgewiesen werden.



**Schema 50.** Reaktionspfade zu **59**.

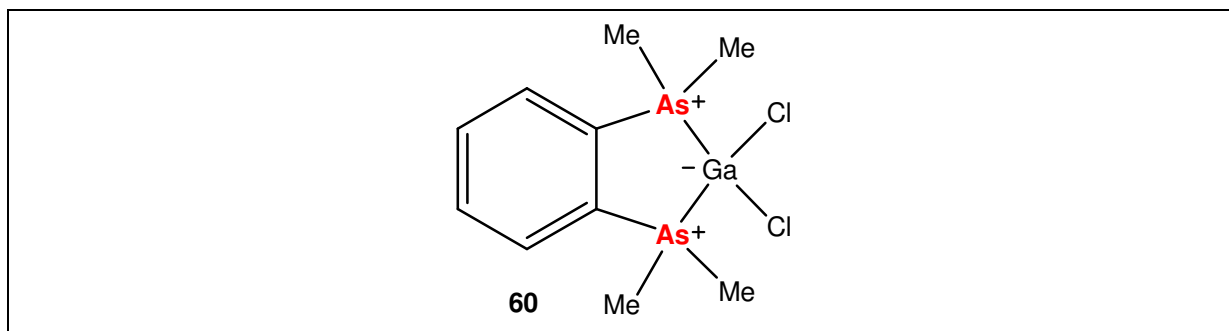
Es zeigte sich, dass **59** höchst wärme- und luftempfindlich ist. Die Substanz zersetzte sich sowohl bei geringster Erwärmung der auf –80 °C temperierten Lösung als auch bei minimalem Luftkontakt sofort. Deshalb liefert die TT-Röntgenstrukturanalytik die einzigen verlässlichen Daten dieser Verbindung. Aus der beobachteten Bildung von **59** ergibt sich in

der Konsequenz, dass das Arsadiazonium-Ion in **51**[GaCl<sub>4</sub>] als Lewis-Säure die Bindungsbildung mit der Lewis-Base Cl<sup>-</sup> gegenüber der mit As(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bevorzugt.



**Abbildung 21.** Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von **59** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: As1–Ga 2.46(1), As2–Ga 2.35(1), As1–Si1 2.40(1), As1–Si2 2.388(9), As1–Si3 2.383(9), As2–Si4 2.357(3), As2–Si5 2.354(3), Si1–C8 1.85(2), Ga–Cl1 2.229(9), Ga–Cl2 2.223(9); As1–Ga–As2 116.7(4), Si3–As1–Si2 109.8(3), Si3–As1–Si1 110.2(3), Si2–As1–Si1 106.6(3), Cl1–Ga–Cl2 106.0(5), Ga–As2–Si4 101.0(3), Ga–As2–Si5 105.9(2), Si2–As1–Ga 111.3(3), Si4–As2–Si5 102.5(1).

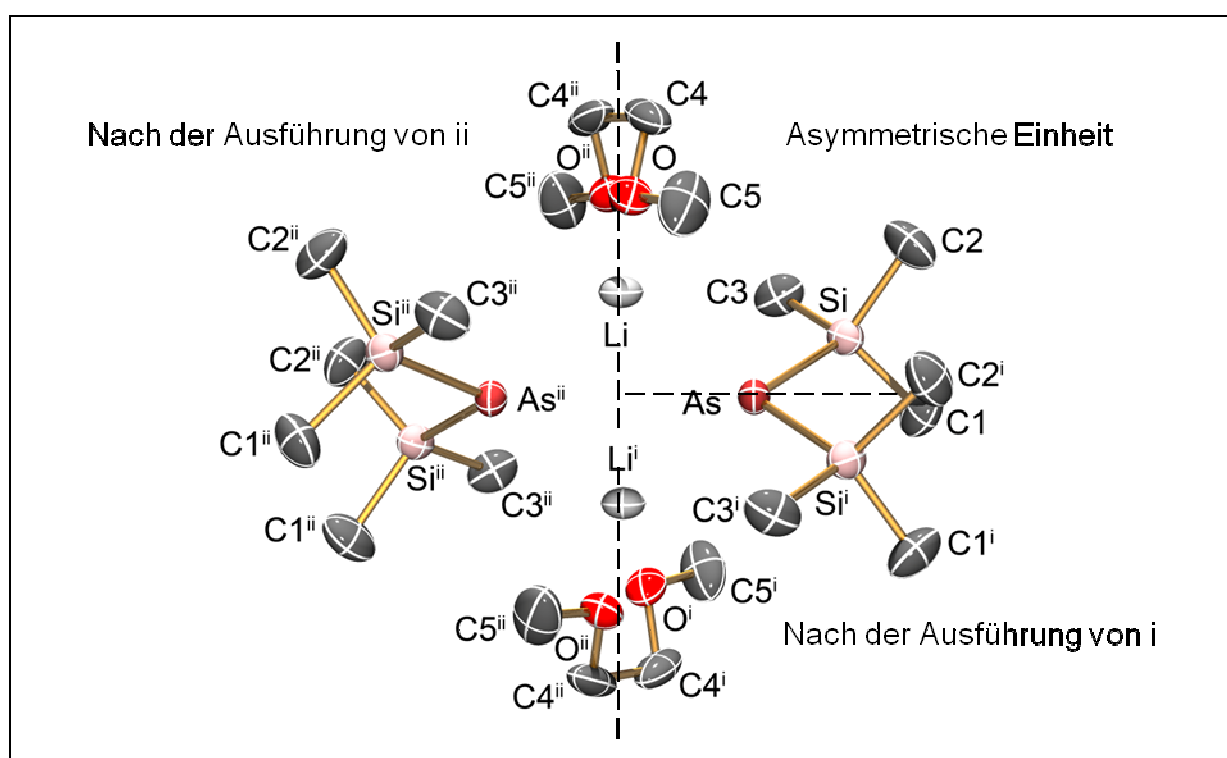
Die Struktur von **59** ist in Abbildung 21 dargestellt. **59** bildet farblose Kristalle in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Während sich die Bindung As1–Ga mit 2.46 Å im Bereich einer kovalenten Einfachbindung befindet ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As–Ga}) = 2.45 \text{ \AA}$ ) ist die Bindung As2–Ga mit 2.35 Å demgegenüber stark verkürzt ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As=Ga}) = 2.31 \text{ \AA}$ ). Zum Vergleich betragen die beiden As–Ga Bindungslängen im kationischen Gallium-Diarsan-Komplex (**60**, Schema 51) jeweils 2.442(1) Å.<sup>[115]</sup> Die Si–As–Si-Winkel der (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>As-Einheit in **59** von durchschnittlich 109° ist mit den entsprechenden gemittelten C–As–C-Winkeln von 108° im Arsonium-Salz **53** vergleichbar, während der Si–As–Si-Winkel der (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>As-Einheit mit einem Wert von nur 102.5(1)° eher dem Winkel von 103.2(4)° in LiAs(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entspricht.<sup>[94a]</sup>



**Schema 51.** Lewis-Struktur des Kations **60**.<sup>[115]</sup>

### 3.5.2 Reaktion des Arsadiazonium-Ions mit $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2$

Die Struktur von  $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2$  (**47**, vgl. Kapitel 2.14) wurde erstmalig 1982 von Witthauer *et al.* als DME-Solvat in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  beschrieben.<sup>[94a]</sup> Aus den Daten geht hervor, dass sich **47** sowohl im Kristall als auch in Lösung als dimerer Komplex beschreiben lässt. Bei der Synthese von **47** aus der Reaktion von  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$  mit *n*-BuLi in DME und anschließender Umkristallisation in DME wurde **47** im Kristall nun in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pn\bar{3}n$  gefunden. Die ORTEP-Darstellung des dimeren Komplexes ist in Abbildung 22 ersichtlich.



**Abbildung 22.** ORTEP-Darstellung der Struktur von **47** im Kristall in der Raumgruppe  $Pn\bar{3}n$  nach Ausführung der Symmetrieoperationen ((i)  $-x+1/2, y, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+1/2, -y+3/2, z$ ). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: As–Si 2.2909(8), As–Li 2.599(4), Li–O 2.002(5), Si–As–Si 104.65(5).

Die von Witthauer *et al.* publizierte Struktur weist bezüglich der Verfeinerung einen sehr hohen  $R$ -Wert von 0.090 auf, wogegen der  $R$ -Wert in der neu bestimmten Struktur nur 0.044 beträgt. Die Struktur-Parameter sind aber ähnlich.

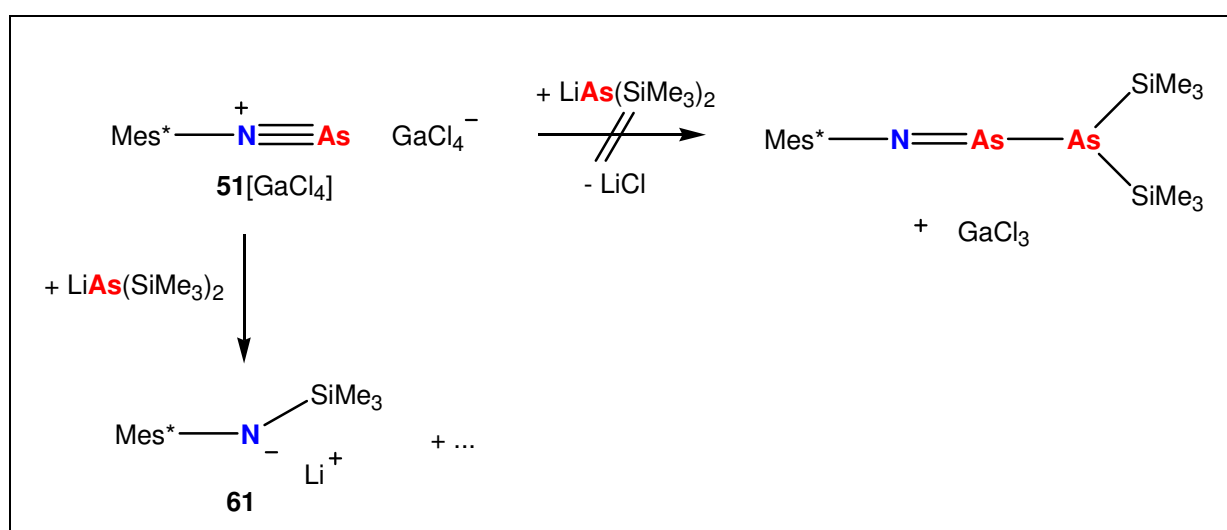
**47** kristallisiert in farblosen Blöcken als DME-Solvat mit einer halben  $(\text{DME})\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheit als asymmetrischer Einheit. In Abbildung 22 untermalen die skizzierten Strichlinien

die sich ergebende dimere Struktur durch Ausführung der Symmetrieeoperationen i und ii an der asymmetrischen Einheit.

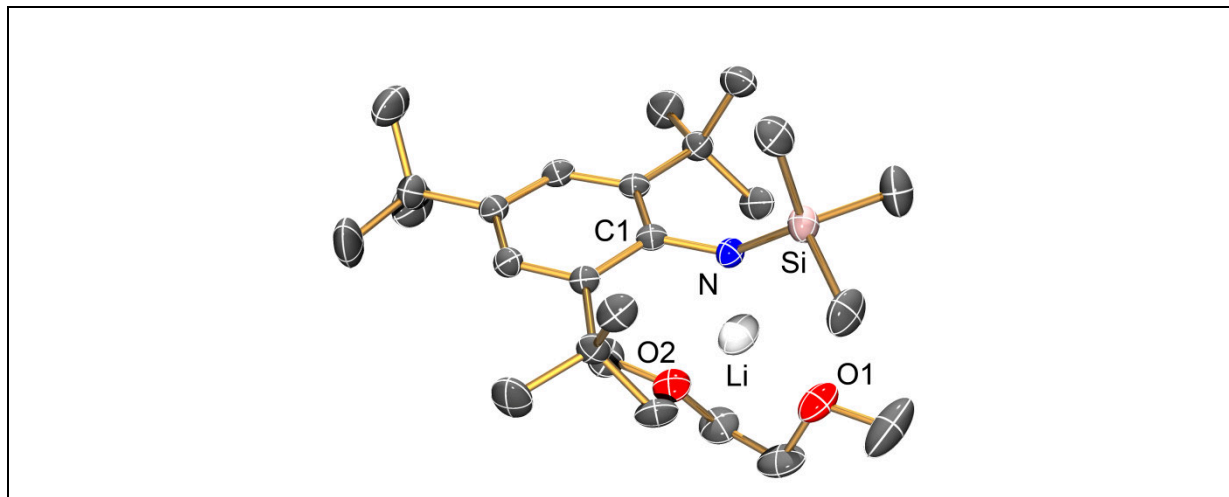
Die As–Li-Abstände betragen 2.599(4) Å und die Si–As–Si-Winkel 104.65(5)°. Die Länge der As–Si-Bindung befindet sich mit 2.2909(8) Å zwischen den theoretischen Werten einer kovalenten Einfach- und Doppelbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As–Si}) = 2.37 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As=Si}) = 2.21 \text{ \AA}$ ). Die Bindungen zum Li<sup>+</sup>-Kation sind als ionische Bindungen aufzufassen, es handelt sich um ein Li-Salz. Es ist zu erwähnen, dass die As–Li-Abstände nicht, wie in der Literatur zu finden, im Sinne von Kovalenzradien diskutiert werden sollten

Nach Anwendung der in Abbildung 22 benannten Symmetrieeoperationen auf die asymmetrische Einheit wird innerhalb einer dimeren Einheit von den Li- und den As-Atomlagen folglich eine ideal planare Ebene aufgespannt ( $\angle(\text{Li1}^{\text{i}}\text{–As1–Li1–As1}^{\text{ii}}) = 0.0^\circ$ ). Wie in Abbildung 22 weiterhin zu erkennen ist, befinden sich die Li- und die As-Zentren in einer annähernd idealen tetraedrischen Koordinationsumgebung. Die DME-Moleküle bilden mit den Li<sup>+</sup>-Kationen Donor-Addukte und in der typischen zweizähligen Koordination.

Die Reaktion von **51**[GaCl<sub>4</sub>] mit **47** führte nicht nachweislich zur Bildung von Mes\*NAsAs(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sodass von dessen Existenz zunächst nicht ausgegangen werden kann. Es wurde eine Reaktionslösung mit zahlreichen nicht näher bestimmbar Produkten erhalten. Für wenig gebildete farblose Kristalle konnte dennoch die bislang unbekannte Struktur von dem gebildeten silylierten Lithium-Amid Li[Mes\*NSiMe<sub>3</sub>] als DME-Solvat (**61**) bestimmt werden (Schema 52 und Abbildung 23).



**Schema 52.** Reaktion von **51**[GaCl<sub>4</sub>] mit LiAs(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

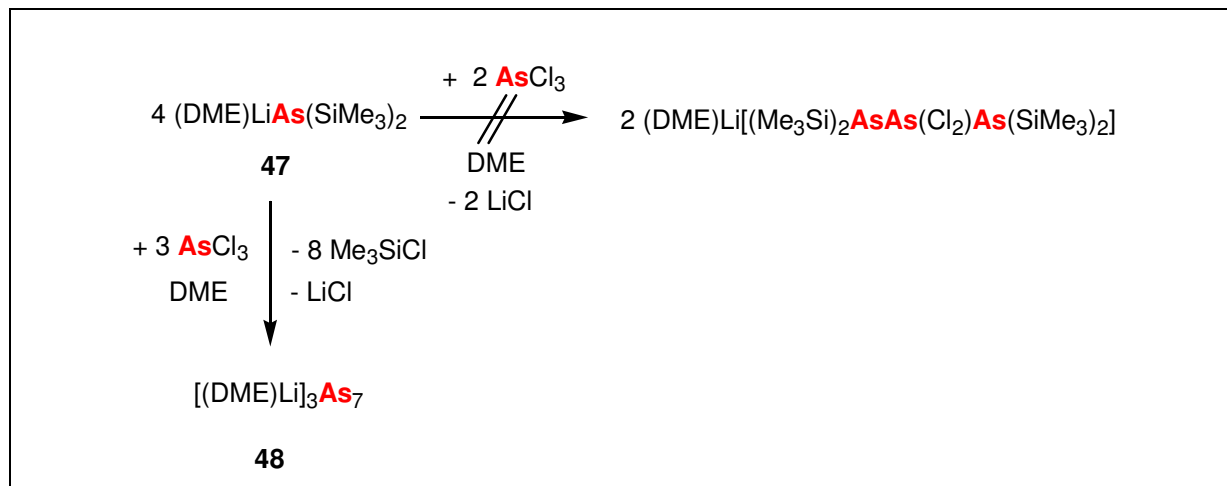


**Abbildung 23.** ORTEP-Darstellung der Struktur von **61** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Li–N 1.936(5), Li–O1 1.931(5), Li–O2 1.958(5), N–C1 1.393(3), N–Si 1.659(2), O1–Li–O2 85.9(2), C1–N–Si 142.0(2), C1–N–Li 92.1(2); O1–Li–N–Si–2.9(5), Si–N–C1–C2 96.3(3).

**61** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Die N–Si-Bindungslänge befindet sich mit 1.659(2) Å im Bereich einer kovalenten Doppelbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–Si}) = 1.87$  Å,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=Si}) = 1.67$  Å). Es kann vermutet werden, dass signifikante hyperkonjugative Wechselwirkungen zwischen dem N- und dem Si-Zentrum zu der gravierenden Verkürzung der N–Si-Bindungslänge beitragen. Die C–N-Bindungslänge weist mit 1.393(3) Å nur partiellen Doppelbindungscharakter auf ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C–N}) = 1.46$  Å,  $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{C=N}) = 1.27$  Å). Der N–Li-Abstand beträgt 1.936(5) Å. Die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Einheit ist gegenüber der Ringebene des  $\text{Mes}^*$ -Substituenten leicht abgewinkelt ( $\angle(\text{C–N–Si}) = 142^\circ$ ). Das  $\text{Li}^+$ -Ion ist in der asymmetrischen Einheit von einem DME-Molekül koordiniert.

### 3.5.3 Synthese des Zintl-Ions As<sub>7</sub>

Beim Versuch, ein Lithium-Triarsenid durch Reaktion von **47** mit AsCl<sub>3</sub> zu synthetisieren, bildete sich stattdessen unerwartet ein Trilithium-Heptaarsenid (Schema 53).



**Schema 53.** Reaktion von **47** mit AsCl<sub>3</sub>.

Das Heptaarsenid-Ion As<sub>7</sub><sup>3-</sup> bildete sich in der Reaktion von **47** mit AsCl<sub>3</sub> in reiner DME-Lösung bei RT als DME-stabilisiertes Trilithium-Salz [(DME)Li]<sub>3</sub>As<sub>7</sub> (**48**). Beim Zutropfen einer stark verdünnten DME-Lösung von AsCl<sub>3</sub> zu einer hoch konzentrierten DME-Lösung von **47** war in dieser Reaktion zunächst die Bildung von geringen Mengen eines dunklen kolloidalen Feststoffs zu beobachten, welcher bei kontinuierlichem Rühren unter Bildung einer rotbraunen glasklaren Reaktionslösung schon nach wenigen Minuten wieder vollständig verschwand. Gleichzeitig war das Absetzen von sehr geringen Mengen eines farblosen Feststoffs zu erkennen. Nachfolgend durchgeführte Filtration und anschließendes Einengen der Reaktionslösung bis zum Sättigungspunkt und Lagerung bei RT führten innerhalb weniger Stunden zum Wachstum gelber nadelförmiger Kristalle. Mit Hilfe von Röntgenbeugung und NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass in der Reaktionslösung ein nahezu quantitativer Umsatz von **47** unter Bildung von **48** stattgefunden hatte.

Während für Rb<sub>3</sub>As<sub>7</sub> in einfacher Reaktion mit Me<sub>3</sub>SiCl in Toluol-Lösung die Synthese des Silyl-substituierten Heptaarsans (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>As<sub>7</sub> erreicht werden konnte,<sup>[116]</sup> wurde dieses Ergebnis für eine analoge Umsetzung von **48** mit Me<sub>3</sub>SiCl in DME nicht beobachtet. Stattdessen kam es wieder zu einer Bildung von **47**, welches bei Raumtemperatur in Form eines klaren farblosen Feststoffes auskristallisiert werden konnte. Die Röntgenstrukturanalytik zeigte auch hierbei die neu gefundene Modifikation von **47** in der Raumgruppe *Pnnn* an.

Zur Bildung von **48** kam es auch dann, wenn **47** als Feststoff in DME gelöst, und durch langsames Einengen bis zum Sättigungspunkt der Lösung erneut auskristallisiert wurde. In diesem Zusammenhang bietet es sich jedoch keineswegs an, **47** als *Single-Source-Precursor* zur Synthese von **48** zu statuieren. Unter Beachtung der hierzu zwangsläufigen Eliminierung von  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$  ist zusätzlich die Gegenwart einer Lewis-Base, wie z.B.  $\text{Cl}^-$  innerhalb des Reaktionssystems notwendig.

Es eröffnet sich allerdings die grundlegende Frage, warum sich Solvat-stabilisiertes  $\text{Li}_3\text{As}_7$  in flüssiger Lösung ausgehend von Lithium-Organoarseniden bildet. Die kurzzeitige Bildung von kolloidalem dunkel gefärbtem Feststoff könnte in oben beschriebenem Fall auf die intermediäre Bildung von elementarem Arsen hindeuten. Hierzu muss das Verhalten von Li gegenüber As im Lithium-lösenden flüssigen Medium genauer untersucht werden.

Ohne die Lokalisierung von Ladung im Polyanion zu berücksichtigen beträgt der Wert der negativen elektrischen übertragenen Ladung von 3 Li-Atomen auf 7 As-Atome für das Redoxsystem  $3 \text{Li}^+ / \text{As}_7^{3-}$  in  $\text{Li}_3\text{As}_7$  absolut 3 e. Damit kommt formal auf jedes der 7 As-Atome ein zusätzlicher Ladungsbetrag von  $3/7$  e. Im Vergleich konstanter molarer Mengen von  $\text{Li}^+$  erhöht sich der Ladungsübergang für das System  $3 \text{Li}^+ / 3 \text{As}^-$  in  $\text{LiAs}$  auf 1 e pro As-Atom. Der Ladungsübergang wird praktisch maximal für das System  $3 \text{Li}^+ / \text{As}^{3-}$  in  $\text{Li}_3\text{As}$  mit 3 e je As-Atom. 7 As-Atome in einer  $\text{Li}_3\text{As}$ -Phase erhalten also im Vergleich zu einer  $\text{Li}_3\text{As}_7$ -Phase formal noch 18 e zusätzlich.

Nach heutigem Stand der Dinge können die Anionen  $\text{As}^-$ ,  $\text{As}^{2-}$  und  $\text{As}^{3-}$  nur im Gitterverbund einer ionischen metallischen Festkörperphase kinetisch stabilisiert werden. Es konnte keine Literatur gefunden werden, in welcher nachweislich die Stabilisierung dieser Anionen in flüssiger Lösung oder im Kristall eines Salzes gelungen ist. Offensichtlich scheint es dort nicht möglich, derartig hohe Ladungsbeträge auf atomaren As-Zentren, welche weder kovalent noch ionisch oder koordinativ an weitere atomare Zentren gebunden sind, stabil zu lokalisieren.

Aus dieser Betrachtung resultiert das folgende Erklärungsmodell: Falls bei einer chemischen Reaktion diese Anionen intermediär in flüssiger Reaktionslösung gebildet würden, so würden sie als starke Elektronengeber wirken. Sofern in einem gegebenen Reaktionssystem  $\text{As}^{3-}$ -Modellionen in Gegenwart von  $\text{Li}^+$ -Ionen und flüssigem DME präsent sind und kein weiteres, dem  $\text{Li}^+$  in elektrophiler Stärke vergleichbares atomares Zentrum vorliegt, so wirkt das  $\text{As}^{3-}$  als ein solch starkes Reduktionsmittel, dass es befähigt ist 3  $\text{Li}^+$  Kationen zum Metall zu reduzieren:  $\text{As}^{3-} + 3 \text{Li}^+ \rightarrow \text{As}^{2-} + 2 \text{Li}^+ + \text{Li} \rightarrow \text{As}^- + \text{Li}^+ + 2 \text{Li} \rightarrow$



$\text{As} + 3 \text{Li}$ . Es kommt in flüssigem DME nicht zur Bildung von metallischer binärer  $\text{LiAs}$ - bzw.  $\text{Li}_3\text{As}$ -Phase. Ebenso sind solvatisierte  $\text{LiAs}$ - bzw.  $\text{Li}_3\text{As}$ -Salze nicht bekannt.

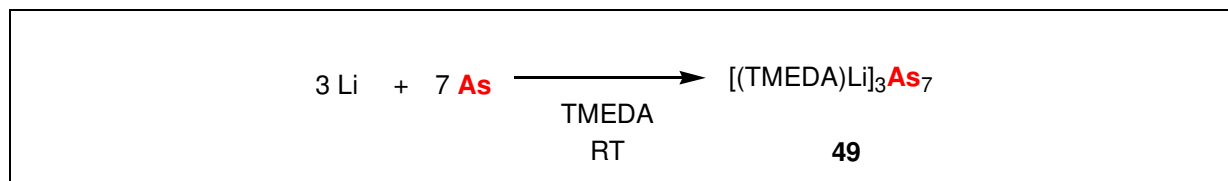
Weiterhin ist DME befähigt, das formal entstandene Li erneut zu lösen:  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ . Das Redoxsystem  $\text{Li}^+ / \text{e}^-$  erwies sich in den von Zintl beschriebenen Experimenten in Gegenwart von As als nicht stabil. Somit ist für die Bildung von **48** folgende Erklärung möglich: Durch Abspaltung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen in **47** kommt es zum Zerfall der dimeren  $[\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2]_2^-$ -Einheit. Daraus resultiert die formale Bildung von vier  $\text{As}^{3-}$ -Modellionen. Aus drei  $\text{AsCl}_3$ -Molekülen resultieren aufgrund der  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung formal drei  $\text{As}^{3+}$ -Kationen. Diese bilden mit drei  $\text{As}^{3-}$ -Anionen formal sechs As Atome. Das noch formal verbliebene in Lösung nicht beständige  $\text{As}^{3-}$ -Anion reduziert drei  $\text{Li}^+$ -Kationen. Inwieweit der Ladungstransfer auf die Kationen konkret erfolgt wird hierbei offen gelassen, das heißt, ob in diesem Falle nur ein As-Zentrum oder alle sieben beteiligt sind kann an dieser Stelle nicht gesagt werden. In der Summe resultieren jedoch formal sieben As- und drei Li-Atome, wobei letztere sofort wieder gemäß  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$  gelöst werden. Das vermutlich in kolloidaler Form vorliegende elementare As wird offenbar durch das System  $\text{Li}^+ / \text{e}^-$  unter Bildung von **48** reduziert.

Sollte dies der Richtigkeit entsprechen, so müsste es möglich sein, direkt eingesetztes graues Arsen durch gelöstes Lithium bei RT zu reduzieren. Den Aussagen von allen bisher mit Li und As in Lösung durchgeführten Experimenten zufolge, sollte diese Reduktion in jedem Lösemittel möglich sein, welches zum einen befähigt ist, Li-Metall in Lösung zu bringen,<sup>[117]</sup> und zum anderen die Eigenschaft einer komplexierenden Funktionalität gegenüber  $\text{Li}^+$  besitzt. Letzteres bedeutet, dass die resultierende Koordinationssphäre des  $\text{Li}^+$ -Kations stabilisierend auf das zu bildende Polyanion wirken muss. Für das  $\text{Li}^+$ -Ion ist die annähernd tetraedrische Koordination eine sehr häufig beobachtete und damit offensichtlich sehr günstigste Koordinationssphäre. Bereits in der Struktur von **47** hat sich gezeigt, dass DME dafür günstig scheint. Jedoch ist nicht nur DME, sondern auch TMEDA im Rahmen dieser Funktionalität von Bedeutung. Den experimentellen Ergebnissen von Driess *et al.* zufolge ist TMEDA möglicherweise gegenüber DME zu bevorzugen (Schema 31, S.33). Dagegen scheinen sterisch anspruchsvollere Komplexbildner wie 2,2,2-Kryptanten eher für die Komplexierung größere Alkalimetalle geeignet zu sein.<sup>[118]</sup>

In einem weiteren Experiment wurden daher Li-Stangen getrocknet, unter Inert-Bedingungen blank geschliffen und in feine Scheiben geschnitten. Diese wurden mit getrocknetem, fein gepulvertem grauen Arsen und TMEDA in einem Kolben vereint und vier Wochen lang bei RT gerührt. Durch Zugabe von etwas Toluol konnte ein gelbes Produkt

extrahiert und auskristallisiert werden. Mit Hilfe der Einkristall-Röntgendiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass sich  $[(\text{TMEDA})\text{Li}]_3\text{As}_7^-$  in Form goldgelber Kristallnadeln gebildet hatte (**49**, Schema 54).

**49** ist ebenso wie **48** in höchstem Maße empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Für die Röntgendiffraktometrie aus dem Reaktionskolben entnommene Kristall-Chargen wurden auf dem Objektträger sofort schwarz. In diesem Zusammenhang sei für eine dennoch erfolgreiche Kristallvermessung nachdrücklich auf die Danksagung verwiesen.

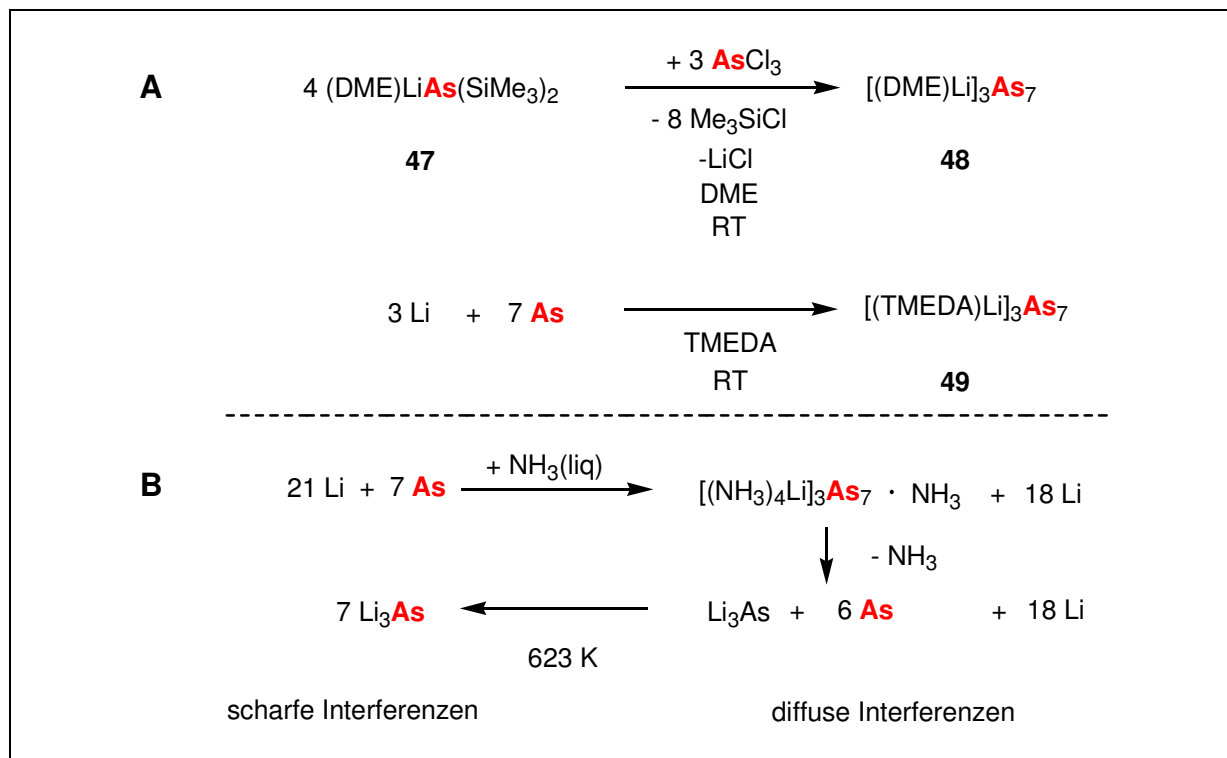


**Schema 54.** Synthese von **49**.

Bezüglich der Synthese in Schema 54 ist es von Bedeutung zu erwähnen, dass zum Zeitpunkt der Isolierung von **49** noch große Mengen von elementarem Li und As zugegen waren. Für die Tatsache, dass die Elemente bis dahin noch nicht quantitativ miteinander in Reaktion getreten waren, ist der Oberflächenkontakt der Reaktionsteilnehmer in ihrer eingesetzten Form zu berücksichtigen. Jedoch wird bereits hier deutlich, dass die Stöchiometrie der eingesetzten Elemente für die Reaktion in Lösung völlig unerheblich ist. Es entsteht ausschließlich ein  $\text{Li}_3\text{As}_7^-$ -Salz und nicht etwa noch zusätzlich ein  $\text{Li}_2\text{As}_4^-$ -Salz.

Selbst bei einer wie von Zintl *et al.* eingesetzten Stöchiometrie von 3 Li und 1 As, muss sich in  $\text{NH}_3$  zunächst ein Heptaarsenid gebildet haben, wie auch 2005 von Korber *et al.* beschrieben. Bei Zintl *et al.* bildete sich  $\text{Li}_3\text{As}$  nur deshalb, weil das Lösemittel entfernt wurde. Durch anschließendes Erhitzen bis in die Li-Schmelze konnten scharfe Interferenzen im Pulver-Diffraktogramm detektiert werden (Schema 55). Korber *et al.* setzten sogar weder ein 1:1, noch ein 3:1 molares Verhältnis ein. Es bildete sich auch in keinem der oben beschriebenen Fälle ein Anion anderer Konstitution bzw. Symmetrie. Denkbar wären beispielsweise die bekannten Polyanionen  $\text{As}_3^{5-}$ ,  $\text{As}_4^{2-}$ ,  $\text{As}_4^{4-}$ ,  $\text{As}_6^{4-}$ ,  $\text{As}_{11}^{3-}$ ,  $\text{As}_{14}^{4-}$  oder  $\text{As}_{22}^{4-}$ .<sup>[82]</sup>

Im Gegensatz zu diesem Ergebnis ist hervorzuheben, dass bei den Schmelzreaktionen die molaren Verhältnisse der eingesetzten Komponenten von ganz entscheidender Bedeutung für die Produktbildung sind. In Abhängigkeit von der Einhaltung exakter Stöchiometrie lassen sich  $\text{LiAs}$ ,  $\text{Li}_3\text{As}$  und  $\text{Li}_3\text{As}_7^-$  jeweils in reiner Phase erhalten.



**Schema 55.** Vergleich der neuen Synthesen (**A**) für As<sub>7</sub> mit klassischem Zintl-System (**B**). **A**: Reaktion von **47** mit AsCl<sub>3</sub> bei RT und Reaktion von Li und As bei RT. **B**: Zusammenführung der Ergebnisse von Zintl *et al.* (1931)<sup>[83a]</sup> und Korber *et al.* (2005)<sup>[82]</sup> für die Reaktion von Li und As im einheitlich gewählten Molverhältnis von 3:1 in flüssigem Ammoniak.

Die zentralen Aussagen über die Bedeutung der Stöchiometrie für Synthesen von binären Li-As-Verbindungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tabelle 8.** Einfluss der Stöchiometrie auf die Produktbildung für Festkörper-Schmelzsynthesen und Reaktionen in Lösung von elementarem Lithium und Arsen.

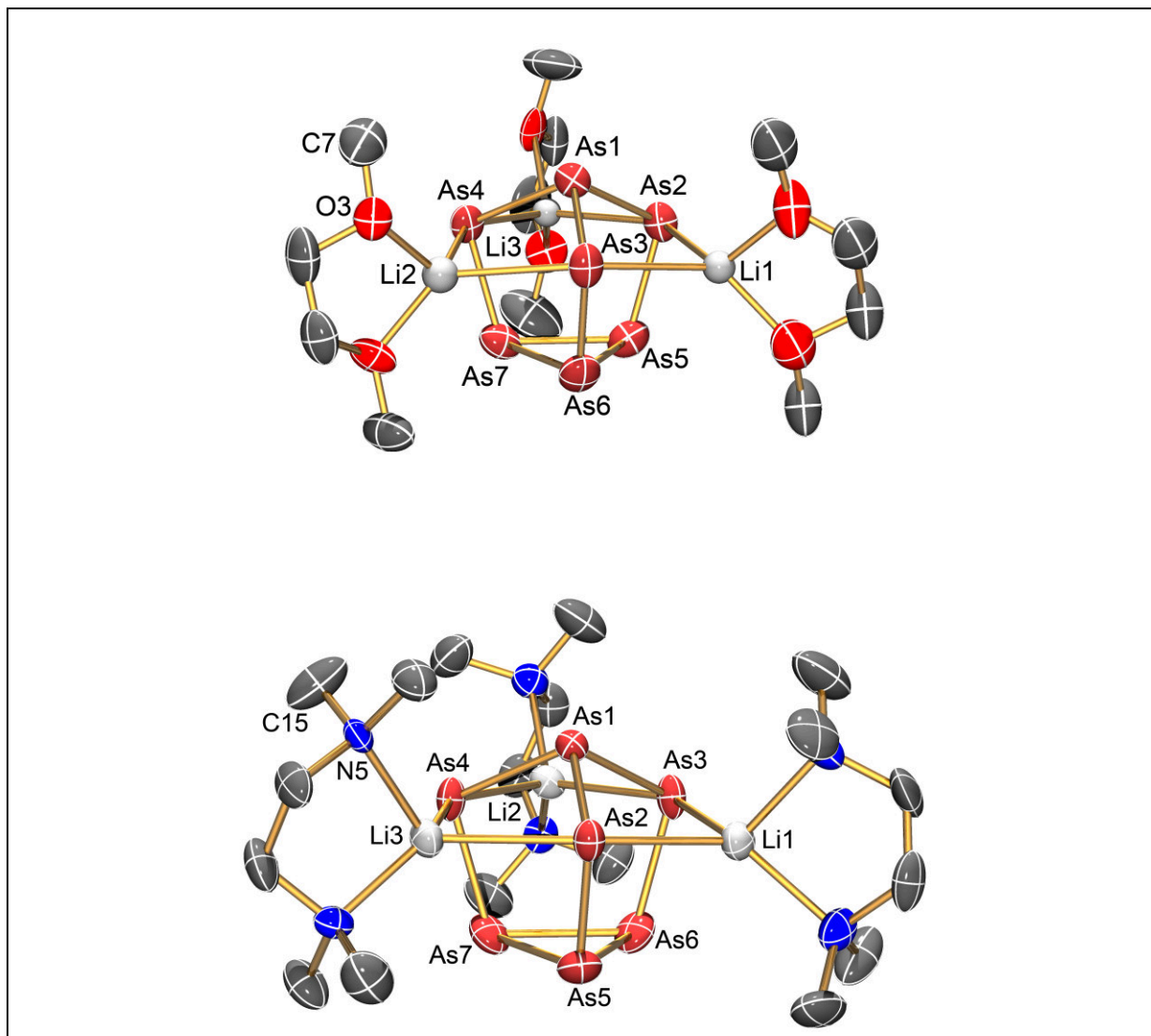
Eingesetztes molares Verhältnis Li:As	Metallische Phase ohne Lösemittel	Ionen im Metallsalz(*)	Solvatisierte Salze und Ionen in flüssiger Lösung(**)
<b>1:1</b>	21 <b>LiAs</b>	21 Li <sup>+</sup> / 21 As <sup>-</sup>	3 <b>Li<sub>3</sub>As<sub>7</sub></b> + 12 Li <sup>+</sup> /12e <sup>-</sup>
<b>3:1</b>	7 <b>Li<sub>3</sub>As</b>	21 Li <sup>+</sup> / 7 As <sup>3-</sup>	<b>Li<sub>3</sub>As<sub>7</sub></b> + 18 Li <sup>+</sup> /18e <sup>-</sup>
<b>3:7</b>	7 <b>Li<sub>3</sub>As<sub>7</sub></b>	21 Li <sup>+</sup> / 7 As <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	7 <b>Li<sub>3</sub>As<sub>7</sub></b>

(\*) Um die Redoxsysteme vergleichbar zu machen, wurde die Anzahl der Lithium-Ionen als konstanter Faktor gesetzt. (\*\*) Lösemittel ist befähigt, Alkalimetalle zu lösen und Li<sub>3</sub>As<sub>7</sub> durch Solvat-Bildung als Salz zu stabilisieren. Beispiele: NH<sub>3</sub>, DME, TMEDA.

### 3.5.4 Struktur und Ionizität des Zintl-Ions $\text{As}_7$

Im Gegensatz zur Struktur des TMEDA-Salzes **49** zeigen die Reflex-Daten der Röntgenbeugungsmessungen in den Kristallen für die Strukturen der DME-Solvate **48** und **48** · Toluol einen vergleichsweise erhöhten Anteil an fehlgeordneten Atomlagen (siehe Anhang A4.2, Seiten 119–121).

Die Strukturen von **48** · Toluol und **49** sind in Abbildung 24 dargestellt.

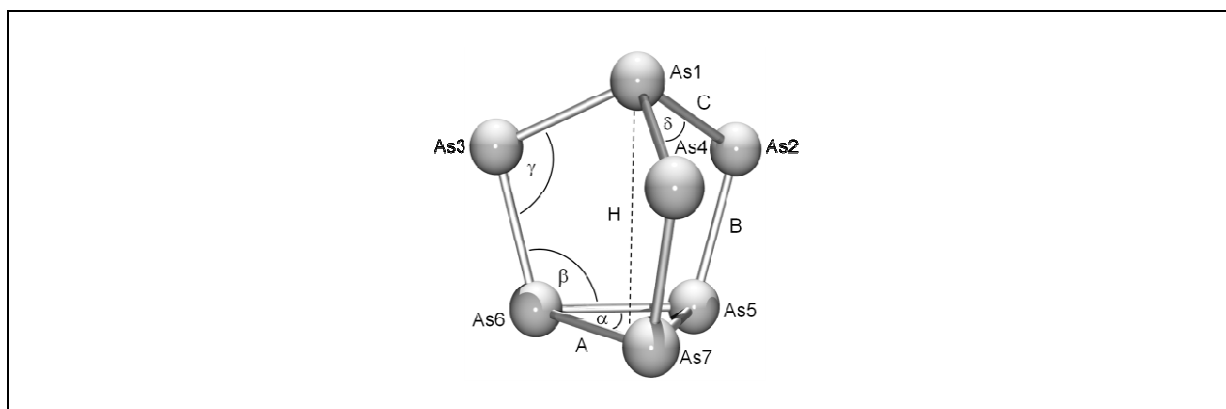


**Abbildung 24.** Oben: ORTEP-Darstellung der Struktur von **48** · Toluol im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Toluol, H-Atome und Fehlordnungen sind nicht dargestellt. Unten: ORTEP-Darstellung der aus Reaktion von Li und As in TMEDA erhaltenen Struktur von **49** im Kristall. Die Struktur wurde erstmalig von Driess *et al.* publiziert.<sup>[95]</sup> Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. H-Atome und Fehlordnungen sind nicht dargestellt. Atomabstände und Winkel siehe Tabelle 9.

**Tabelle 9:** Konventionelle Abstände [Å] und Winkel [°] für Verbindungen mit As<sub>7</sub>-Nortricyclan-Käfigen.

	A	B	C	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	H	$Q = H/A$	$d(\text{Li-As})^*$	Ref.
$[(\text{NH}_3)_4\text{Li}]_3\text{As}_7\text{-NH}_3$	2.50	2.34	2.40	105.0	99.5	101.1	3.318	1.33	-	[82]
<b>48</b>	2.49	2.37	2.42	105.3	99.1	101.3	3.351	1.35	2.61	
<b>48</b> -Toluol	2.49	2.37	2.42	105.2	99.2	101.	3.350	1.35	2.52	
<b>49</b>	2.48	2.37	2.42	105.5	98.9	101.2	3.347	1.35	2.59	
LT-Li <sub>3</sub> As <sub>7</sub>	2.45	2.40	2.42	104.5	101.5	100.5	3.446	1.38	2.66	[92a]
(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> As <sub>7</sub>	2.41	2.43	2.44	104.1	101.6	98.9	3.469	1.44	-	[119]
(Me <sub>3</sub> Ge) <sub>3</sub> As <sub>7</sub>	2.41	2.43	2.44	104.2	102.6	98.8	3.476	1.44	-	[119]

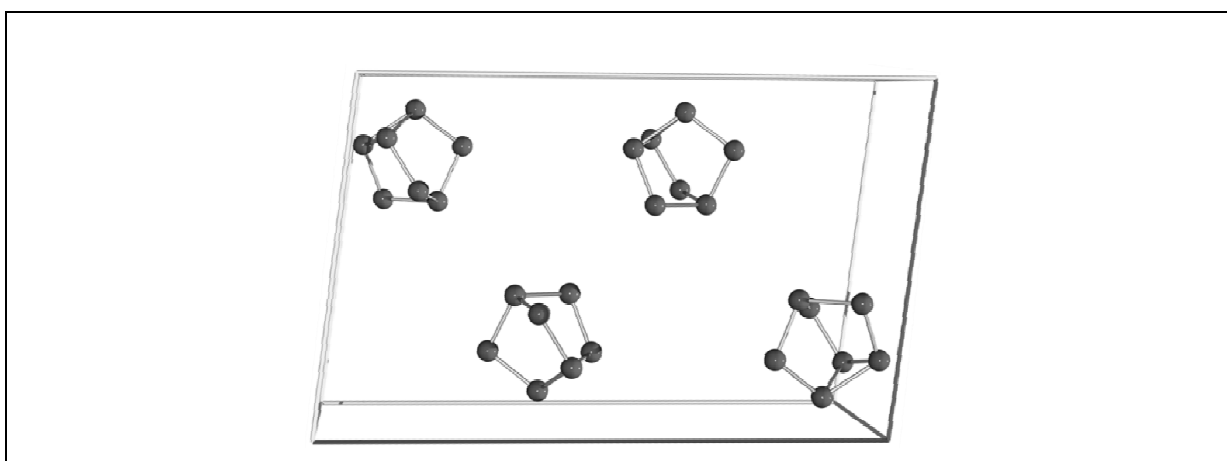
\* kürzeste Li-As-Kontakte im Kristall

**Abbildung 25.** Definition der konventionellen Parameter für den Nortricyclan-Käfig.

Für die in Tabelle 9 aufgeführten Werte zeigen die Strukturparameter von **49** exakte Übereinstimmung mit den von Driess *et al.* bestimmten Parametern. In allen drei Salzen **48**, **48** · Toluol und **49** liegen die Arsenid-Polyanionen in einer Nortricyclan-Käfigstruktur mit annähernder  $C_{3v}$ -Symmetrie vor. Die Eckpunkte der Käfige werden durch drei äquatorial angeordnete Atome festgelegt, von denen jedes ein Atom des basalen Dreiecks und das einzige apikale Atom bindend verbrückt. Jedes Anion ist in ionischer Wechselwirkung von drei Li<sup>+</sup>-Kationen umgeben, von welchem jedes durch zwei äquatoriale As-Atome koordiniert ist. Somit lässt sich jede gewinkelte As-Li-As-Einheit in annähernder  $C_{2v}$ -Symmetrie beschreiben. Jedes Li<sup>+</sup>-Kation ist zudem von einem DME- bzw. einem TMEDA-Molekül chelatisierend koordiniert. Dabei ist das Lithium-Zentrum nahezu ideal tetraedrisch koordiniert; ein gleicher Befund ließ sich bereits für **47** feststellen. Die konventionellen

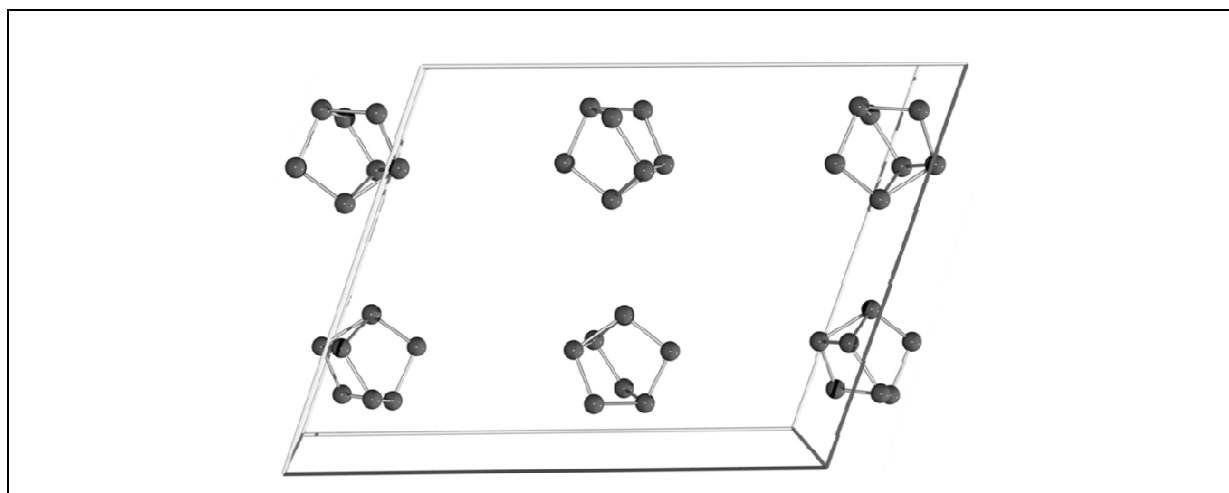
Durchschnittswerte für Abstände und Winkel folgen der Reihenfolge  $A > C > B$  bzw.  $\delta > \gamma$ . Diese Ordnung ist für alle bekannten trianionischen Heptapnikta-Nortricyclan-Käfige gleich.<sup>[120]</sup> Die Moleküle  $(\text{Me}_3\text{E})_3\text{As}_7^-$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) weisen hingegen die Ordnung  $A < B < C$  bzw.  $\delta < \gamma$  auf (Tabelle 9, Abbildung 25).<sup>[119]</sup>

Zwischen dem Schwerpunkt der basalen Dreiecksfläche und dem apikalen As-Atom wird konventionsgemäß die Höhe  $H$  definiert. Bezüglich dessen beträgt das Verhältnis  $Q = H/A$  in den Strukturen **48**, **48** · Toluol und **49** jeweils rund 1.35. Dieser Wert liegt deutlich unter dem Wert 1.40, ab welchem ein überwiegender Neutralcharakter diskutiert wird. In dieser Betrachtung zeigt ein direkter Vergleich mit den neutralen silylierten und germylierten Spezies ( $Q = 1.44$ ) für **48**, **48** · Toluol und **49** einen hohen ionischen Charakter an.<sup>[119]</sup> Als Kriterien für überwiegende Ionizität sind in der Literatur neben dem geringeren Betrag für  $H$  auch der größere Winkel  $\delta$  und der kleinere Winkel  $\gamma$  als klare Indikatoren für die Lokalisierung der negativen Ladung in den drei äquatorialen Positionen aufgeführt.<sup>[120]</sup> Hinsichtlich dessen wäre reines  $\text{Li}_3\text{As}_7^-$  in der TT-Modifikation zwar als weniger ionisch zu klassifizieren, jedoch sollte dieser Zustand im Übergang vom Salz zum Metall und nicht im Übergang vom Salz zum Neutalmolekül betrachtet werden. Der metallische Charakter von LT- $\text{Li}_3\text{As}_7^-$  wird unter anderem durch die graue Farbe und einer beschriebenen Bandlücke von 2.0 eV gekennzeichnet. Der Salzcharakter von **48**, **48** · Toluol und **49** ist hingegen durch eine transparente Erscheinung und im Vergleich zu den intermetallischen Phasen durch eine sehr gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln gekennzeichnet.



**Abbildung 26.** [010]-Projektion der Einheitszelle von **48** (monoklin,  $Z = 4$ ).

Der Einfluss des mit einkristallisierten Toluol-Moleküls in  $48 \cdot \text{Toluol}$  wirkt sich stark auf den Abstand zwischen den  $As_7^{3-}$ -Ionen im Kristall aus. Während der kürzeste Abstand zwischen den Anionen in  $48$  rund  $4.82 \text{ \AA}$  beträgt, beläuft sich der kürzeste Abstand zwischen den Anionen in  $48 \cdot \text{Toluol}$  auf rund  $6.30 \text{ \AA}$ . Die Anordnung der voneinander isolierten Polyanionen in beiden Strukturen ist in den Abbildungen 26 und 27 dargestellt.

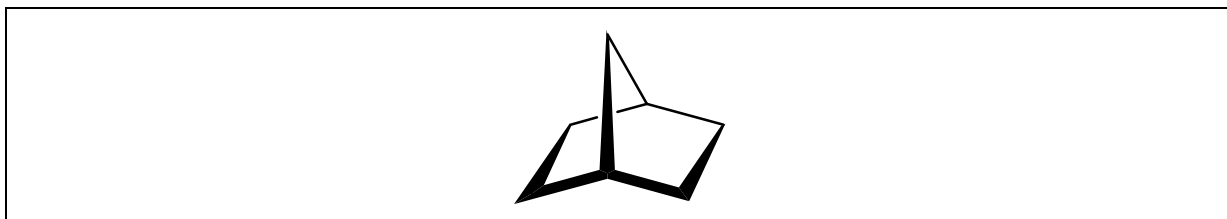


**Abbildung 27.** [010]-Projektion der Einheitszelle von  $48 \cdot \text{Toluol}$  (monoklin,  $Z = 4$ ).

Detaillierte Angaben zu den einzelnen Atomabständen und Winkeln sowie alle Parameter der Strukturverfeinerungen von  $48$ ,  $48 \cdot \text{Toluol}$  und  $49$  finden sich im Anhang tabelliert aufgeführt.

### 3.5.5 Ladungsstabilisierung im Zintl-Ion $\text{As}_7$

Für eine effektive Ladungsstabilisierung in polyanionischen Salzen sind lokal definierte Wechselwirkungen zwischen den Ionen in Bezug auf ihre Form, Größe und Masse von Bedeutung. Für die in oben genannten Synthesen beschriebene Bildung des  $\text{As}_7^{3-}$ -Anions scheint die Struktur eines Nortricyclan-Käfigs (Schema 56) in annähernder  $C_{3v}$ -Symmetrie gegenüber der eines Norbornan-Käfigs in  $C_{2v}$ -Symmetrie offensichtlich energetisch begünstigt. Dies wird durch Rechnungen bestätigt, nach denen die energetische Differenz beider Isomere  $\Delta E_{C_{2v}-C_{3v}} = 15.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  beträgt.<sup>[121]</sup> Der Nortricyclan-Käfig wurde nicht nur in den oben beschriebenen Heptaarsenid-Salzen gefunden, sondern auch in den Heptaarsanen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{As}_7$  und  $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{As}_7$ . Im Gegensatz dazu existieren Heptaphosphide und -phosphane auch in der Norbornan-Struktur. Umfangreiche Untersuchungen wurden dazu von Baudler *et al.* durchgeführt.<sup>[122]</sup>  $\text{P}_7$ -Fragmente in Norbornan-Struktur finden sich beispielsweise im oligomeren  $\text{P}_{21}^{3-}$ ,<sup>[120]</sup> in Übergangsmetallkomplexen wie im  $[\text{Et}_2\text{P}_7\text{W}(\text{CO})_3]^{2-}$ -Ion<sup>[123]</sup> oder auch im Hittorfschen Phosphor.<sup>[124]</sup>



**Schema 56.** Norbornan-Gerüst.

Die Stabilität von  $\text{Li}_3\text{As}_7$ -Solvaten erfolgt in Lösung bei RT nur durch optimale Anion-Kation-Wechselwirkungen, welche gemäß experimenteller Befunde nur durch komplexierende Solvataion im Sinne von starkem Donor-Verhalten gegenüber dem kationischen  $\text{Li}^+$ -Zentrum gewährleistet werden können. Für den Fall, dass die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von einem Lösemittel sich nicht als so effektiv erwiesen haben, wie für DME oder TMEDA, um  $\text{Li}^+$ -Kationen zu stabilisieren, so konnte experimentell keine Stabilisierung von  $\text{Li}_3\text{As}_7$ -Komplexen erreicht werden. Beispielsweise konnte **48** nicht aus reiner Toluol-Lösung kristallisiert werden.

Die Strukturen von **48**, **48** · Toluol und **49** sind offensichtlich geeignet, um elektrostatische Wechselwirkungen zwischen einem positiv geladenen Lithium-Zentrum und zwei partiell negativ geladenen Arsen-Zentren zu stabilisieren. Die Koordinationssphäre eines  $\text{Li}^+$ -Ions wird jeweils durch ein DME oder TMEDA-Molekül ergänzt. Dies ermöglicht eine nahezu



exakte energetisch begünstigte  $C_{2v}$ -Symmetrie für jede gewinkelte As–Li–As-Einheit, da z.B. in **48** die maximale Differenz  $\Delta d_{\text{Li-As}}$  aller Abstände zwischen Li und As gerade einmal 0.03 Å beträgt.

Die Stabilisierung von  $\text{As}_4^{2-}$ -Anionen für das System Na/As/ $\text{NH}_3$  wurde von Korber *et al.* mit der Bildung von kationischen  $[(\text{NH}_3)_4\text{Na}]^+$ -Komplexen erklärt. In der bekannten TT-Modifikation von metallischem  $\text{Li}_3\text{As}_7$  ist die Koordinationssphäre von  $\text{Li}^+$  dagegen durch direkte Wechselwirkung zu mehr als einer  $\text{As}_7$ -Einheit kompensiert.

Während **48**, **48** · Toluol, **49** und TT- $\text{Li}_3\text{As}_7$  mit direkten Li–As-Kontakten als stabile Modifikationen bei RT beschrieben werden konnten, weist das bei RT nicht stabile Ammoniakat  $[(\text{NH}_3)_4\text{Li}]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$  keine direkten Kontakte zwischen den  $\text{As}_7^{3-}$ -Anionen und den  $\text{Li}^+$ -Kationen auf.

Corbett *et al.* vermuteten, dass die Chance ein Zintl-Polyanion zu stabilisieren um so größer würde, je stärker die Kationen durch Komplexierung räumlich vom Anion getrennt sind.<sup>[125]</sup> Falls dem nicht so wäre, würde die Zersetzung der Zintl-Anionen begünstigt sein, da eine Elektronen-Delokalisierung vom Polyanion zurück zu den Kationen angenommen wird. Dies, so wird weiter ausgeführt, würde im Falle zunehmender elektronischer Wechselwirkung erfolgen, welche sich konsequenterweise aus einer geringeren Anionen-Kationen-Distanz ergäbe. Im Endeffekt würde somit eine binäre intermetallische Phase von dichter Packung resultieren. Diese Aussagen bewerten also nicht nur Solvate von Polyanionen mit direkten Anion-Kation-Kontakten als instabil, sondern sie deklarieren auch, dass im Falle der Lösemittel-Entfernung aus Solvaten eine Elektronen-Delokalisierung vom Polyanion zurück zu den Kationen eintritt.

Spätestens an diesem Punkt ist erneut die Diskussion darüber eröffnet, welche Arten von Feststoffen im Falle von Solvat-Zersetzung erhalten werden und ob die strukturellen Eigenschaften der sich ergebenden Feststoffe eher im Sinne von intermetallischen Verbindungen als Metallsalze oder Legierungen oder eher im Sinne von Elementen zu modellieren wären.<sup>[126]</sup> Falls ein Alkali-Kation eines Zintl-Anions durch Entfernung des Lösemittels tatsächlich nur zum Metall reduziert würde, so würde die o.g. These ohne Berücksichtigung einer nachfolgenden Redoxreaktion den Beschreibungen von Zintl zur Bildung von  $\text{Li}_3\text{As}$  widersprechen. Gemäß Schema 55(B) erhielt Zintl  $\text{Li}_3\text{As}$  nach dem Entfernen von  $\text{NH}_3$ . Für das in Schema 55(B) dargestellte System ist anzunehmen, dass die 18 solvatisierten  $\text{Li}^+$ -Ionen bei Entfernen des Lösemittels von zuvor solvatisierten Elektronen reduziert werden. Es ist weiterhin zu vermuten, dass die 3  $\text{Li}^+$ -Ionen von  $[(\text{NH}_3)_4\text{Li}]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$  nicht durch den Zerfall der  $\text{As}_7^{3-}$ -Ionen reduziert werden, sondern dass

eines der sieben As-Atome des  $\text{As}_7^{3-}$ -Ions unter Oxidation der übrigen As-Atome und Bildung von  $\text{Li}_3\text{As}$  zum  $\text{As}^{3-}$ -Ion reduziert wird. Die 6 As-Atome werden in der Schmelze durch die Valenzelektronen von ungelöstem Li unter Bildung von  $\text{Li}_3\text{As}$  wieder stark reduziert, denn formal entfallen bei einer  $\text{Li}_3\text{As}$ -Phase im Gegensatz zu solvatisiertem  $\text{Li}_3\text{As}_7$  sogar noch 18 e zusätzlich auf 7 As-Atome.

Falls es also beim Zerfall von solvatisiertem  $\text{Li}_3\text{As}_7$  nicht nur wie von Zintl beobachtet, zur Bildung von  $\text{Li}_3\text{As}$  kommt, sondern auch gleichzeitig die Bildung von elementarem As eintritt, wofür die diffusen Interferenzen ein Indiz darstellen, so sollte für diesen Zwischenschritt für das Arsen des zerfallenden  $\text{As}_7^{3-}$ -Ions daher nicht eine Reduktion der 3  $\text{Li}^+$ -Ionen sondern besser eine formale Disproportionierung im Sinne einer Ladungsumverteilung innerhalb des Arsens angenommen werden.

Würde dies nicht der Fall sein, so würden ohne  $\text{NH}_3$  und ohne Erwärmung zur Schmelze ausschließlich elementares Lithium und elementares Arsen nebeneinander vorliegen. Dann hätte Zintl jedoch auch kein  $\text{Li}_3\text{As}$  detektiert.

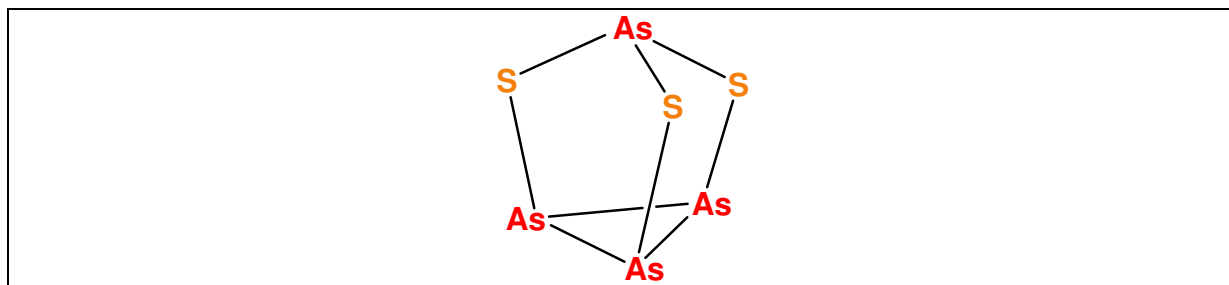
Bezüglich der direkten Li-As-Kontakte ist zudem folgendes zu bemerken: In  $[(\text{NH}_3)_4\text{Li}]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ , wurden keine direkten Li-As-Kontakte festgestellt. In dem daraus gebildeten  $\text{Li}_3\text{As}$  sind jedoch direkte Li-As-Kontakte vorhanden. Der kürzeste Li-As-Abstand beläuft sich in  $\text{Li}_3\text{As}$  auf gerade einmal  $2.53 \text{ \AA}$ .<sup>[80]</sup> Statt einer Reduktion der 3  $\text{Li}^+$ -Ionen ist also eine zunehmende Ladungslokalisation erfolgt, obwohl sich die Li-As-Abstände verringert haben. Durch die Zusammenführung der Ergebnisse von Zintl und Korber lässt sich die Annahme, dass eine Verkürzung der Distanz zwischen Anion und Kation automatisch nur zu einer Neutralisierung unter Bildung der Elemente führt somit nicht auf diesen speziellen Fall verallgemeinern.

Die Stabilisierung des voluminösen  $\text{As}_7^{3-}$ -Ions durch 3 stark koordinierende  $\text{Li}^+$ -Ionen als den kleinsten möglichen Gegenionen, erfordert sowohl für Solvate als auch für Lösemittelfreies  $\text{Li}_3\text{As}_7$  eine starke Lokalisierung der negativen Ladung innerhalb des Polyanions. Für das Nortricyclan-Gerüst des  $\text{As}_7^{3-}$ -Anions werden die Schwerpunkte der Ladungslokalisierung explizit auf den 3 äquatorialen Positionen angenommen.<sup>[119]</sup> Die Annahme der Ladungslokalisierung auf einer separat betrachteten  $[\text{As}1-\text{As}3-\text{As}6]^-$ -Einheit (Abbildung 25) mit kovalenten Bindungsverhältnissen lässt sich durch Mitteilungen über *ab initio*-Berechnungen von Wiberg *et al.* stützen.<sup>[127]</sup> In diesen sind Struktur und Energie von cyclischem und acyclischem  $[\text{H}_2\text{P}_3]^-$  vergleichend beschrieben. Obwohl ein solches Phosphor-System ein klassisches Nicht-Metall-System ist und für das acyclische  $[\text{H}_2\text{P}_3]^-$  ein gewisser Grad an Ladungsdelokalisation auch im Sinne von  $\pi$ -Konjugation berücksichtigt

werden muss, so kann dennoch eine elektronische Ladungsverteilung im Sinne des Modells eines freien Elektronengases für metallische Phasen ausgeschlossen werden. Dieser Punkt ist sehr wichtig, denn es ist die Lokalisierung von negativer elektrischer Ladung innerhalb einer binären  $\text{Li}_3\text{As}_7^-$ -Phase zu begründen, wobei jedoch die Ladungsverteilung innerhalb eines isolierten Polyanions betrachtet werden soll. Es wird also vereinfachend angenommen, dass keine elektronische Wechselwirkung im Sinne eines Ladungstransfers zwischen den gefüllten Energieniveaus der Arsen-Atome und den leeren Niveaus der  $\text{Li}^+$ -Ionen auftreten. Somit kann das  $[\text{H}_2\text{P}_3]^-$ -System als ein einfaches, aber dennoch geeignetes Modellsystem für eine  $[\text{As}_1-\text{As}_3-\text{As}_6]^-$ -Einheit ohne ausgedehnte Valenzbandstruktur dienen.

Die in den Ausführungen beschriebenen Resultate zeigen, dass das allylisch konjugierte  $[\text{H}_2\text{P}_3]^-$ -Isomer stabiler als das cyclische ist ( $\Delta E = 6.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Die Annahme der Lokalisierung der negativen Ladung auf der gewinkelten  $[\text{As}_1-\text{As}_3-\text{As}_6]^-$ -Einheit anstatt auf der basalen cyclischen  $[\text{As}_5-\text{As}_6-\text{As}_7]^-$ -Einheit ist demnach wahrscheinlich. Für neutrales  $\text{P}_3\text{H}_3$  hat sich darüber hinaus das cyclische Isomer gegenüber dem linearen als das stabilere erwiesen ( $\Delta E = 11.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Dies stützt die Annahme, dass die Lokalisierung der negativen Ladung auf der basalen cyclischen  $[\text{As}_5-\text{As}_6-\text{As}_7]^-$ -Einheit unwahrscheinlich ist.

Weiterhin finden sich in der Literatur berechnete Ladungsdichten für das  $\text{Pn}_7^{3-}$ -System ( $C_{3v}$ ). Nach diesen Rechnungen finden sich die größten Ladungsdichten nicht auf den Positionen von trivalenten As-Zentren (basal/apikal), sondern explizit auf den äquatorialen Positionen.<sup>[121,128]</sup> Allgemein zeigen Berechnungen zu polyatomaren Cluster-Molekülen, dass die Ladungsdichte an speziellen atomaren Positionen besonders erhöht ist. Das darauf aufbauende Konzept der topologischen Ladungsstabilisierung<sup>[128a,129]</sup> kann auch für das  $\text{As}_7^{3-}$  Ion herangezogen werden. Aus dessen Anwendung lässt sich folgern, dass  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_3$ <sup>[130]</sup> u.a. deshalb bei Temperaturen von über 400 K stabil zu finden ist,<sup>[131]</sup> da sich im isosteren  $\text{As}_7^{3-}$  an den äquatorialen Positionen, an welchen die negative Ladungsdichte am größten ist, die As-Atome formal durch Atome mit hoher Elektronegativität (Schwefel) austauschen lassen (Schema 57).



**Schema 57.** Skizzierte Struktur von  $\text{As}_4\text{S}_3$ .

## 4 Zusammenfassung

Arsadiazonium-Salze mit einer Arsen-Stickstoff-Dreifachbindung wurden erfolgreich dargestellt. Es ist gelungen, den Chlorid-Substituenten vom Supermesityl-substituierten Imino(chlor)arsan durch die Lewis-Säure GaCl<sub>3</sub> unter Bildung von Tetrachlorogallat-Salzen zu eliminieren. Das Arsadiazonium-Ion [Mes\*NAs]<sup>+</sup> ist isovalenzelektronisch und isostrukturell zum Phosphadiazonium-Ion [Mes\*NP]<sup>+</sup>. Die Synthese der Arsadiazonium-Salze konnte in den Lösemitteln Toluol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt werden. Die Existenz der Dreifachbindung konnte strukturell und spektroskopisch nachgewiesen sowie theoretisch bestätigt werden.

Es wurde festgestellt, dass alle Arsadiazonium-Salze in höchstem Maße empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind. Schon in schwach Protonen-haltiger Atmosphäre reagieren sie innerhalb kürzester Zeit zu *N*-H-funktionalisierten Bis(amino)arsenium-Salzen mit dem [(Mes\*NH)<sub>2</sub>As]<sup>+</sup>-Kation.

Es wurde gefunden, dass sich Bis(amino)arsenium-Salze effizient ausgehend von dem *N*-H-funktionalisierten Bis(amino)chlorarsan (Mes\*NH)<sub>2</sub>AsCl durch die Chlorid-Eliminierung mit Hilfe verschiedener Lewis-Säuren darstellen lassen. Dieses bisher unbekannte Chlorarsan konnte als Zwischenprodukt in der Synthese des bekannten Aminoiminoarsans Mes\*N(H)AsNMes\* nachgewiesen werden. Die Synthese von (Mes\*NH)<sub>2</sub>AsCl konnte darauf aufbauend optimiert werden.

Die [(Mes\*NH)<sub>2</sub>As]<sup>+</sup>-Salze sind weitaus weniger empfindlich gegenüber Wärme, Luft und Feuchtigkeit als die [Mes\*NAs]<sup>+</sup>-Salze. Dennoch sind auch sie über einen längeren Zeitraum nur unter Inertbedingungen lagerfähig. Das zweifach koordinierte Arsenium-Zentrum ist durch die Supermesityl-Substituenten an den beiden sekundären Amin-Funktionen stabilisiert. In der Laborsynthese ist die Bildung von Bis(amino)arsenium-Salzen in Reaktionslösungen in einfacher Weise durch die charakteristische Tieffeldverschiebung der *N*-H-Resonanzen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren festzustellen. Das Bis(amino)arsenium-Kation hat ähnliche Strukturparameter wie das leichtere analoge Bis(amino)phosphenium-Kation.

In Reaktion mit der Lewis-Base AsPh<sub>3</sub> bildet das [Mes\*NAs]<sup>+</sup>-Ion keinen kationischen Addukt-Komplex mit Gallat-Gegenion sondern vielmehr eine Reihe unterschiedlicher Zersetzungsprodukte. Als Hauptprodukt bildet sich dabei erneut das [(Mes\*NH)<sub>2</sub>As]<sup>+</sup>-Salz. In Reaktion mit SbPh<sub>3</sub> formt sich unter Insertierung des Supermesityl-Substituenten ein heteroatomarer Bicyclus.

In Reaktion mit Organischen Aziden bildet das  $[\text{Mes}^*\text{NAs}]^+$ -Ion [2+3]-Cycloadditionsprodukte. Mit Tritylazid bildet sich das erste bekannte Terazaarsolium-Kation.

Weiterhin wurde gefunden, dass  $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2$  in Reaktion mit  $\text{AsCl}_3$  zur Bildung des Zintl-Anions  $\text{As}_7$  als Solvat-stabilisiertem Trilithium-Salz führt. Auch die Reaktion von metallischem Lithium mit grauem Arsen führt in geeignetem Lösemittel zur Bildung dieser Salze. Damit konnte in Einklang mit bereits vorliegenden Ergebnissen bewiesen werden, dass die Stöchiometrie für die Kombination beider Elemente in Lösemitteln wie  $\text{NH}_3$ , DME oder TMEDA keinen Einfluss auf die Art der Produktbildung hat; dies aber sehr wohl für Festkörper-Hochtemperatursynthesen entscheidend ist. Während die Kristallphasen aus Lösung bei Raumtemperatur unabhängig von den Molverhältnissen der Ausgangsstoffe Lithium und Arsen ausschließlich aus solvatisiertem  $\text{Li}_3\text{As}_7$ -Salz bestehen, ist die Produktbildung für binäre Metallsalze bei Schmelzsynthesen variabel.

Abschließend zeigen die gefundenen Ergebnisse, dass das Zintl-Ion  $\text{As}_7$  in flüssiger Lösung auch bei Raumtemperatur in einem nicht-klassischen Zintl-System ausgehend von den Elementen darstellbar ist.

Zudem hat sich gezeigt dass nicht nur Phosphor sondern auch Arsen befähigt ist bei Raumtemperatur zwei- und einfach koordiniert an Stickstoff gebunden in nicht-cyclischen Ionen zu existieren. Damit öffnet sich ein weiteres Forschungsfeld in Bezug auf eine mögliche Funktion dieser Ionen als Liganden von Übergangsmetallzentren. Die Ergebnisse könnten somit einen weiteren Baustein in der Chemie anwendungsorientierter Übergangsmetallkomplexe darstellen.

## Anhang

### A1 Arbeitsapparatur und Analyse-Instrumente

Alle Arbeiten erfolgten unter inerten Bedingungen in einer Schutz-Atmosphäre von Argon (LINDE). Glasapparaturen wurden vor dem Kontakt mit Chemikalien sorgfältig ausgeheizt. Es diente dazu die Nutzung von laborüblichen Schlenk-Techniken mit Hochvakuum-Anlagen sowie die Verwendung von Trockenboxen (MBRAUN).

**X-ray:** BRUKER-Nonius Apex X8- *oder* BRUKER Apex Kappa II-CCD Diffraktometer mit jeweils monochromatischer (Graphit) Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ ).

**NMR:** BRUKER Avance 250-, 300- *oder* 500-MHz-NMR-Spektrometer. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden intern auf die entsprechenden deuterierten Lösemittel referenziert: ( $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{ref}}(\text{CDHCl}_2) = 5.31$  ppm in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung;  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta_{\text{ref}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 54$  ppm). Die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Spektren wurden extern kalibriert: ( $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{CFCl}_3$ ;  $^{14}\text{N}$ -NMR: 30 %  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung).

**IR:** NICOLET 380 FT-IR-Spektrometer (Smart-Orbit-Modul, Abgeschwächte Totalreflexion).

**RAMAN:** BRUKER Vertex70 FT-IR mit RAM II FT-RAMAN Modul, Nd:YAG-Festkörperlaser (**1064 nm**) *oder* HORIBA Scientific LabRAM HR800-System, Diodenlaser (**785 nm**, 100 mW), He-Ne-Laser (**633 nm**, 17 mW), frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser (**532 nm**, 50 mW).

**MS:** THERMO ELECTRON Finnigan MAT 95-XP-Spektrometer.

**CHN:** THERMO QUEST Flash EA 1112-Analysator.

**Smp.:** STANFORD RESEARCH SYSTEMS EZ-Melt, automatisierter Analysator, Daten sind unkorrigiert. Heiz-Rate: 20 °C/min.

**DSC:** METTLER-TOLEDO DSC 823e. Heiz-Rate: 5 °C/min.

## A2 Ausgangsverbindungen

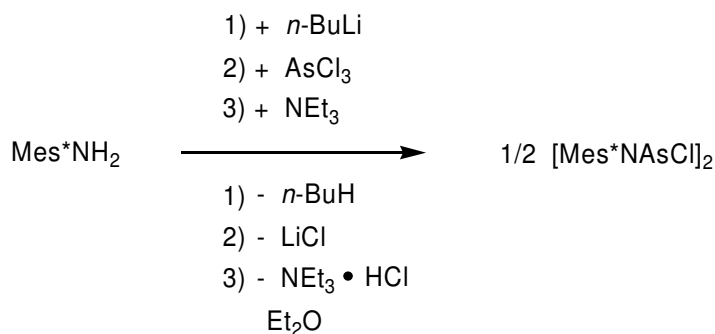
## A2.1 Kommerziell erworbene Ausgangsverbindungen und Lösemittel

**Tabelle A1:** Herkunft und Aufbereitung erworbener Chemikalien

Substanz	Hersteller/ Händler	Reinigung bzw. Trocknung
Ag[AsF <sub>6</sub> ]	Fluka	[a, b]
Ag[BF <sub>4</sub> ]	Merck	[a, b]
AlCl <sub>3</sub>	Fluka	Subl.
As (grau)	China	[a, b]
AsCl <sub>3</sub>	Merck	Dest.
AsPh <sub>3</sub>	Fluka	Subl.
As(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fluka	Dest.
Benzol	Walter-CMP	Dest. ü. Na/ BP
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	Dest. ü. CaH <sub>2</sub> nach Dest. ü. P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Walter-CMP	Dest. ü. CaH <sub>2</sub> nach Dest. ü. P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
CS <sub>2</sub>	Fluka	Dest.
DMAP	Fluka	[a]
DME	AppliChem	Dest. ü. Na/ BP
Et <sub>2</sub> O	Walter-CMP	Dest. ü. Na/ BP
GaCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	Subl.
HNO <sub>3</sub>	Fluka	[a]
Li	Merck	[a, b]
Li[AlH <sub>4</sub> ]	ABCR	[a, b]
Me <sub>3</sub> SiCl	Sigma-Aldrich	Dest. ü. CaH <sub>2</sub>
Na	Merck	[a]
NaN <sub>3</sub>	Acros	[a, b]
n-BuLi	Acros	[a]
NEt <sub>3</sub>	Merck	Dest. ü. Na
n-Hexan	Walter-CMP	Dest. ü. Na/BP/Tetraglyme
P (weiß)	Fluka	Subl.
Ph <sub>3</sub> CCl	Merck	Subl.
PPh <sub>3</sub>	Fluka	Subl.
SbPh <sub>3</sub>	Fluka	Subl.
<sup>t</sup> BuCl	Fluka	[a]
THF	Walter-CMP	Dest. ü. Na/ BP
TMEDA	Alfa Aesar	Dest. ü. Na/ BP nach Dest. ü. KOH
Toluol	Walter-CMP	Dest. ü. Na/ BP

[a] Eingesetzt wie vom Hersteller bezogen. [b] Trocknung im Hochvakuum.

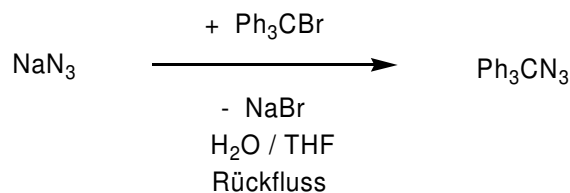
## A2.2 Modifizierte Synthese von 50



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 2,4,6-Tri-tert.-butylanilin (16.68 mmol, 4.360 g) in Et<sub>2</sub>O (70 ml) wurde unter Rühren n-BuLi (16.68 mmol) zugetropft. Die resultierende Suspension wurde für zwei Stunden bei RT gerührt und anschließend bei 0 °C tropfenweise zu einer gerührten Lösung von AsCl<sub>3</sub> (20.00 mmol, 3.626 g) in Et<sub>2</sub>O (3 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei RT über 30 min gerührt. Das erhaltene N-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)amino(dichlor)arsan wurde durch Filtration von ausgefallenem LiCl getrennt und an NEt<sub>3</sub> (18.76 mmol, 2.6 ml) wurde bei RT zugegeben. Die erhaltene rote Lösung wurde für zwei Stunden gerührt und voluminös ausgefallenes NEt<sub>3</sub> · HCl wurde durch Filtration abgetrennt. Anschließend wurde die Lösung für weitere fünf Stunden gerührt und erneut filtriert. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum wurde das gewünschte Produkt mit n-Hexan extrahiert. Das nach erneuter Entfernung des Lösemittels erhaltene Feststoffgemisch wurde aus Et<sub>2</sub>O-Lösung durch einwöchige Lagerung zwischen +2 und +8 °C umkristallisiert. Die Separierung der erhaltenen gelben Kristalle des gewünschten Produktes und der farblosen Kristalle von ebenfalls kristallisiertem NEt<sub>3</sub> · HCl wurde manuell in einer Trockenbox durchgeführt. Erneutes umkristallisieren aus Et<sub>2</sub>O-Lösung ergab 5.675 g (23 %) von [Mes\**NAsCl*]<sub>2</sub> als Feststoff in Form gelber klarer blockartiger Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): δ = 1.29 (s, 9H, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.61 (s, 18 H, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.36 (s, 2 H, CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 62.90 MHz): δ = 31.6 (*p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2 (*o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.1 (*p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.1 (*o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 124.6 (Ar-CH), 138.8 (*p*-Ar), 146.1 (*o*-Ar), 146.6 (*y*-Ar).



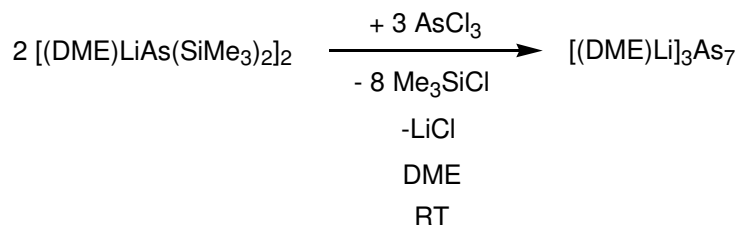
**A2.3 Modifizierte Synthese von 57**

Triphenylmethylbromid Ph<sub>3</sub>CBr (75 mmol, 24.240 g) wurde als Pulver zu einer Lösung von Natriumazid NaN<sub>3</sub> (110 mmol, 7.15 g) in H<sub>2</sub>O (14 ml) gegeben. Die Suspension wurde mit Tetrahydrofuran (2.9 ml) versetzt und unter Rückfluss für zwei Stunden gerührt. Das gewünschte Produkt wurde von dunkel gefärbten Nebenprodukten durch Säulen-Chromatografie (Silica-Gel, n-Hexan/Et<sub>2</sub>O) getrennt, im Vakuum getrocknet und konnte so mit einer Ausbeute von 81 % (17.247 g) in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): δ = 7.01 – 7.66 (m, Ph). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75.48 MHz): δ = 77.8 (CPh<sub>3</sub>), 128.3 (*p*-Ph), 128.8 (*m*-Ph), 129.0 (*o*-Ph), 143.7 (*γ*-Ph). IR (32 Sc, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3332 (w), 3060 (w), 3019 (w), 2107 (s), 2093 (s), 1591 (w), 1487 (m), 1445 (s), 1254 (s), 1200 (m), 1184 (w), 1166 (w), 1152 (w), 1082 (w), 1032 (w), 1001 (w), 940 (w), 896 (m), 843 (w), 770 (m), 761 (m), 752 (s), 717 (m), 696 (s), 667 (m), 629 (m), 557 (m).

## A3 Synthesen und analytische Daten

### A3.1 Synthese von 48

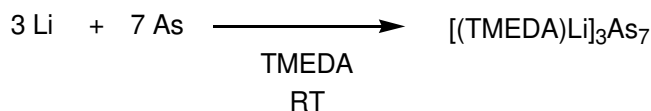


**A)** Zu einer Lösung von **47** (405 mg, 1.2762 mmol) in DME (1 ml) wurde eine Lösung von AsCl<sub>3</sub> (99 mg, 0.544 mmol) in DME (4 ml) innerhalb von einer Stunde tropfenweise zugegeben. Filtration und Konzentration der Produktlösung unter reduziertem Druck führte zum Wachstum von Kristallen in Form gelber langer Nadeln von **48**.

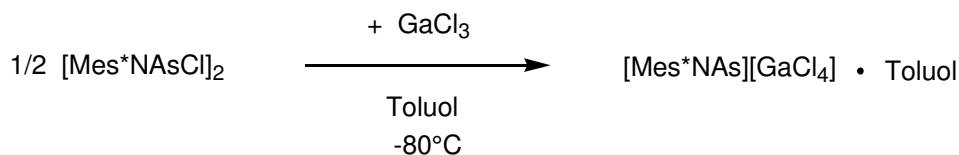
**B)** **47** (100 mg, 0.314 mmol) wurde in 3 ml DME gelöst und für zwei Stunden bei RT gerührt. Filtration und Konzentration der Lösung unter reduziertem Druck führte zum Wachstum von Kristallen in Form gelber langer Nadeln, welche als **48** identifiziert werden konnten.

Umkristallisation aus einer Toluol-haltigen DME-Lösung führte zur Kristallisation des bislang unbekanntes Toluol-Solvates **48** · Toluol.

### A3.2 Synthese von 49



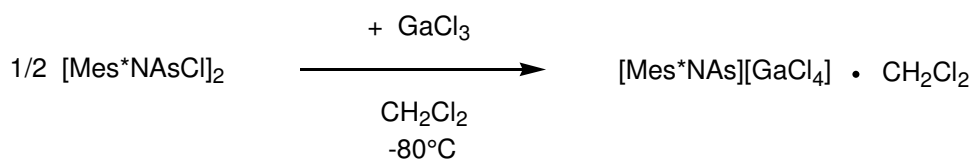
Li (48 mg, 7 mmol) und As (375 mg, 5 mmol) wurden in der Trockenbox miteinander vermengt und anschließend mit 5 ml TMEDA versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei RT für vier Wochen gerührt. Nach der Zugabe von 2 ml Toluol wurde die Lösung noch 5 min gerührt und filtriert (F4, Silicagel). Die resultierende gelbe Lösung wurde im Vakuum auf etwa 5 ml eingengt. Nach 10 Stunden Lagerung bei RT waren gelbe Kristalle von **49** gewachsen.

A3.3 Synthese von **51**[GaCl<sub>4</sub>]**·**Toluol

Zu einer auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1,3-Dichlor-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)cyclo-1,3-diarsa-2,4-diazan ( $[\text{Mes}^*\text{NAsCl}]_2$ , 0.135 mmol, 100 mg) in Toluol (3 ml) wurde unter Rühren eine Lösung von  $\text{GaCl}_3$  (0.270 mmol, 48 mg) in Toluol (2 ml) zuge tropft. Die resultierende tiefrote Lösung wurde bei Unterdruck bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt. **51**[GaCl<sub>4</sub>]**·**Toluol konnte als Feststoff in Form oranger nadelartiger Kristalle mit einer Ausbeute von 90 % (155 mg) isoliert werden.

Zersetzung:  $81^\circ\text{C}$ . CHN ber. % (gef.) für  $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{AsCl}_4\text{GaN}$  (638.02): C, 47.06 (45.20); H, 5.85 (5.75); N, 2.20 (2.72).  $^1\text{H-NMR}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz):  $\delta = 1.32$  (s, 9 H, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.57 (s, 18 H, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3 H, C(CH<sub>3</sub>), Tol), 7.20 (m, 5 H, CH, Tol), 7.47 (s, 2 H, CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75.48 MHz):  $\delta = 21.7$  (s, CH<sub>3</sub>, Tol), 30.5 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.1 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.7 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.1 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.8 (s, CH, Mes\*), 125.7 (s, *p*-tol), 125.9 (s, *p*-Mes\*), 128.8 (s, *m*-Tol), 129.6 (s, *o*-Tol), 139.1 (s, *y*-Tol), 156.5 (s, *o*-Mes\*), 158.7 (s, *y*-Mes\*).  $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500.13 MHz):  $\delta = -83.0$ , HB: 136.9 Hz. IR (16 Sc,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3278$  (w), 3086 (w), 2960 (s), 2914 (w), 2872 (m), 2725 (w), 2662 (w), 1940 (w), 1867 (w), 1790 (w), 1732 (w), 1614 (w), 1593 (s), 1568 (w), 1557 (w), 1538 (w), 1520 (w), 1504 (w), 1493 (m), 1477 (m), 1463 (s), 1456 (s), 1434 (m), 1417 (w), 1397 (w), 1378 (w), 1364 (s), 1337 (m), 1298 (m), 1262 (m), 1244 (m), 1220 (m), 1204 (m), 1180 (w), 1149 (w), 1129 (m), 1102 (w), 1081 (w), 1039 (w), 1027 (w), 1002 (m), 927 (w), 907 (w), 884 (m), 805 (m), 764 (w), 746 (s), 725 (m), 692 (s), 651 (s), 621 (w), 610 (s). RAMAN (1064 nm, 125 mW,  $25^\circ\text{C}$ , 150 Sc,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3067$  (1), 2971 (1), 2930 (1), 2919 (1), 2880 (1), 1597 (2), 1561 (1), 1453 (1), 1395 (1), 1366 (1), 1337 (10), 1295 (1), 1266 (1), 1206 (1), 1152 (1), 1133 (1), 1030 (1), 1005 (1), 932 (1), 824 (81), 778 (1), 600 (1), 568 (1), 404 (1), 375 (1), 346 (1), 224 (1), 153 (1), 130 (1), 97 (1). UV/VIS:  $\lambda = 410$  nm. MS (EI): *m/z* (%) = 36 (33) [H-Cl]<sup>+</sup>, 38 (11), 41 (10), 44 (17), 69 (18), 139 (34) [GaCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 141 (46) [GaCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 143 (18) [GaCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 147 (29), 149 (35), 150 (31) [As<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 167 (14), 169 (81), 176 (10) [GaCl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 285 (13), 300 (100) [As<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 313 (10), 335 (27) [M-H]<sup>+</sup>, 501 (10).

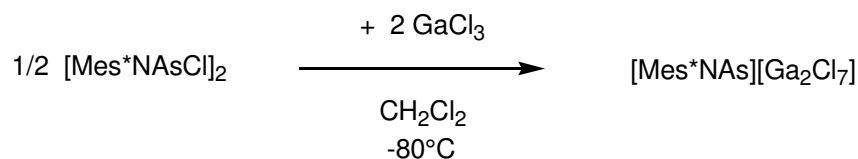
Für die X-ray-Diffraktometrie geeignete Einkristalle von **51**[GaCl<sub>4</sub>]**·**Toluol konnten durch Umkristallisation aus einer Toluol-Lösung bei  $5^\circ\text{C}$  erhalten werden.

A3.4 Synthese von **51**[GaCl<sub>4</sub>]**·**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Zu einer auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1,3-Dichlor-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)cyclo-1,3-diarsa-2,4-diazan ([Mes\*NAsCl]<sub>2</sub>, 0.135 mmol, 100 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 ml) wurde unter Rühren eine Lösung von GaCl<sub>3</sub> (0.270 mmol, 48 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 ml) tropfenweise zugegeben. Die resultierende rote Lösung wurde bis zur einsetzenden Kristallisation im Vakuum eingengt. **51**[GaCl<sub>4</sub>]**·**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnte als oranger Feststoff in Form nadelartiger Kristalle mit einer Ausbeute von 92 % (157 mg) isoliert werden.

Zersetzung:  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . CHN ber. % (gef.) für C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>AsCl<sub>6</sub>GaN (630.82): C, 36.18 (35.81); H, 4.95 (4.89); N, 2.22 (2.26). <sup>1</sup>H-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz):  $\delta$  = 1.32 (s, 9 H, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.58 (s, 18 H, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.47 (s, 2 H, CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75.48 MHz):  $\delta$  = 30.5 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.1 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.7 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.1 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.8 (s, CH, Mes\*), 138.9 (s, *p*-Mes\*), 156.8 (s, *o*-Mes\*), 159.0 (s, *y*-Mes\*). IR (12 Sc, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3268 (w), 3107 (w), 3011 (w), 2954 (s), 2867 (m), 2660 (w), 1590 (s), 1554 (w), 1528 (w), 1519 (w), 1475 (s), 1471 (s), 1463 (s), 1457 (s), 1431 (m), 1421 (m), 1393 (w), 1362 (s), 1337 (s), 1297 (s), 1259 (m), 1243 (m), 1217 (s), 1204 (m), 1147 (w), 1126 (m), 1097 (w), 1040 (w), 1022 (w), 1006 (w), 925 (w), 901 (w), 884 (s), 812 (m), 766 (s), 738 (w), 703 (m), 676 (m), 657 (m), 642 (m), 609 (m). RAMAN (785 nm, 100 mW, 25 °C, 6 Sc/60 s, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2963 (1), 2923 (1), 2904 (1), 2874 (1), 1594 (2), 1557 (1), 1543 (1), 1533 (1), 1449 (1), 1399 (1), 1389 (1), 1359 (1), 1337 (10), 1289 (1), 1260 (1), 1203 (1), 1147 (1), 1125 (1), 1008 (1), 925 (1), 819 (1), 772 (1), 766 (1), 753 (1), 595 (1), 561 (1), 540 (1), 402 (1), 365 (1), 351 (1), 341 (1), 321 (1), 257 (1), 219 (1).

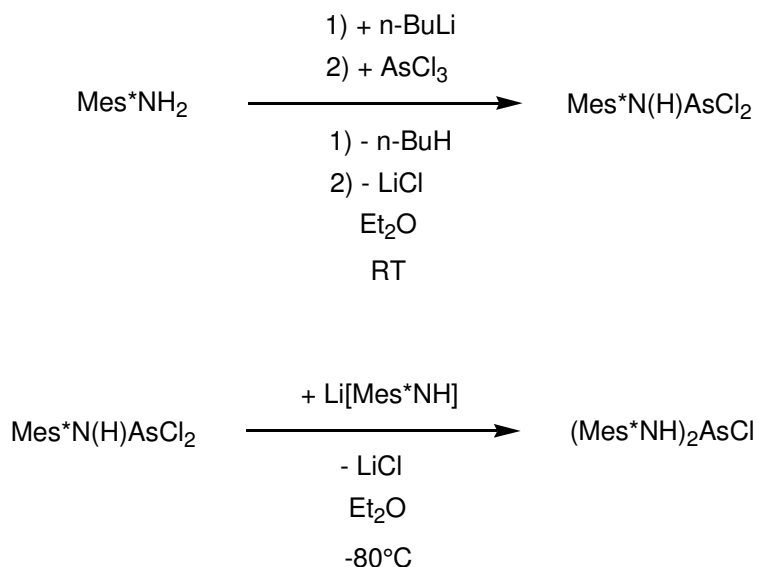
Für die X-ray-Diffraktometrie geeignete Einkristalle von **51**[GaCl<sub>4</sub>]**·**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten durch Umkristallisation aus einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

A3.5 Synthese von **51**[Ga<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]

Zu einer auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1,3-Dichlor-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)cyclo-1,3-diarsa-2,4-diazan ( $[\text{Mes}^*\text{NAsCl}]_2$ , 0.135 mmol, 100 mg) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 ml) wurde unter Rühren eine Lösung von  $\text{GaCl}_3$  (0.540 mmol, 96 mg) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 ml) tropfenweise hinzugefügt. Entfernung des Lösemittels der erhaltenen roten Lösung im Unterdruck resultierte in der Bildung von **51**[Ga<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] in Form oranger nadelartiger Kristalle mit einer Ausbeute von 85% (166 mg).

Zersetzung:  $75^\circ\text{C}$ . CHN ber. % (gef.) für  $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{AsCl}_4\text{GaN}$  (638.02): C, 39.60 (39.59); H, 5.35 (5.24); N, 2.57 (2.58).  $^1\text{H-NMR}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 250.13 MHz):  $\delta = 1.32$  (s, 9 H, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.58 (s, 18 H, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.48 (s, 2 H, CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 62.90 MHz):  $\delta = 30.5$  (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.1 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.7 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.2 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.9 (s, CH, Mes\*), 138.8 (s, *p*-Mes\*), 157.0 (s, *o*-Mes\*), 159.2 (s, *y*-Mes\*). IR (16 Sc,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3273$  (m), 3138 (m), 2954 (s), 2913 (m), 2871 (m), 2663 (w), 1594 (s), 1575 (m), 1568 (m), 1557 (w), 1538 (w), 1532 (w), 1520 (w), 1504 (w), 1476 (s), 1463 (s), 1456 (s), 1433 (m), 1418 (w), 1395 (w), 1377 (w), 1364 (s), 1337 (m), 1298 (m), 1260 (m), 1242 (s), 1224 (m), 1204 (m), 1148 (w), 1126 (m), 1100 (w), 1062 (w), 1038 (w), 1003 (m), 926 (w), 912 (w), 884 (m), 804 (m), 766 (m), 739 (m), 672 (m), 650 (m), 623 (m), 609 (s). RAMAN (1064 nm, 250 mW,  $25^\circ\text{C}$ , 150 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2969$  (1), 2932 (1), 2909 (1), 2882 (1), 1597 (2), 1561 (1), 1455 (1), 1393 (1), 1364 (1), 1337 (10), 1293 (1), 1264 (1), 1206 (1), 1150 (1), 1131 (1), 1011 (1), 930 (1), 824 (1), 776 (1), 600 (1), 568 (1), 408 (1), 348 (1), 261 (1), 224 (1), 165 (1), 136 (1), 97 (1).

Für die X-ray-Diffraktometrie geeignete Einkristalle von **51**[Ga<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] konnten durch Umkristallisation aus einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-80^\circ\text{C}$  erhalten werden.

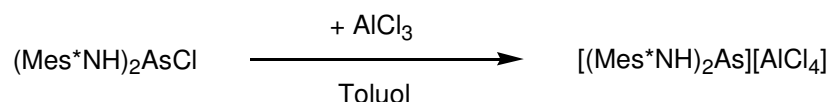
A3.6 Synthese von **52Cl**

Zu einer Lösung von 2,4,6-Tri-tert.-butylanilin ( $\text{Mes}^*\text{NH}_2$ , 261 mg, 1.0 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 ml) wurde unter Rühren  $n\text{-BuLi}$  (1.0 mmol) bei RT zugetropft und für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung zu einer gerührten Lösung von  $\text{AsCl}_3$  (181 mg, 1.0 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 ml) bei RT zugetropft. Die resultierende hellrot-farbene Suspension von gebildetem  $\text{Mes}^*\text{N(H)AsCl}_2$  und  $\text{LiCl}$  wurde für 30 min gerührt. Das ausgefallene  $\text{LiCl}$  wurde durch Filtration abgetrennt.  $\text{Li}[\text{Mes}^*\text{NH}]$ , welches aus der Reaktion von  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$  (261 mg, 1.0 mmol) und  $n\text{-BuLi}$  (1.0 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 ml) erhalten wurde, wurde dem Filtrat bei  $-80^\circ\text{C}$  über 10 min tropfenweise zugeführt. Das Lösemittel wurde im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt und das Produkt mit 5 ml  $n\text{-Hexan}$  extrahiert. **52Cl** wurde durch Umkristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung gereinigt.

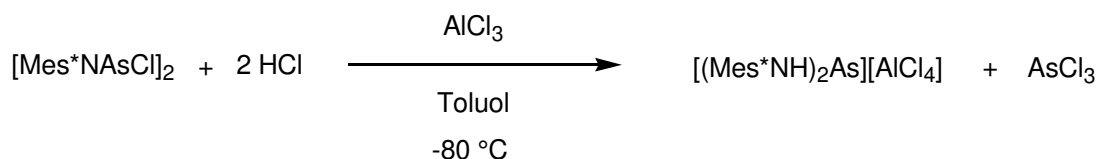
Zersetzung 115 C. CHN ber. % (gef.) für  $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{AsClN}_2$  (631.25): C, 68.50 (66.28); H, 9.58 (9.17); N, 4.44 (4.41).  $^1\text{H-NMR}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz):  $\delta = 1.29$  (s, 18 H,  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.53 (s, 36 H,  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.57 (s, 2 H, NH), 7.33 (s, 4 H, CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75.48 MHz):  $\delta = 31.76$  (s,  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.89 (s,  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.04 (s,  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 36.74 (s,  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 124.04 (s, CH, Ar), 137.88 (s,  $p\text{-Ar}$ ), 144.59 (s,  $o\text{-Ar}$ ), 145.32 (s,  $y\text{-Ar}$ ). IR (64 Sc,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3352$  (m), 2959 (s), 2951 (s), 2903 (m), 2868 (m), 1597 (m), 1477 (m), 1463 (m), 1422 (s), 1392 (m), 1361 (s), 1304 (w), 1288 (m), 1241 (m), 1214 (s), 1200 (m), 1111 (s), 1022 (w), 933 (w), 922 (w), 912 (w), 878 (m), 828 (s), 816 (m), 780 (m), 750 (m), 732 (w), 667 (w), 649 (w), 629 (m), 594 (m), 568 (w), 546 (w). RAMAN (1064 nm, 460 mW,  $25^\circ\text{C}$ , 150 Sc,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3088$  (1), 2965 (10), 2909 (9), 2784 (1), 2712 (2), 1601 (5), 1461 (3), 1449 (4), 1430 (3), 1366 (1), 1345 (1), 1293 (3), 1256 (2), 1245 (2), 1225 (3), 1202 (4),

1183 (3), 1146 (3), 1119 (1), 1029 (1), 934 (3), 926 (3), 826 (4), 803 (1), 755 (2), 635 (2), 573 (3), 477 (1), 373 (2), 323 (1), 263 (4), 149 (5), 113 (2), 87 (2). MS (CI pos., Isobutan): 262  $[\text{Mes}^*\text{NH}_3]^+$ , 334  $[\text{Mes}^*\text{NAs}]^+$ , 595  $[(\text{Mes}^*\text{NH})_2\text{As}]^+$ .

### A3.7 Synthese von **52** $[\text{AlCl}_4]$



**A)** Zu einer Lösung von *N,N'*-bis-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)amino(chlor)arsan  $(\text{Mes}^*\text{NH})_2\text{AsCl}$ , 0.124 mmol, 78 mg) in Toluol (5 ml) wurde unter Rühren gepulvertes  $\text{AlCl}_3$  (0.124 mmol, 17 mg) bei  $-80^\circ\text{C}$  direkt zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und für zwei Stunden gerührt. Es resultierte ein gelber Feststoff und ein klarer farbloser Überstand, welcher mittels einer Spritze entfernt wurde. Der Feststoff wurde in Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. **52** $[\text{AlCl}_4]$  wurde als gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 95 % (90 mg) erhalten.



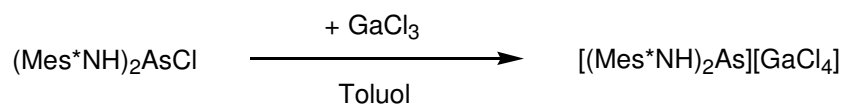
**B)** Zu einer Lösung von 1,3-Dichlor-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)cyclo-1,3-diarsa-2,4-diazan  $[\text{Mes}^*\text{NAsCl}]_2$ , 0.118 mmol, 87 mg) in Toluol (1 ml) wurde unter Rühren eine Lösung von  $\text{AlCl}_3$  (0.235 mmol, 31 mg) in Toluol (8 ml) bei  $-80^\circ\text{C}$  zugetropft. Es resultierte eine orange klare Lösung, wobei bereits bei  $-70^\circ\text{C}$  die Bildung oranger Kristalle einsetzte. Der Überstand wurde durch Dekantieren entfernt und **52** $[\text{AlCl}_4]$  als oranger kristalliner Feststoff isoliert.

Zersetzung 156 C. CHN ber. % (gef.) für  $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{AlAsCl}_4\text{N}_2$  (764.59): C, 56.55 (56.27); H, 7.91 (7.89); N, 3.66 (3.69).  $^1\text{H-NMR}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 250.13 MHz):  $\delta = 1.32$  (s, 18 H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.57 (s, 36 H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.53 (s, 4 H, CH), 10.44 (s, 2 H, NH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 62.90 MHz):  $\delta = 31.5$  (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.6 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.6 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 37.5 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 124.8 (s, CH, Ar), 131.4 (s, *p*-Ar), 148.5 (s, *o*-Ar), 152.5 (s, *y*-Ar). IR (64 Sc,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3236$  (m), 3009 (w), 2956 (s), 2872 (m), 1600 (m), 1476 (m), 1463 (m), 1419 (m), 1395 (m), 1362 (m), 1294 (w), 1269 (m), 1243 (m), 1214 (s), 1181 (m), 1106

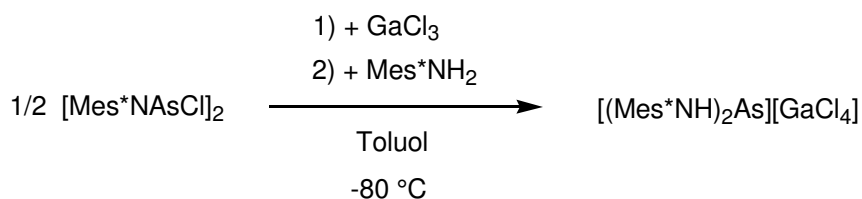
(s), 1025 (w), 938 (w), 926 (w), 912 (w), 881 (m), 852 (s), 820 (w), 798 (w), 779 (w), 762 (w), 666 (w), 648 (w), 634 (w), 627 (w), 582 (s). RAMAN (785 nm, 100 mW, Lat10X, 25 °C, 4 Sc /60 s,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2962$  (2), 2929 (2), 2904 (2), 2870 (1), 2780 (1), 2708 (1), 1600 (3), 1468 (2), 1454 (2), 1422 (2), 1396 (1), 1363 (1), 1347 (2), 1289 (2), 1254 (1), 1243 (1), 1218 (4), 1186 (5), 1146 (4), 1117 (2), 1024 (1), 927 (2), 861 (10), 821 (6), 798 (5), 762 (3), 698 (4), 648 (2), 569 (3), 465 (2), 418 (1), 349 (3), 263 (2), 183 (2), 134 (6), 119 (6), 107 (7), 70 (10). MS (CI pos., Isobutan): 206  $[\text{Mes}^*\text{NH}_3 - \text{tBu}]^+$ , 262  $[\text{Mes}^*\text{NH}_3]^+$ .

Für die X-ray-Diffraktometrie geeignete Einkristalle von **52** $[\text{AlCl}_4]$  konnten durch Umkristallisation aus einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung erhalten werden.

### A3.8 Synthese von **52** $[\text{GaCl}_4]$



**A)** Zu einer Lösung von *N,N'*-bis-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)amino(chlor)arsan ( $(\text{Mes}^*\text{NH})_2\text{AsCl}$ , 0.182 mmol, 115 mg) in Toluol (3 ml) wurde unter Rühren eine Lösung von  $\text{GaCl}_3$  (0.182 mmol, 32 mg) in Toluol (2 ml) bei Raumtemperatur zugetropft und für eine Stunde gerührt. Es resultierte ein gelber Feststoff und ein klarer farbloser Überstand, welcher mittels einer Spritze entfernt wurde. Der Feststoff wurde in Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. **52** $[\text{GaCl}_4]$  wurde als gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 94 % (138 mg) erhalten.



**B)** Zu einer Lösung von 1,3-Dichlor-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazan ( $[\text{Mes}^*\text{NAsCl}]_2$ , 0.087 mmol, 64 mg) in Toluol (2 ml) wurde unter Rühren eine Lösung von  $\text{GaCl}_3$  (0.173 mmol, 31 mg) in Toluol (2 ml) bei  $-80$  °C zugetropft. Anschließend wurde eine Lösung von 2,4,6-Tri-tert.-butylanilin ( $\text{Mes}^*\text{NH}_2$ , 261 mg, 1.0 mmol) in Toluol (2 ml) zugetropft. Danach wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene gelbe

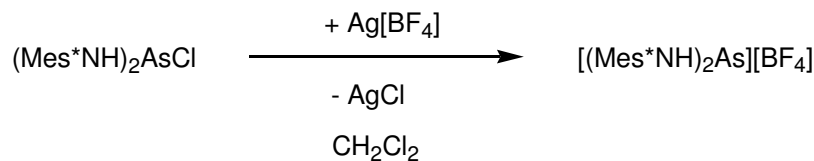


Feststoff mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. **52**[GaCl<sub>4</sub>] wurde als gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 92 % (65 mg) erhalten.

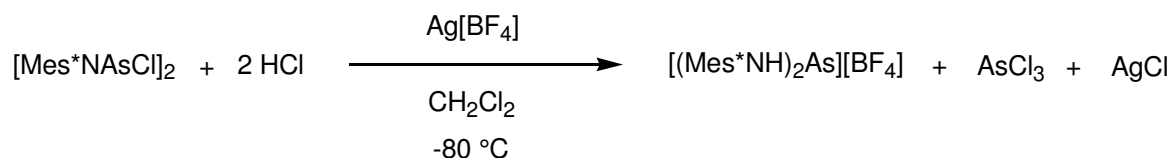
Zersetzung 135 C. CHN ber. % (gef.) für C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>AsCl<sub>4</sub>GaN<sub>2</sub> (807.33): C, 53.56 (52.69); H, 7.49 (7.02); N, 3.47 (3.42). <sup>1</sup>H-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): δ = 1.32 (s, 18 H, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.57 (s, 36 H, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.53 (s, 4 H, CH), 10.50 (s, 2 H, NH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75.48 MHz): δ = 31.51 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.62 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.63 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.50 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 124.80 (s, CH, Ar), 131.42 (s, *p*-Ar), 148.43 (s, *o*-Ar), 152.48 (s, *y*-Ar). IR (64 Sc, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3231 (m), 3009 (m), 2956 (s), 2872 (m), 1600 (m), 1475 (m), 1471 (m), 1463 (m), 1418 (m), 1395 (m), 1362 (m), 1294 (w), 1269 (w), 1243 (m), 1213 (s), 1180 (m), 1105 (s), 1025 (w), 938 (w), 926 (w), 912 (w), 881 (m), 851 (s), 820 (w), 798 (w), 779 (w), 762 (w), 666 (w), 647 (w), 634 (w), 627 (w), 581 (m), 543 (w). RAMAN (1064 nm, 460 mW, 25 °C, 150 Sc, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3237 (1), 3129 (1), 3109 (1), 2971 (10), 2911 (9), 2785 (2), 2712 (2), 1603 (7), 1470 (4), 1457 (3), 1451 (3), 1426 (3), 1399 (2), 1366 (2), 1351 (3), 1293 (3), 1256 (2), 1246 (2), 1221 (5), 1189 (8), 1148 (6), 1119 (3), 1030 (1), 930 (3), 865 (9), 824 (7), 801 (5), 782 (1), 764 (3), 701 (4), 651 (2), 573 (4), 469 (1), 421 (1), 350 (6), 265 (2), 155 (2), 132 (5), 114 (4), 111 (4). MS (CI pos., Isobutan): 262 [Mes\*NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 334 [Mes\*NA<sub>s</sub>]<sup>+</sup>, 595 [(Mes\*NH)<sub>2</sub>As]<sup>+</sup>.

Für die X-ray-Diffraktometrie geeignete Einkristalle von **52**[GaCl<sub>4</sub>] konnten durch Umkristallisation aus einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erhalten werden.

### A3.9 Synthese von **52**[BF<sub>4</sub>] · Toluol



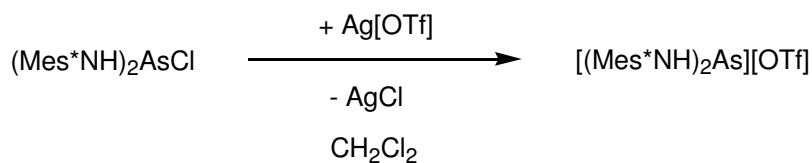
A) Zu einer Lösung von *N,N'*-bis-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)amino(chlor)arsan ((Mes\**NH*)<sub>2</sub>AsCl, 0.124 mmol, 78 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) wurde unter Rühren gepulvertes Ag[BF<sub>4</sub>] (0.124 mmol, 24 mg) bei -80 °C direkt zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und für zwei Stunden gerührt. Es resultierte ein farbloser Feststoff und ein klarer oranger Überstand. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde **52**[BF<sub>4</sub>] als orange Flüssigkeit erhalten. Aus einer *n*-Hexan-Lösung wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 91 % (77 mg).



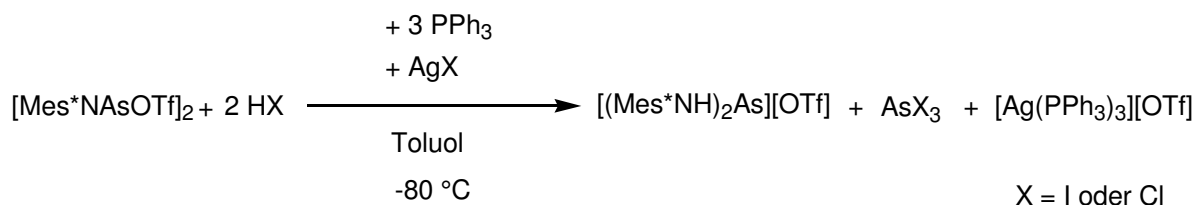
**B)** Zu einer Lösung von 1,3-Dichlor-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)cyclo-1,3-diarsa-2,4-diazan ([Mes\*NAsCl]<sub>2</sub>, 0.108 mmol, 80 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) wurde unter Rühren gepulvertes Ag[BF<sub>4</sub>] (0.216 mmol, 42 mg) bei –80 °C direkt zugegeben. Innerhalb weniger Minuten wurde die Reaktionslösung tiefrot. Nach 30 min wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Farbe der Lösung kräftig gelb wurde. Der farblose Feststoff wurde mittels Filtration abgetrennt. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und das Produkt mit n-Hexan extrahiert, welches aus einer ebensolchen Lösung als gelber kristalliner Feststoff erhalten werden konnte.

Smp. 144 °C. CHN ber. % (gef.) für C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>AsBF<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (682.6): C, 63.34 (62.34); H, 8.86 (8.81); N, 4.10 (4.42). <sup>1</sup>H-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): δ = 1.32 (s, 18 H, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.55 (s, 36 H, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.52 (s, 4 H, CH), 11.21 (s, 2 H, NH). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 80.25 MHz): δ = –0.81. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 62.90 MHz): δ = 31.5 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.3 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.6 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.4 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 124.5 (s, CH, Ar), 132.1 (s, *p*-Ar), 148.5 (s, *o*-Ar), 151.9 (s, *y*-Ar). IR (32 Sc, cm<sup>–1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3232 (m), 3162 (m), 3007 (m), 2960 (s), 2910 (m), 2872 (m), 1596 (m), 1477 (m), 1471 (m), 1464 (m), 1456 (w), 1435 (w), 1421 (m), 1397 (m), 1363 (m), 1288 (w), 1269 (w), 1241 (m), 1211 (m), 1180 (m), 1134 (s), 1104 (s), 1070 (s), 1028 (w), 941 (s), 913 (m), 883 (m), 850 (s), 819 (w), 784 (w), 759 (m), 673 (m), 667 (m), 648 (m), 617 (w), 602 (w), 569 (w). RAMAN (784 nm, 100 mW, Lat10X, 25 °C, 6 Sc /30 s, cm<sup>–1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2974 (1), 2907 (1), 1598 (2), 1468 (1), 1445 (1), 1423 (2), 1398 (1), 1367 (1), 1289 (2), 1243 (1), 1216 (2), 1188 (3), 1144 (3), 1117 (2), 1023 (1), 926 (1), 915 (2), 859 (10), 823 (5), 806 (4), 786 (1), 762 (3), 709 (2), 649 (1), 572 (2), 470 (1), 436 (1), 422 (1), 368 (1), 354 (1), 260 (1), 135 (4), 108 (5), 71 (7). MS (CI pos., Isobutan): 206 [Mes\*NH<sub>3</sub> – <sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>, 262 [Mes\*NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

Für die X-ray-Diffraktometrie geeignete Einkristalle von **52**[BF<sub>4</sub>] · Toluol konnten durch Umkristallisation aus einer Toluol-Lösung erhalten werden.

A3.10 Synthese von **52**[OTf] · Toluol

A) Zu einer Lösung von *N,N'*-bis-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)amino(chlor)arsan ((Mes\**NH*)<sub>2</sub>AsCl, 0.124 mmol, 78 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) wurde unter Rühren gepulvertes Ag[OTf] (0.124 mmol, 32 mg) bei –80 °C direkt zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und für zwei Stunden gerührt. Es resultierte ein farbloser Feststoff und ein klarer oranger Überstand. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde **52**[OTf] · Toluol als gelbes Pulver erhalten. Ausbeute: 94 % (87 mg).



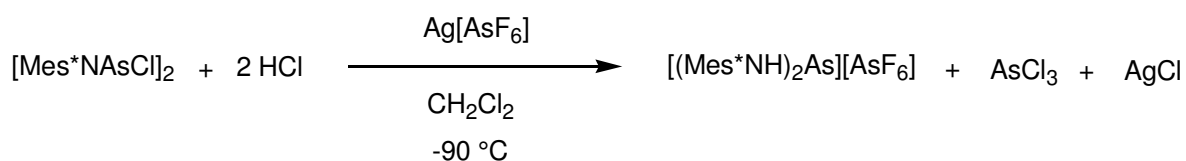
B) Zu einer Lösung von Silbersalz-haltigem 1,3-Bis-(trifluormethylsulfonato)-2,4-bis-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazan ([Mes\**NAsOTf*]<sub>2</sub>, 0.134 mmol, 130 mg) in Toluol (6 ml) wurde unter Rühren eine Lösung von PPh<sub>3</sub> (0.402 mmol, 105 mg) in Toluol (3 ml) bei –80 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und für zwei Stunden gerührt. Es resultierte ein farbloser Feststoff und ein klarer oranger Überstand. Mittels Filtration wurde der Feststoff von der Lösung separiert. Das Filtrat wurde eingengt und auf 5 °C gekühlt, wobei Kristallwachstum einsetzte. Aus dieser Lösung konnten für die X-ray-Diffraktometrie geeignete Einkristalle von **52**[OTf] · Toluol erhalten werden. Der zuvor separierte farblose Feststoff wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert, wobei für die X-ray-Diffraktometrie geeignete Einkristalle von [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][OTf] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**8**) erhalten werden konnten.

Zersetzung 165 °C. CHN ber. % (gef.) für C<sub>37</sub>H<sub>60</sub>AsF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (744.87): C, 59.66 (56.97); H, 8.12 (7.74); N, 3.76 (3.67). <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): δ = 1.32 (s, 18 H, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.56 (s, 36 H, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.52 (s, 4 H, CH), 11.93 (s, 2 H, NH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 62.90 MHz): δ = 31.6 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.3 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.6 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.4 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 124.4 (s, CH, Ar), 132.4 (s, *p*-Ar), 148.5 (s, *o*-Ar), 151.7 (s, *y*-Ar). IR (32 Sc, cm<sup>-1</sup>): ν̃ = 2958 (s), 2872 (m), 1599 (m), 1478 (w), 1464 (m), 1456 (w), 1435

(w), 1423 (w), 1397 (m), 1362 (m), 1292 (m), 1269 (m), 1242 (m), 1219 (m), 1209 (s), 1162 (m), 1155 (m), 1108 (m), 1022 (s), 930 (w), 914 (w), 880 (m), 855 (m), 806 (m) 757 (w), 707 (w), 633 (s), 574 (m). RAMAN (785 nm, 100 mW, Lat10X, 25 °C, 5 Sc /40 s,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3024$  (1), 2970 (2), 2911 (2), 2875 (1), 1600 (3), 1473 (1), 1455 (1), 1442 (2), 1425 (3), 1397 (1), 1365 (1), 1345 (1), 1292 (2), 1244 (1), 1221 (4), 1191 (4), 1148 (4), 1120 (2), 1022 (3), 930 (2), 917 (2), 867 (10), 824 (7), 804 (5), 785 (1), 763 (3), 756 (3), 705 (4), 648 (2), 573 (3), 471 (1), 436 (1), 423 (1), 386 (1), 347 (1), 313 (1), 268 (1), 134 (6), 110 (9), 71 (9). MS (CI pos., Isobutan): 206  $[\text{Mes}^*\text{NH}_3 - \text{tBu}]^+$ , 244  $[\text{Mes}^* - 2\text{H}]^+$ , 246  $[\text{Mes}^*]^+$ , 262  $[\text{Mes}^*\text{NH}_3]^+$ .

Für die X-ray-Diffraktometrie geeignete Einkristalle von  $\mathbf{52}[\text{OTf}] \cdot \text{Toluol}$  konnten durch Umkristallisation aus einer Toluol-Lösung erhalten werden.

### A3.11 Synthese von $\mathbf{52}[\text{AsF}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$



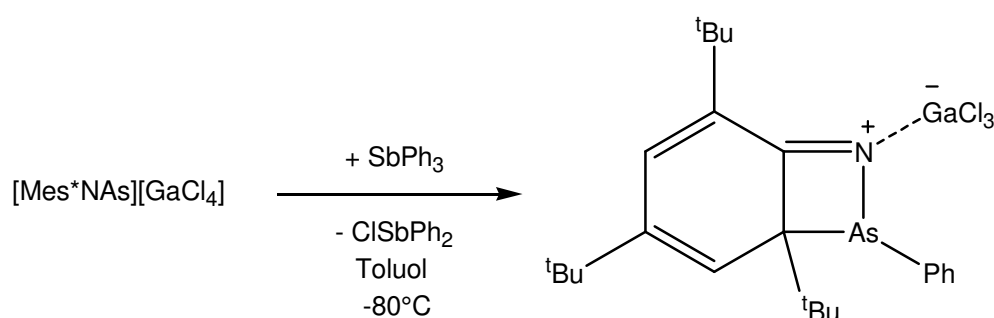
Zu einer Lösung von  $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$  (0.55 mmol, 0.163 g,) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) wurde eine Lösung von 1,3-Dichlor-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)cyclo-1,3-diarsa-2,4-diazan ( $[\text{Mes}^*\text{NAsCl}]_2$ , 0.5 mmol, 370 mg) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 ml) bei  $-90^\circ\text{C}$  über 5 min zugetropft. Die resultierende rote Suspension wurde innerhalb von einer Stunde auf  $-50^\circ\text{C}$  erwärmt und filtriert (F4). Anschließend wurde die Lösung langsam auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt, wobei sich orange Kristalle bildeten. Der Überstand wurde durch Dekantieren entfernt und  $\mathbf{52}[\text{AsF}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  als oranger kristalliner Feststoff isoliert.

Zersetzung 127 C. CHN ber. % (gef.) für  $\mathbf{52}[\text{AsF}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_2$  (869.64): C, 51.10 (51.81); H, 7.19 (7.36); N, 3.22 (3.73).  $^1\text{H-NMR}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz):  $\delta = 1.33$  (s, 18H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.56 (s, 36H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.53 (s, 4H, *m-CH*), 10.49 (s, 2H, NH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75.5MHz):  $\delta = 31.5$  (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.3 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.6 (s, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 37.5 (s, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 124.7 (s, CH, Ar), 131.7 (s, *p*-Ar), 148.6 (s, *o*-Ar), 152.3 (s, *y*-Ar).  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 282.4MHz):  $\delta = 61$  (s, broad). IR (32 Sc,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3272$  (w), 2959 (m), 2873 (w), 1597 (w), 1470 (w), 1455 (w), 1434 (w), 1417 (w), 1396 (w), 1362 (m), 1297 (w), 1269 (w), 1242 (w), 1211 (m), 1178 (w), 1144 (w), 1104 (m), 1025 (w), 927 (w), 913 (w), 881 (m), 854 (m), 847 (m), 820 (w), 802 (m), 787 (w), 762 (w), 693 (s), 670 (s), 650 (m), 608 (m), 595 (m). RAMAN (1064 nm, 50 mW,  $25^\circ\text{C}$ , 402 Sc,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2968$

(10), 2913 (10), 2789 (2), 2760 (12), 2714 (2), 1601 (7), 1469 (3), 1448 (4), 1416 (3), 1399 (3), 1367 (2), 1292 (3), 1248 (3), 1224 (7), 1193 (6), 1149 (5), 1121 (2), 1030 (1), 930 (2), 870 (4), 826 (5), 802 (2), 766 (1), 754 (1), 698 (2), 679 (2), 648 (1), 632 (1), 573 (3), 476 (1), 430 (1), 415 (1), 392 (1), 369 (2), 324 (3), 284 (2), 261 (2), 149 (5). MS (FAB pos., Cs, 20keV, *p*-NBA Matrix): 262 [Mes\*–NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 334 [Mes\*–NAs]<sup>+</sup>.

Für die X-ray-Diffraktometrie geeignete Einkristalle von **52**[AsF<sub>6</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden direkt aus der obigen Reaktionslösung entnommen.

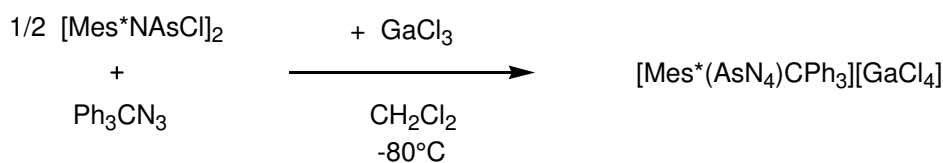
### A3.12 Synthese von 54



Zu einer auf –60 °C gekühlten Lösung von **51**[GaCl<sub>4</sub>] (0.216 mmol, 138 mg) in Toluol (5 ml) wurde unter Rühren eine Lösung von SbPh<sub>3</sub> (0.216 mmol, 76 mg) in Toluol (3 ml) tropfenweise zugegeben. Die erhaltene tiefrote Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Dem System wurde im Vakuum Lösemittel bis zum Zeitpunkt einsetzender Kristallisation entzogen. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 87% in Form gelber Kristalle erhalten werden.

Smp. 164 °C. CHN ber. % (gef.) für C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>AsCl<sub>3</sub>GaN (587.54): C, 49.06 (51.06); H, 5.83 (5.42); N, 2.38 (1.98). <sup>1</sup>H-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): δ = 1.33 (s, 9 H, C6(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.60 (s, 9 H, C4(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.66 (s, 9 H, C2(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.39-7.47 (m, 5 H, Ar), 7.54 (s, 2 H, CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75.48 MHz): δ = 31.58 (C15(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.42 (C4(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.27 (C15), 36.33 (C7(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.07 (C11), 37.98 (C7), 50.38 (C6), 125.27 (C3, C5), 130.05 (*p*-Ph), 130.99 (*m*-Ph), 133.54 (C4), 133.81 (*o*-Ph), 138.87 (C19), 146.77 (C2), 149.77 (C1).

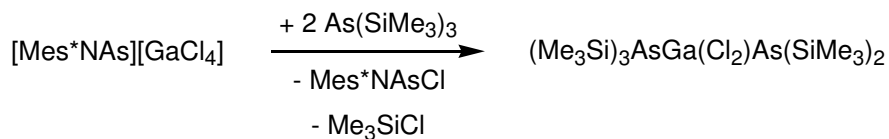
Für die X-ray-Diffraktometrie geeignete Einkristalle von **54** wurden direkt aus der obigen Reaktionslösung entnommen.

A3.13 Synthese von **58**

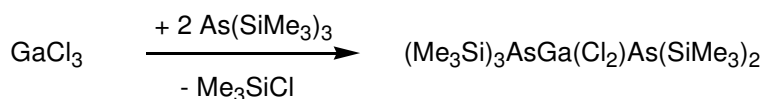
1,3-Dichlor-2,4-bis-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)cyclo-1,3-diarsa-2,4-diazan ( $[\text{Mes}^*\text{NAsCl}]_2$ , 0.135 mmol, 100 mg) und Triphenylmethy lazid (0.270 mmol, 77 mg) wurden in der Trockenbox vereint und anschließend in 4 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Bei  $-80^\circ\text{C}$  wurde unter Rühren eine Lösung von  $\text{GaCl}_3$  (0.270 mmol, 48 mg) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 ml) tropfenweise über einen Zeitraum von 15 min zugegeben. Die erhaltene rote Lösung wurde auf RT erwärmt, wobei sich die Färbung zu orange aufhellte. Trocknung im Vakuum ergibt **58** in Form gelber Kristalle mit einer moderaten Ausbeute von 40% (90 mg). **58** ist nicht langzeitstabil. Selbst bei tiefen Temperaturen wurde innerhalb weniger Stunden unter  $\text{Ph}_3\text{CCl}$ -Eliminierung die nahezu vollständige Umwandlung zum 1-(2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl)tetrazarsol  $\text{GaCl}_3$  Addukt (**45**) beobachtet. Thermisch induzierte Zersetzung innerhalb weniger Sekunden wurde ab  $94^\circ\text{C}$  beobachtet.

Zersetzung:  $94^\circ\text{C}$ . CHN ber. % (gef.) für  $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{AsCl}_4\text{GaN}_4$  (831.23): C, 53.46 (53.51); H, 5.34 (5.32); N, 6.74 (6.88).  $^1\text{H-NMR}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500.13 MHz):  $\delta = 1.19$  (s, 18 H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.36 (s, 9 H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.30 (m, 6 H, *o*-Ph), 7.48 (br, 6 H, *m*-Ph), 7.50 (br, 3 H, *p*-Ph), 7.60 (s, 2 H, CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125.77 MHz):  $\delta = 31.5$  (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.0 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.8 (*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.0 (*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 84.3 (CPh<sub>3</sub>), 125.6 (CH, Mes\*), 129.9 (*m*-Ph), 130.3 (*o*-Ph), 130.4 (*p*-Ph), 132.2 (Ar-C), 142.7 (*y*-Ph), 147.3 (Ar-C), 153.9 (Ar-C). IR (12 Sc,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3271$  (w), 3086 (w), 3059 (w), 3024 (w), 2962 (s), 2916 (m), 2872 (m), 1582 (s), 1481 (s), 1446 (s), 1396 (w), 1357 (s), 1295 (m), 1240 (m), 1185 (m), 1161 (w), 1084 (w), 1030 (m), 978 (m), 933 (w), 882 (m), 842 (w), 806 (w), 759 (s), 738 (s), 697 (s), 668 (m), 628 (m), 608 (m). MS (EI):  $m/z$  (%) = 141 (47)  $[\text{GaCl}_2]^+$ , 165 (52)  $[\text{Ph}_2\text{C} - \text{H}]^+$ , 166 (24)  $[\text{Ph}_2\text{C}]^+$ , 167 (45)  $[\text{Ph}_2\text{CH}]^+$ , 242 (25)  $[\text{Ph}_3\text{C} - \text{H}]^+$ , 243 (32)  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ , 244 (81)  $[\text{Ph}_3\text{CH}]^+$ , 246 (100)  $[\text{Mes}^*]^+$ , 261 (20)  $[\text{Mes}^*\text{NH}_2]^+$ .

Für die X-ray-Diffraktometrie geeignete Einkristalle von **58** konnten durch Umkristallisation aus der Reaktionslösung durch langsame Entfernung des Lösemittels im Unterdruck erhalten werden.

A3.14 Synthese von **59**

**A)** Zu einer auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von **51** $[\text{GaCl}_4]$  (0.216 mmol, 138 mg) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) wurde unter Rühren eine Lösung von  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$  (0.216 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 ml) zugegeben. Nach 15 min Rühren in der Kälte wurde im Unterdruck ohne Rühren langsam etwas Lösemittel entfernt. Nach und nach bildeten sich farblose Kristalle. Diese wurden bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Tieftemperaturapparatur mit Enraf-Nonius FR558-S Kühlung entnommen. Bei höheren Temperaturen zersetzte sich **59**.



**B)** Bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  wurde zu einer Lösung aus  $\text{GaCl}_3$  (0.2 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 ml) unter Rühren eine Lösung von  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$  (0.2 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 ml) zugetropft. Kristalle von **59** wurden analog **A)** erhalten und analysiert.

Aufgrund der äußerst hohen Empfindlichkeit von **59** gegenüber geringfügig höheren Temperaturen und geringsten Spuren von Luft lieferte nur die X-ray-Analytik verwertbare Ergebnisse.

## A4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Kristalle wurden in Fomblin YR-1800-Perfluorether (Alfa Aesar) bei RT selektiert. **59** wurde bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einer Tieftemperaturapparatur mit Enraf-Nonius FR558-S Kühlung selektiert. Alle Proben wurden während der Messungen auf 173(2) K gekühlt (Ausnahmen: **51**[GaCl<sub>4</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\_153K auf 153(2) K, **51**[GaCl<sub>4</sub>] CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\_193K auf 193(2) K und **52**[BF<sub>4</sub>] · Toluol auf 203(2) K. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (*SHELXS-97*)<sup>[132]</sup> und durch *full-matrix least squares* Verfahren verfeinert (*SHELXL-97*).<sup>[133]</sup> Es wurden semi-empirische Absorptionskorrekturen angewendet (*SADABS*).<sup>[134]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome (mit Ausnahme von N–H-Wasserstoffatomen) wurden in idealisierten Lagen berechnet (*Riding Model*). Fehlgeordnet gefundene Atomlagen wurden in zwei Lagen getrennt (bei **52**[BF<sub>4</sub>] · Toluol für alle F-Atome drei Lagen). Die Besetzung von jeder Splitatomlage wurde frei verfeinert (Tabelle A2).

**Tabelle A2:** Besetzungsfaktoren der Splitlagen für anisotrop verfeinerte Atome.

Verbindung	Atomlagen	Besetzung
<b>29</b>	C30 - C32	0.843(8)/0.157(8)
	H1	0.68(3)/0.32(3)
<b>48</b>	C1- C4, O1, O2, Li1, As1 - As7	0.9494(7)/0.0506(7)
<b>48</b> · Toluol	C1 - C13, O1 - O6, Li1 - Li3, As1 - As7	0.539(4)/0.461(4)
<b>49</b>	C1 - C6, N1, N2	0.665(7)/0.335(7)
	C7 - C12, N3, N4	0.635(9)/0.365(9)
<b>51</b> [GaCl <sub>4</sub> ] · Toluol (b)	C19 - C25	0.895(7)/0.105(7)
<b>51</b> [GaCl <sub>4</sub> ] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> _193K	C19, Cl5, Cl6	0.65(2)/0.35(2)
<b>51</b> [Ga <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ]	C12 - C14	0.840(3)/0.160(3)
<b>52</b> [OTf] · Toluol	C38 - C44, C29 - C32	0.60(1)/0.40(1)
<b>52</b> [BF <sub>4</sub> ] · Toluol	C37 - C43	0.775(6)/0.225(6)
	F1 - F4	0.41(1)/0.31(1)/0.28(1)
<b>52</b> [AsF <sub>6</sub> ] · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C38, Cl3, Cl4, As2, F1 - F6	0.583(3)/0.417(3)
<b>53</b>	C36	0.397(6)/0.103(6)*
<b>55</b>	F1 - F3	0.84(4)/0.16(4)
<b>56</b>	C73 - C78, C85 - C90,	0.776(4)/0.224(4)
	F1 - F5, F11 - F15	
<b>58</b>	Ga1, Cl1, Cl3	0.53(2)/0.47(2)

\*Besetzung (C23 - C35) = 0.5.



## A4.1 Kristalldaten, Sammlung der Daten und Verfeinerung

**Tabelle A3:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von **29**, **47**, **48**, und **48** · Toluol.

	<b>29</b>	<b>47</b>	<b>48</b>	<b>48</b> · Toluol
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>59</sub> AsN <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> AsLiO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> As <sub>7</sub> Li <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> As <sub>7</sub> Li <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	594.77	318.36	815.62	907.75
Farbe	rot	farblos	gelb	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	<i>Pnnn</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> [Å]	9.6802(4)	8.8301(9)	13.086(1)	16.032(2)
<i>b</i> [Å]	15.8506(7)	13.150(2)	10.859(1)	11.022(1)
<i>c</i> [Å]	22.783(1)	15.664(2)	20.574(2)	20.368(2)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	90.00	90.00	96.610(6)	109.189(4)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3495.7(3)	1818.9(3)	2904.3(5)	3399.4(7)
<i>Z</i>	4	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.130	1.163	1.865	1.774
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.997	1.988	7.974	6.823
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	38661	13864	32180	20717
Unabhängige Reflexe	7625	2718	6646	4418
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6061	1480	3909	2698
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.0666	0.0873	0.1695	0.0759
<i>F</i> (000)	1288	672	1560	1760
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.0417	0.0437	0.0567	0.0540
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0953	0.0908	0.1454	0.1263
<i>Goof</i>	1.007	0.965	0.903	1.015
Parameter	384	78	302	343
CCDC #	-	-	-	-

**Tabelle A4:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von **49**, **51**[GaCl<sub>4</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\_153K und **51**[GaCl<sub>4</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\_193K.

	<b>49</b>	<b>51</b> [GaCl <sub>4</sub> ] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> _153K	<b>51</b> [GaCl <sub>4</sub> ] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> _193K
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>48</sub> As <sub>7</sub> Li <sub>3</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> AsCl <sub>6</sub> GaN	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> AsCl <sub>6</sub> GaN
M [g mol <sup>-1</sup> ]	893.88	630.79	630.79
Farbe	gelb	orange	orange
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	11.3645(4)	6.1463 (2)	6.1761(3)
<i>b</i> [Å]	16.0324(6)	32.4227 (9)	32.420(1)
<i>c</i> [Å]	19.4639(6)	13.7346 (4)	13.8234(6)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	90.00	95.060 (2)°	95.299(3)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3546.3(2)	2726.3(1)	2756.0(2)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.674	1.537	1.520
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.531	2.809	2.779
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	153(2)	193(2)
Gesammelte Reflexe	24242	42140	24772
Unabhängige Reflexe	9982	8656	5424
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7134	5379	3328
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.0484	0.0799	0.0902
<i>F</i> (000)	1752	1272	1272
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.0415	0.0518	0.0551
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0917	0.0954	0.0958
<i>Goof</i>	0.971	1.009	1.027
Parameter	370	262	284
CCDC #	-	916251	916252

**Tabelle A5:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von **51**[Ga<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] und **51**[GaCl<sub>4</sub>] · Toluol (a und b, zwei Polymorphe).

	<b>51</b> [Ga <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ]	<b>51</b> [GaCl <sub>4</sub> ] · Toluol (a)	<b>51</b> [GaCl <sub>4</sub> ] · Toluol (b)
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> AsCl <sub>7</sub> Ga <sub>2</sub> N	C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> AsCl <sub>4</sub> GaN	C <sub>25</sub> H <sub>37</sub> AsCl <sub>4</sub> GaN
M [g mol <sup>-1</sup> ]	721.93	638.00	638.00
Farbe	orange	orange	orange
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	8.9872(5)	19.637(2)	20.526(4)
<i>b</i> [Å]	11.3342(6)	11.719(1)	12.373(2)
<i>c</i> [Å]	14.8182(8)	25.714(3)	11.668(2)
$\alpha$ [°]	72.443(3)	90.00	90.00
$\beta$ [°]	79.291(3)	90.00	90.00
$\gamma$ [°]	83.451(3)	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1411.3(1)	5917(1)	2963.2(9)
<i>Z</i>	2	8	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.699	1.432	1.430
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.743	2.415	2.411
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	46733	23195	23503
Unabhängige Reflexe	10101	4544	7145
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6505	2699	5674
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.0518	0.1086	0.0773
<i>F</i> (000)	716	2608	1304
<i>R</i> <sub>1</sub> ( $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$ )	0.0371	0.0492	0.0397
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( $F^2$ )	0.0804	0.1029	0.0879
<i>Goof</i>	1.019	0.985	0.960
Parameter	281	309	299
CCDC #	916250	916254	916253

**Tabelle A6:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von **52**[AlCl<sub>4</sub>], **52**[GaCl<sub>4</sub>], **52**[OTf] · Toluol und **52**[BF<sub>4</sub>] · Toluol.

	<b>52</b> [AlCl <sub>4</sub> ]	<b>52</b> [GaCl <sub>4</sub> ]	<b>52</b> [OTf] · Toluol	<b>52</b> [BF <sub>4</sub> ] · Toluol
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> AlAsCl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> AsCl <sub>4</sub> GaN <sub>2</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>68</sub> AsF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>43</sub> H <sub>68</sub> AsBF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	764.56	807.30	836.98	774.72
Farbe	gelb	gelb	gelb	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> [Å]	24.945(1)	24.9686(7)	10.6600(5)	10.0267(3)
<i>b</i> [Å]	10.0767(5)	10.0804(3)	11.4046(5)	24.5792(8)
<i>c</i> [Å]	16.3057(9)	16.3100(4)	37.459(2)	17.6919(5)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	93.000(4)	92.793(2)	90.00	92.337(2)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4093.0(4)	4100.2(2)	4554.0(4)	4356.5(2)
<i>Z</i>	4	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.241	1.308	1.221	1.181
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.139	1.758	0.842	0.827
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)	203(2)
Gesammelte Reflexe	20489	30858	35975	94859
Unabhängige Reflexe	4698	6248	7919	10952
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2814	3942	4341	6255
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.1087	0.0802	0.1255	0.0841
<i>F</i> (000)	1616	1688	1784	1656
<i>R</i> <sub>1</sub> ( $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$ )	0.0532	0.0442	0.0598	0.0603
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( $F^2$ )	0.1162	0.0930	0.1103	0.1278
<i>GooF</i>	1.008	0.998	1.002	1.094
Parameter	212	213	510	573
CCDC #	-	-	-	-

**Tabelle A7:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von **52**[AsF<sub>6</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **53** und **54**.

	<b>52</b> [AsF <sub>6</sub> ] · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>53</b>	<b>54</b>
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>64</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> AsCl <sub>4</sub> Ga	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> AsCl <sub>3</sub> GaN
M [g mol <sup>-1</sup> ]	954.55	666.99	587.51
Farbe	orange	farblos	gelb
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P</i> -1	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> [Å]	10.3463(2)	8.4886(3)	9.7496(3)
<i>b</i> [Å]	24.6479(5)	12.5776(5)	18.9671(5)
<i>c</i> [Å]	18.1301(4)	15.2558(6)	14.7660(4)
$\alpha$ [°]	90.00	100.735(2)	90.00
$\beta$ [°]	92.460(1)	103.158(2)	95.991(1)
$\gamma$ [°]	90.00	99.387(2)	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4619.2(2)	1521.9(1)	2715.6(1)
<i>Z</i>	4	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.373	1.455	1.437
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.730	2.350	2.529
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	60716	43946	68291
Unabhängige Reflexe	10606	8832	7216
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7346	5298	5078
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.0364	0.0830	0.0627
<i>F</i> (000)	1976	676	1200
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.0417	0.0433	0.0386
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.1063	0.0890	0.0898
<i>Goof</i>	1.016	1.013	1.072
Parameter	527	338	280
CCDC #	-	-	-

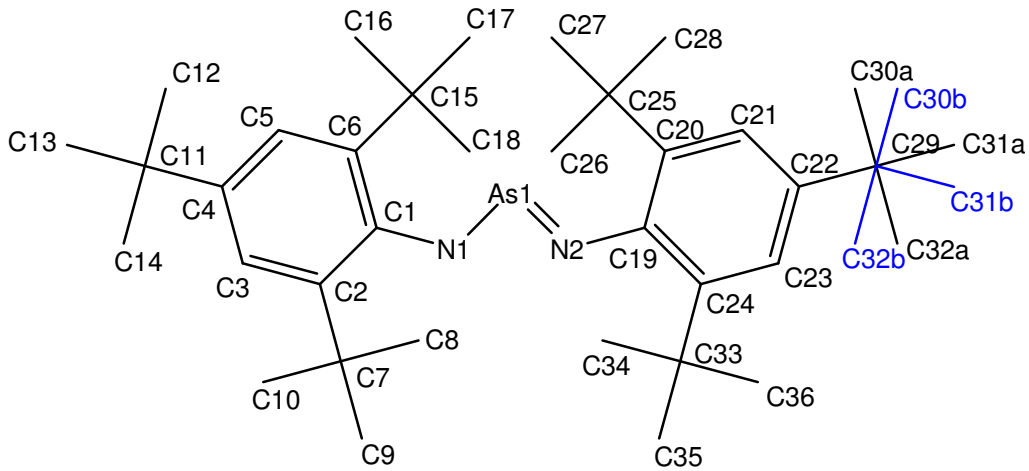
**Tabelle A8:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von **55**, **56** und **58**.

	<b>55</b>	<b>56</b>	<b>58</b>
Summenformel	$C_{57}H_{49}AgCl_4F_3O_3P_3S$	$C_{98.50}H_{65}AgBCl_5F_{20}Sb_4$	$C_{37}H_{44}AsCl_4GaN_4$
M [g mol <sup>-1</sup> ]	1213.60	2411.44	831.20
Farbe	farblos	farblos	gelb
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	12.6609(3)	13.5532(7)	11.4486(4)
<i>b</i> [Å]	13.1445(4)	19.2540(9)	13.5393(5)
<i>c</i> [Å]	19.5088(5)	19.4398(9)	14.3309(6)
$\alpha$ [°]	103.989(2)	103.706(3)	113.730(2)
$\beta$ [°]	95.549(2)	106.156(3)	96.484(2)
$\gamma$ [°]	116.174(1)	92.184(3)	102.297(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2749.2(1)	4704.3(4)	1937.3(1)
<i>Z</i>	2	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.466	1.702	1.425
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.740	1.566	1.865
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	88891	137949	37948
Unabhängige Reflexe	19725	29979	9050
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	13208	21244	5557
$R_{\text{int.}}$	0.0600	0.0460	0.0837
<i>F</i> (000)	1236	2354	852
$R_1$ ( $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ )	0.0443	0.0352	0.0508
$wR_2$ ( $F^2$ )	0.0904	0.0733	0.0989
<i>Goof</i>	1.009	1.031	1.007
Parameter	677	1166	461
CCDC #	-	-	916255

**Tabelle A9:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von **59** und **61**.

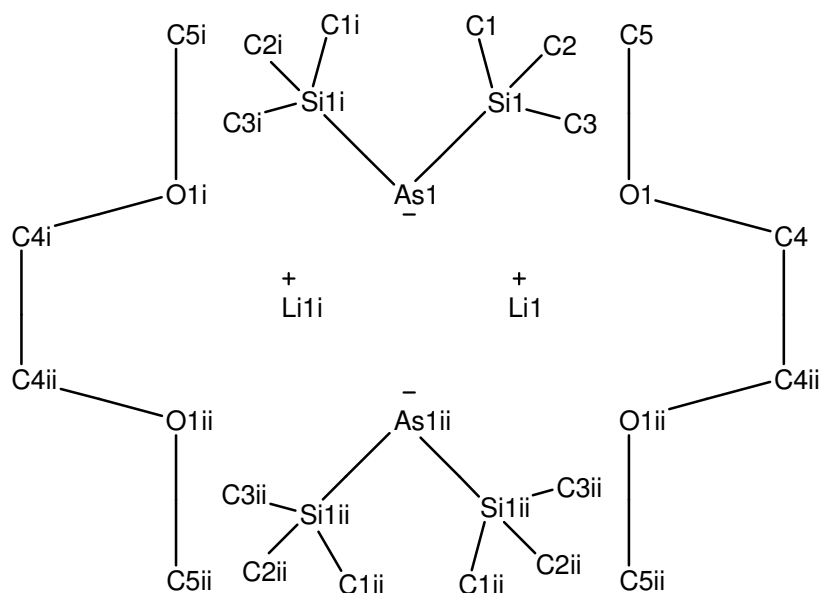
	<b>59</b>	<b>61</b>
Summenformel	$C_{15}H_{45}As_2Cl_2GaSi_5$	$C_{25}H_{48}LiNO_2Si$
M [g mol <sup>-1</sup> ]	656.42	429.67
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<i>a</i> [Å]	9.7319(9)	10.465(1)
<i>b</i> [Å]	15.530(2)	17.943(2)
<i>c</i> [Å]	21.245(2)	15.215(2)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00
$\beta$ [°]	90.200(3)	92.794(5)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3210.7(5)	2853.5(5)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.358	1.000
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.257	0.100
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	28392	33659
Unabhängige Reflexe	5658	6882
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3026	3256
$R_{\text{int.}}$	0.1503	0.1245
<i>F</i> (000)	1344	952
$R_1$ ( $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ )	0.0573	0.0619
$wR_2(F^2)$	0.1153	0.1521
<i>Goof</i>	0.991	1.002
Parameter	345	285
CCDC #	-	-

## A4.2 Strukturparameter

**Schema A1.** Nummerierungsschema von **29**.**Tabelle A11:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **29**.

As1–N2	1.733(2)	C6–C1–N1	118.8(2)
As1–N1	1.753(2)	C24–C19–N2	119.7(2)
N1–C1	1.440(3)	C20–C19–N2	120.5(2)
N2–C19	1.431(3)	N2–As1–N1–C1	177.8(2)
N2–As1–N1	99.0(1)	N1–As1–N2–C19	176.1(2)
C1–N1–As1	124.9(2)	As1–N1–C1–C2	84.9(3)
C19–N2–As1	122.6(2)	As1–N1–C1–C6	–96.2(3)
C2–C1–N1	120.3(2)	N1–C1–C2–C3	–173.9(2)



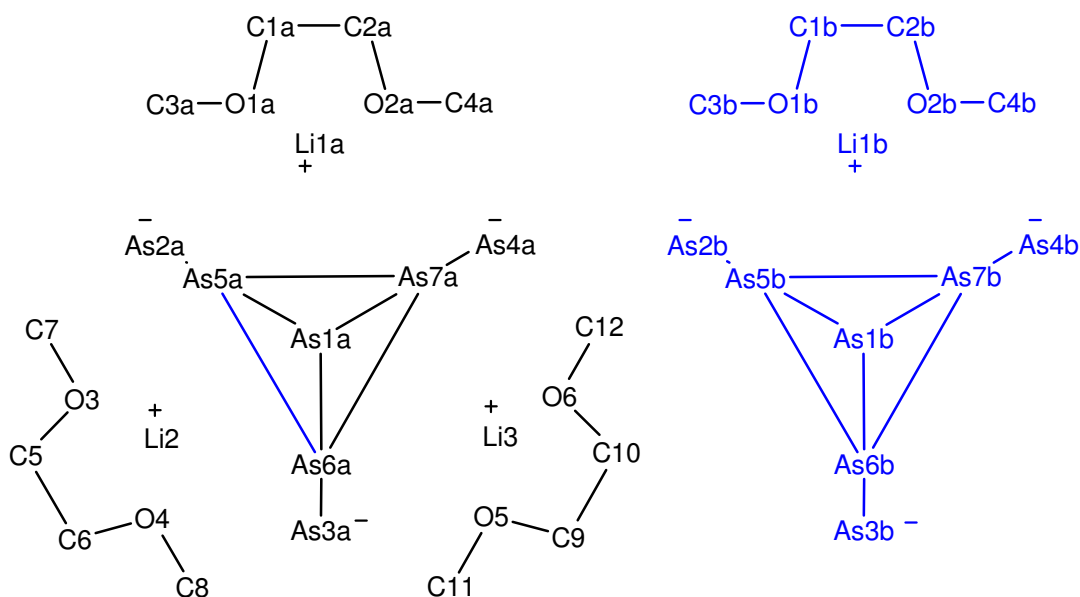


**Schema A2.** Nummerierungsschema von **47**.

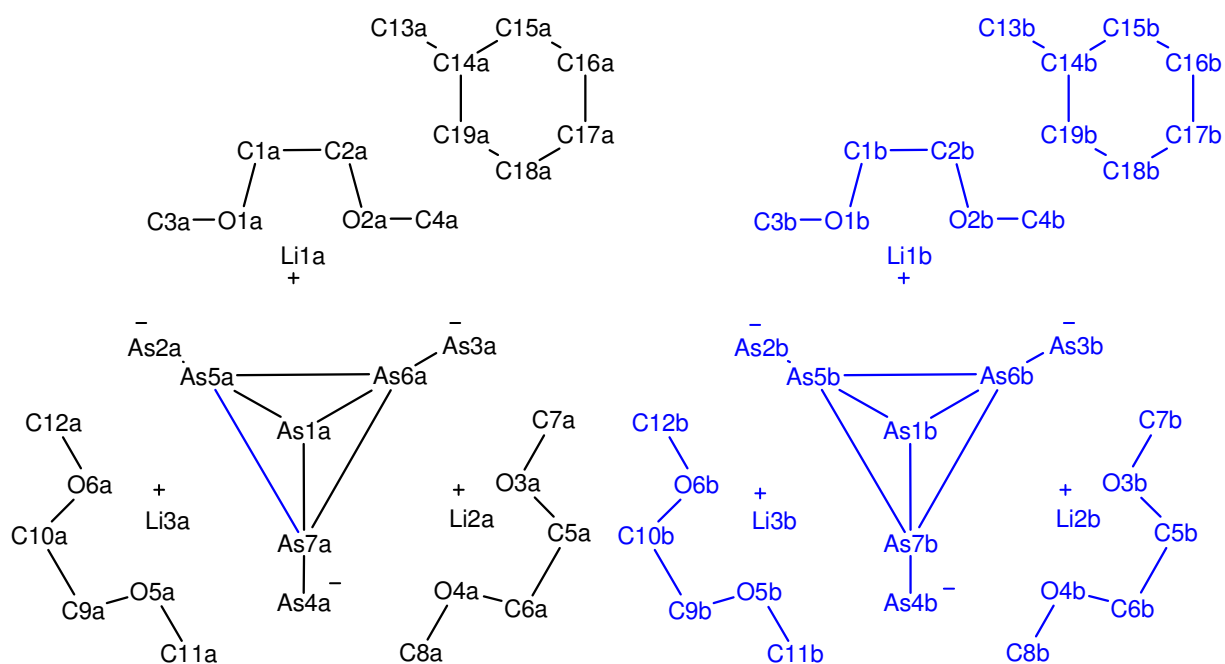
**Tabelle A12:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **47**.

As1–Si1	2.2909(8)	C2–Si1–As1	114.9(1)
As1–Li1	2.599(4)	C3–Si1–As1	107.7(1)
Li1–O1	2.002(5)	C4–O1–C5	113.0(3)
Li1–C4	2.770(7)	C4–O1–Li1	107.0(2)
Li1–Li1 <sup>i</sup>	3.27(1)	C5–O1–Li1	123.0(2)
Si1–C1	1.870(3)	O1–C4–Li1	43.7(1)
Si1–C2	1.873(3)	Si1–As1–Li1–O1	–91.9(1)
Si1–C3	1.877(3)	Li1 <sup>i</sup> –As1–Li1–As1 <sup>ii</sup>	0.0
O1–C4	1.418(4)	Li1 <sup>i</sup> –As1–Li1–C4	166.63(8)
O1–C5	1.430(3)	Li1–As1–Si1–C1	78.8(2)
Si1 <sup>i</sup> –As1–Si1	104.65(5)	Li1–As1–Si1–C2	–157.9(2)
Si1 <sup>i</sup> –As1–Li1	134.41(3)	Li1–As1–Si1–C3	–38.3(1)
Si1–As1–Li1	104.52(7)	As1–Li1–O1–C4	109.3(2)
Li1–As1–Li1 <sup>i</sup>	77.9(2)	As1–Li1–O1–C5	–24.0(3)
O1–Li1–C4	29.3(1)	C4–Li1–O1–C5	–133.3(4)
As1–Li1–C4	118.2(1)	C5–O1–C4–Li1	138.4(3)
C1–Si1–As1	113.1(1)	As1–Li1–C4–O1	–84.4(2)

Symmetrie-Codierung: (i)  $-x+1/2, y, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+1/2, -y+3/2, z$ .

**Schema A3.** Nummerierungsschema von **48**.**Tabelle A13:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **48**.

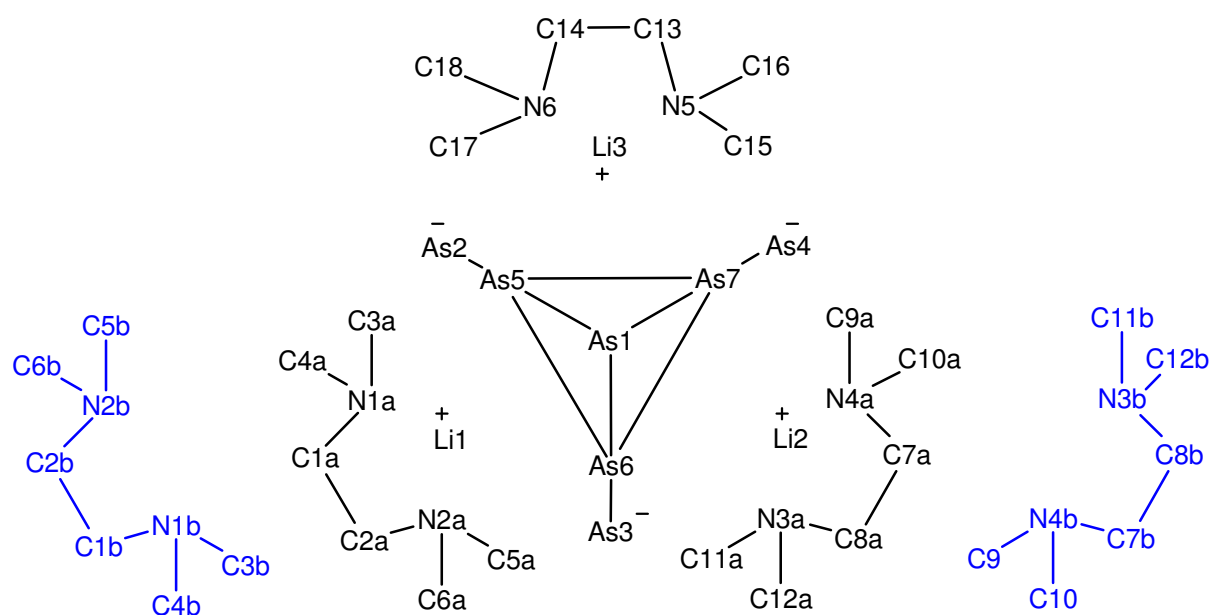
As1A–As3A	2.412(1)	As6A–As7A	2.482(1)
As1A–As4A	2.419(1)	As7A–Li1A	3.06(1)
As1A–As2A	2.421(1)	As7A–Li3	3.10(1)
As1A–Li2	3.19(1)	Li1A–O2A	1.96(1)
As2A–As5A	2.380(1)	Li1A–O1A	2(2)
As2A–Li2	2.61(1)	As3A–As1A–As4A	101.88(4)
As2A–Li1A	2.67(1)	As4A–As1A–As2A	100.59(4)
As3A–As6A	2.374(1)	As3A–As1A–Li2	54.2(2)
As3A–Li3	2.63(1)	As4A–As1A–Li2	128.9(3)
As3A–Li2	2.64(1)	As2A–Li1A–As5A	48.2(2)
As4A–As7A	2.371(1)	As7A–Li1A–As5A	48.1(2)
As4A–Li3	2.65(1)	O3–Li2–O4	83.2(5)
As4A–Li1A	2.66(1)	O3–Li2–As2A	117.6(6)
As5A–As6A	2.480(1)	O4–Li2–As2A	132.6(6)
As5A–As7A	2.504(1)	O3–Li2–As3A	115.0(6)
As5A–Li1A	3.09(1)	O4–Li2–As3A	119.8(6)
As5A–Li2	3.20(1)	As2A–Li2–As3A	90.9(4)



**Schema A4.** Nummerierungsschema von **48** · Toluol.

**Tabelle A14:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **48** · Toluol.

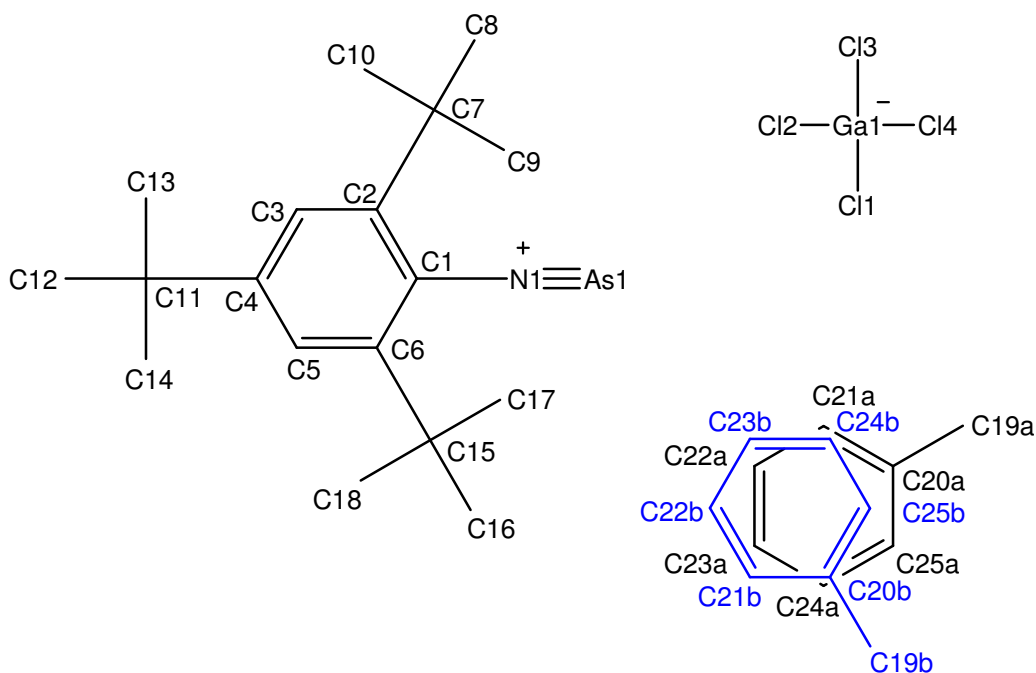
As1A–As2A	2.411(5)	Li2A–O4A–C6A–C5A	35(2)
As1A–As4A	2.414(5)	O3A–C5A–C6A–O4A	–53(2)
As1A–As3A	2.422(4)	Li2A–C5A–C6A–O4A	–24(1)
As1A–Li3A	3.16(3)	As7A–As4A–Li3A–O5A	58(2)
As2A–As5A	2.365(5)	As1A–As4A–Li3A–O5A	160(2)
As2A–Li1A	2.58(3)	Li2A–As4A–Li3A–O5A	107(2)
As2A–Li3A	2.70(3)	As7A–As4A–Li3A–O6A	161(1)
As3A–As6A	2.385(4)	As1A–As4A–Li3A–O6A	–98(1)
As3A–Li2A	2.71(3)	Li2A–As4A–Li3A–O6A	–150(2)
As3A–Li1A	2.72(2)	As7A–As4A–Li3A–As2A	–77.8(6)
As4A–As7A	2.370(5)	As1A–As4A–Li3A–As2A	23.3(6)
As5A–As7A	2.490(5)	As1A–As4A–Li3A–C10A	–115(2)
As5A–As6A	2.490(5)	Li2A–As4A–Li3A–C10A	–168(2)
Li1A–O2A	1.93(3)	Li2A–As4A–Li3A–As7A	48(2)
Li1A–O1A	2.01(3)	As7A–As4A–Li3A–As1A	–101.2(3)



**Schema A5.** Nummerierungsschema von **49**.

**Tabelle A15:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **49**.

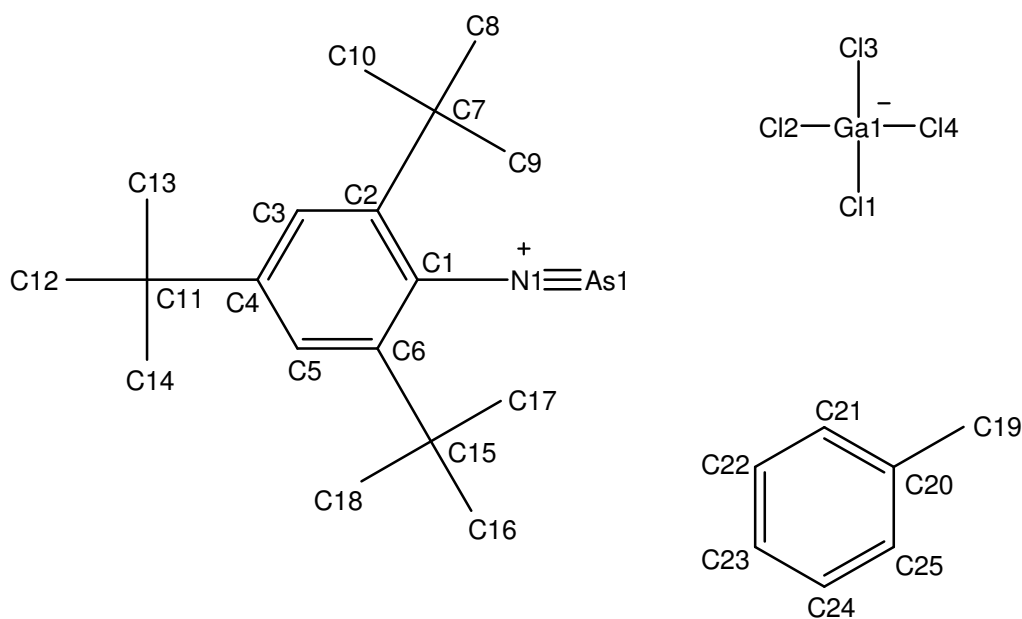
Li1–N2A	2.05(1)	N2A–Li1–As3	127.4(4)
Li1–N1A	2.15(1)	N1A–Li1–As3	112.8(4)
Li1–As3	2.586(8)	N2A–Li1–As2	125.8(4)
Li1–As2	2.610(8)	N1A–Li1–As2	110.3(4)
Li1–As1	3.106(8)	As3–Li1–As2	92.6(2)
As1–As4	2.4188(7)	N2A–Li1–C2A	31.0(3)
As1–As2	2.4252(6)	N1A–Li1–C2A	58.7(3)
As1–As3	2.4257(7)	As3–As1–As2–Li1	28.5(2)
As2–As5	2.3626(9)	Li2–As1–As2–Li1	80.2(3)
As3–As6	2.3719(8)	Li3–As1–As2–Li1	161.5(3)
As4–As7	2.3731(9)	As4–As1–As2–Li3	–28.9(2)
As5–As7	2.4724(8)	Li1–As1–As2–Li3	–161.5(3)
As5–As6	2.4795(8)	N1A–Li1–As2–Li3	125.8(5)
As6–As7	2.4885(9)	As3–Li1–As2–Li3	10.3(6)
N2A–Li1–N1A	88.2(4)	N3A–Li2–As3–As6	–169.1(7)



**Schema A6.** Nummerierungsschema von **51**[GaCl<sub>4</sub>] · Toluol (a).

**Tabelle A16:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **51**[GaCl<sub>4</sub>] · Toluol (a)..

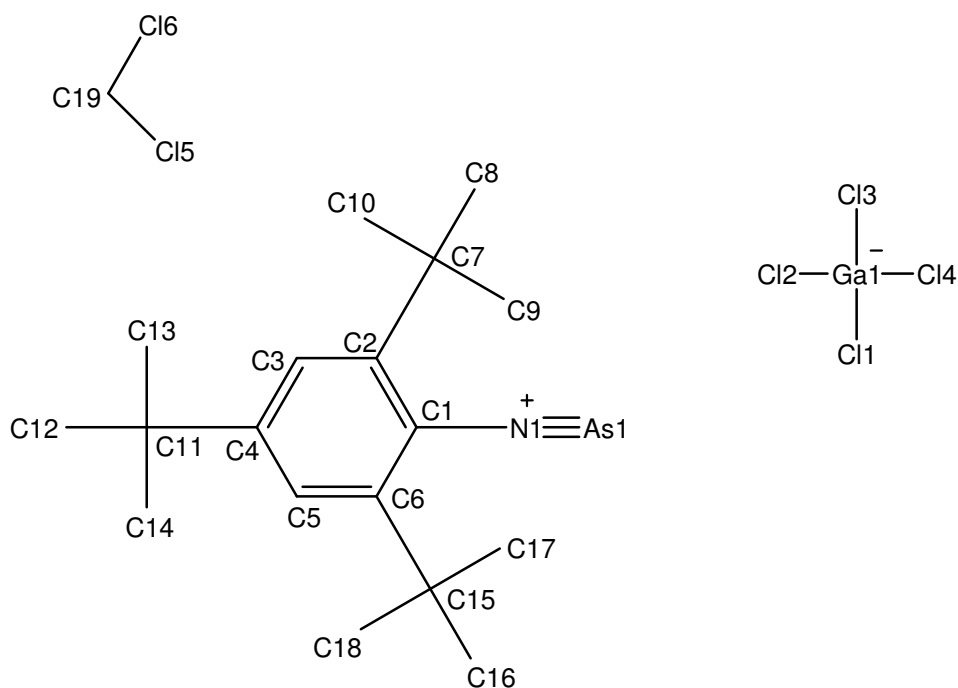
As1–N1	1.591(4)	C6–C5–C4	123.9(5)
N1–C1	1.391(6)	C5–C6–C1	117.0(5)
C1–C2	1.422(6)	Cl3–Ga1–Cl4	110.39(7)
C1–C6	1.426(6)	Cl3–Ga1–Cl1	110.06(7)
C2–C3	1.375(7)	Cl4–Ga1–Cl1	110.47(6)
C3–C4	1.381(6)	Cl3–Ga1–Cl2	111.28(7)
C4–C5	1.387(7)	Cl4–Ga1–Cl2	107.73(7)
C5–C6	1.377(7)	Cl1–Ga1–Cl2	106.84(7)
Ga1–Cl3	2.144(2)	As1–N1–C1–C2	–130(6)
Ga1–Cl4	2.166(2)	As1–N1–C1–C6	47(7)
Ga1–Cl1	2.169(2)	N1–C1–C2–C3	170.5(5)
Ga1–Cl2	2.176(2)	C6–C1–C2–C3	–6.9(7)
C1–N1–As1	176.4(4)	N1–C1–C2–C7	–10.8(8)
N1–C1–C2	120.3(4)	C1–C2–C3–C4	0.4(8)
N1–C1–C6	119.4(4)	C2–C3–C4–C5	6.2(8)
C2–C1–C6	120.3(5)	C3–C4–C5–C6	–6.8(8)



**Schema A7.** Nummerierungsschema von **51**[GaCl<sub>4</sub>] · Toluol (b).

**Tabelle A17:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **51**[GaCl<sub>4</sub>] · Toluol (b).

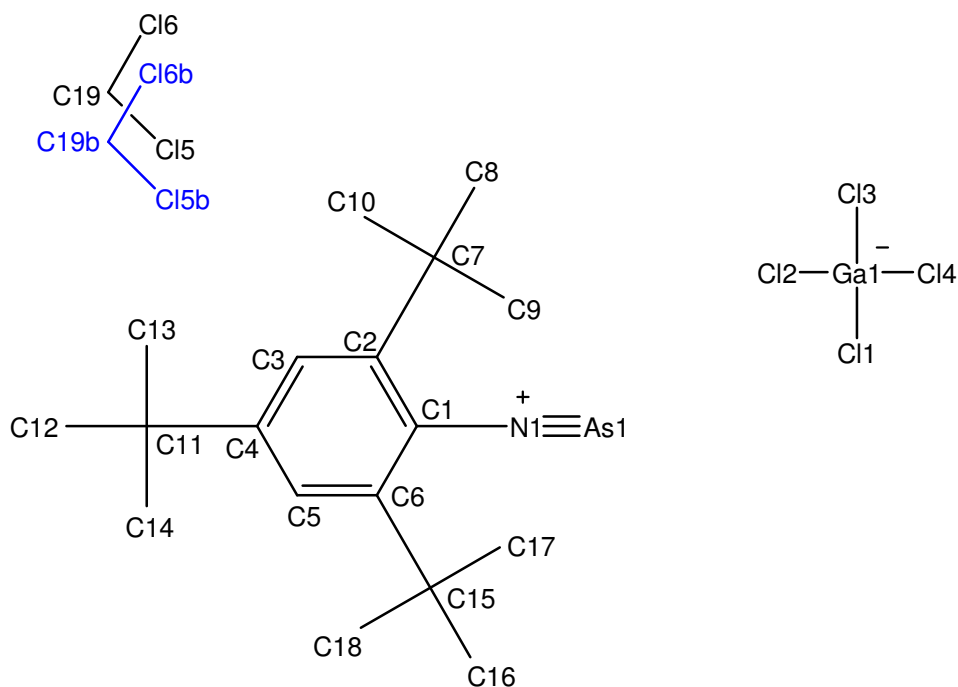
As1–N1	1.613(3)	C4–C5–C6	123.3(3)
N1–C1	1.389(4)	C5–C6–C1	116.8(3)
C1–C2	1.419(5)	Cl2–Ga1–Cl4	110.45(6)
C1–C6	1.428(5)	Cl2–Ga1–Cl1	111.05(5)
C2–C3	1.383(5)	Cl4–Ga1–Cl1	110.17(5)
C2–C7	1.546(5)	Cl2–Ga1–Cl3	109.89(6)
C3–C4	1.398(5)	Cl4–Ga1–Cl3	108.66(5)
C4–C5	1.380(5)	Cl1–Ga1–Cl3	106.51(5)
C5–C6	1.395(5)	As1–N1–C1–C2	–136(3)
Ga1–Cl2	2.148(1)	As1–N1–C1–C6	42(4)
Ga1–Cl4	2.171(1)	N1–C1–C2–C3	172.0(3)
Ga1–Cl1	2.178(1)	C6–C1–C2–C3	–6.2(5)
Ga1–Cl3	2.180(1)	N1–C1–C2–C7	–10.3(5)
C1–N1–As1	175.4(3)	C1–C2–C3–C4	2.3(5)
N1–C1–C2	120.1(3)	C2–C3–C4–C5	2.4(5)
N1–C1–C6	118.3(3)	C3–C4–C5–C6	–3.3(5)



**Schema A8.** Nummerierungsschema von **51**[GaCl<sub>4</sub>] $\cdot$ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\_153K.

**Tabelle A18:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **51**[GaCl<sub>4</sub>] $\cdot$ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\_153K.

As1–N1	1.611(3)	C3–C2–C1	116.4(3)
N1–C1	1.390(4)	C3–C4–C5	117.5(3)
C1–C6	1.419(4)	C6–C5–C4	123.4(3)
C1–C2	1.423(4)	C5–C6–C1	116.6(3)
C2–C3	1.392(4)	As1–N1–C1–C6	–70(3)
C3–C4	1.384(5)	As1–N1–C1–C2	108(3)
C4–C5	1.396(5)	N1–C1–C2–C3	–174.5(3)
C5–C6	1.389(4)	C6–C1–C2–C3	4.0(5)
C1–N1–As1	175.9(2)	N1–C1–C2–C7	6.1(5)
N1–C1–C6	118.8(3)	N1–C1–C6–C5	173.7(3)
N1–C1–C2	118.9(3)	N1–C1–C6–C15	–7.4(5)

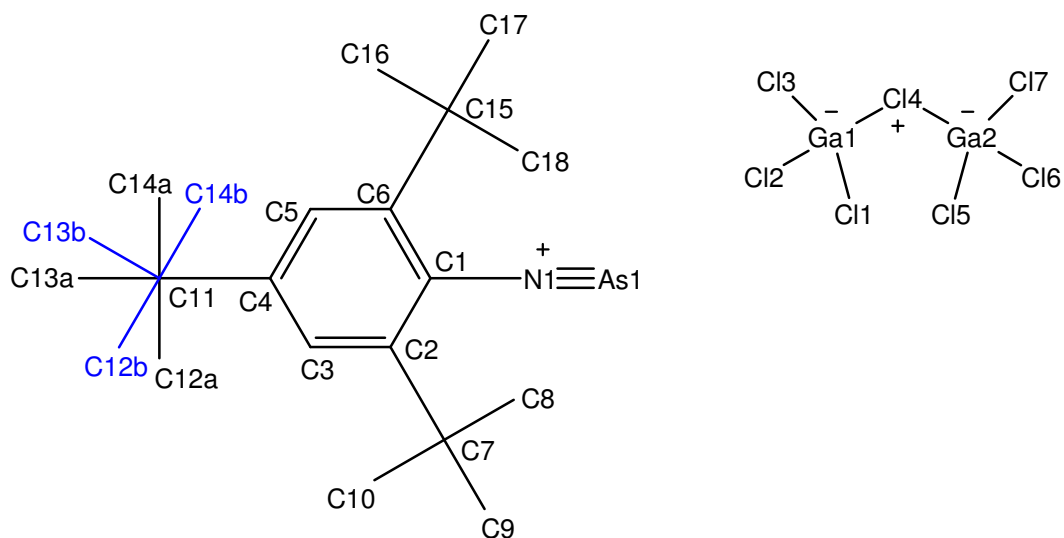


**Schema A9.** Nummerierungsschema von **51**[GaCl<sub>4</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\_193K.

**Tabelle A19:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **51**[GaCl<sub>4</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\_193K.

As1–N1	1.610(4)	C1–N1–As1	175.6(3)
N1–C1	1.386(6)	N1–C1–C6	119.1(4)
C1–C6	1.429(6)	N1–C1–C2	119.3(4)
C1–C2	1.419(6)	C6–C5–C4	123.4(5)
C2–C3	1.389(7)	C5–C6–C1	116.8(4)
C3–C4	1.388(6)	Cl6A–C19A–Cl5A	112(1)
C4–C5	1.395(7)	As1–N1–C1–C6	–70(5)
C5–C6	1.376(6)	As1–N1–C1–C2	109(5)
Ga1–Cl3	2.189(1)	N1–C1–C2–C3	–174.2(4)
Ga1–Cl4	2.175(1)	C6–C1–C2–C3	4.7(7)
Ga1–Cl1	2.194(1)	N1–C1–C2–C7	6.5(7)
Ga1–Cl2	2.146(2)	C1–C2–C3–C4	–0.2(8)
C19A–Cl5A	1.75(2)	N1–C1–C6–C5	174.2(4)
C19A–Cl6A	1.71(1)	N1–C1–C6–C15	–7.4(7)

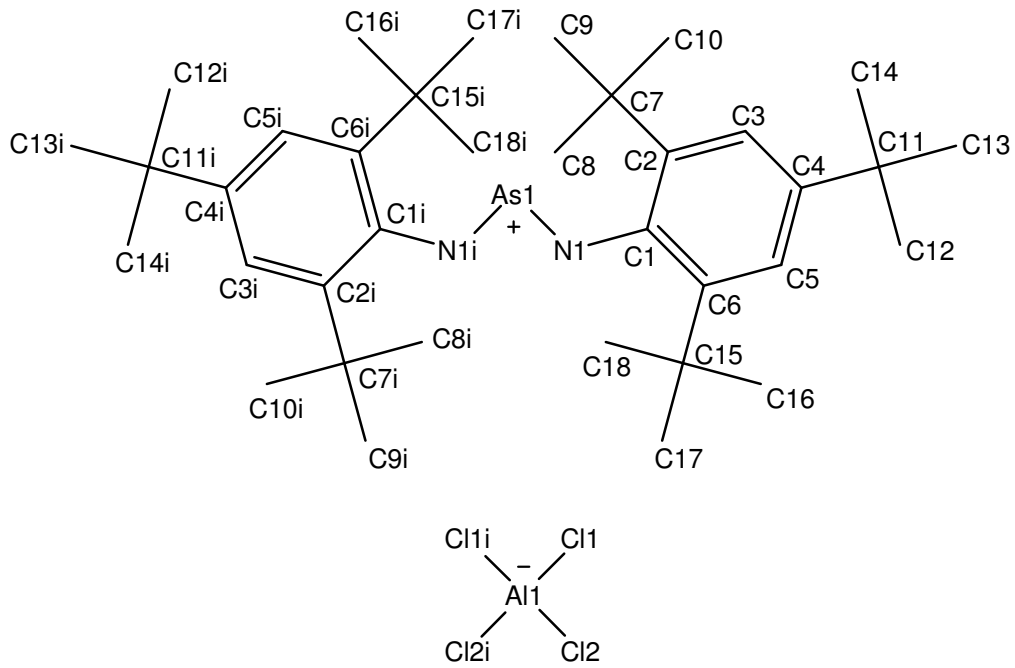




**Schema A10.** Nummerierungsschema von **51**[Ga<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>].

**Tabelle A20:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **51**[Ga<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>].

As1–N1	1.612(2)	N1–C1–C6	119.0(2)
N1–C1	1.372(3)	Ga2–Cl4–Ga1	113.07(3)
C1–C2	1.425(3)	As1–N1–C1–C2	–18(4)
C1–C6	1.435(3)	As1–N1–C1–C6	160(4)
C2–C3	1.381(3)	N1–C1–C2–C3	175(2)
C3–C4	1.393(3)	C6–C1–C2–C3	–3.7(3)
C4–C5	1.392(3)	N1–C1–C2–C7	–4.2(3)
C5–C6	1.386(3)	C1–C2–C3–C4	0.3(3)
Ga1–Cl4	2.3117(6)	C2–C3–C4–C5	2.5(3)
Ga2–Cl4	2.2976(6)	C3–C4–C5–C6	–2.1(3)
C1–N1–As1	177.8(2)	N1–C1–C6–C5	–174.6(2)
N1–C1–C2	118.8(2)	N1–C1–C6–C15	5.0(3)

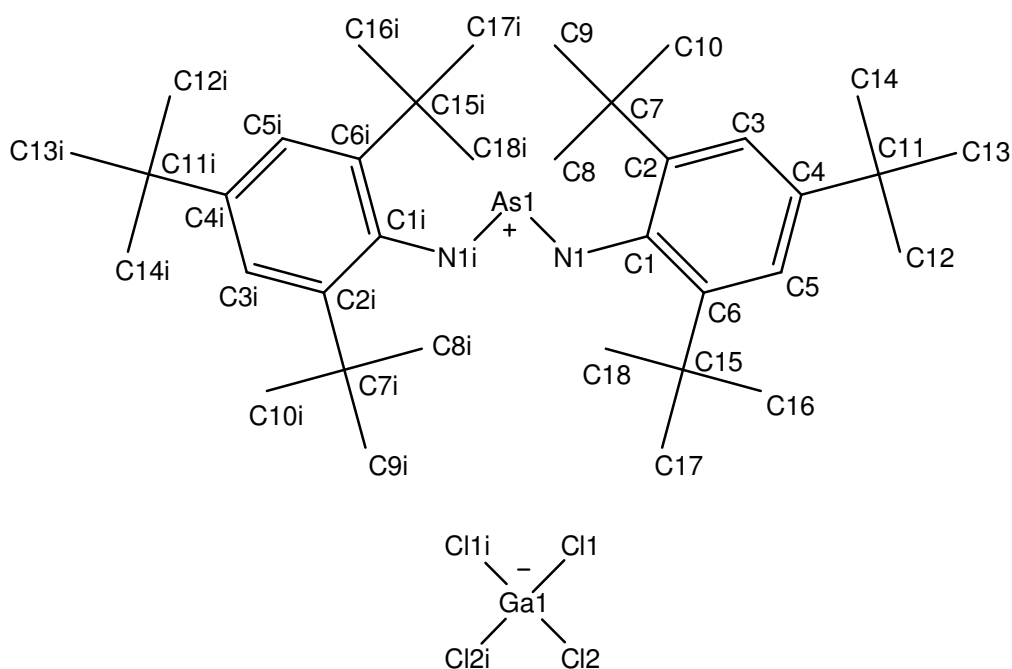


**Schema A11.** Nummerierungsschema von  $52[AlCl_4]$ .

**Tabelle A21:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von  $52[AlCl_4]$ .

As1–N1	1.757(3)	N1 <sup>i</sup> –As1–N1–C1	165.5(3)
As1–N1 <sup>i</sup>	1.757(3)	As1–N1–C1–C2	–93.7(4)
N1–C1	1.453(4)	As1–N1–C1–C6	90.1(4)
N1–As1–N1 <sup>i</sup>	99.5(2)	N1–C1–C2–C3	–177.4(3)
C1–N1–As1	125.1(2)	N1–C1–C2–C7	5.3(5)
C2–C1–N1	117.9(3)	N1–C1–C6–C5	177.5(3)
C6–C1–N1	120.2(3)	N1–C1–C6–C15	–4.8(5)

Symmetrie-Codierung: (i)  $-x, y, -z+3/2$ .

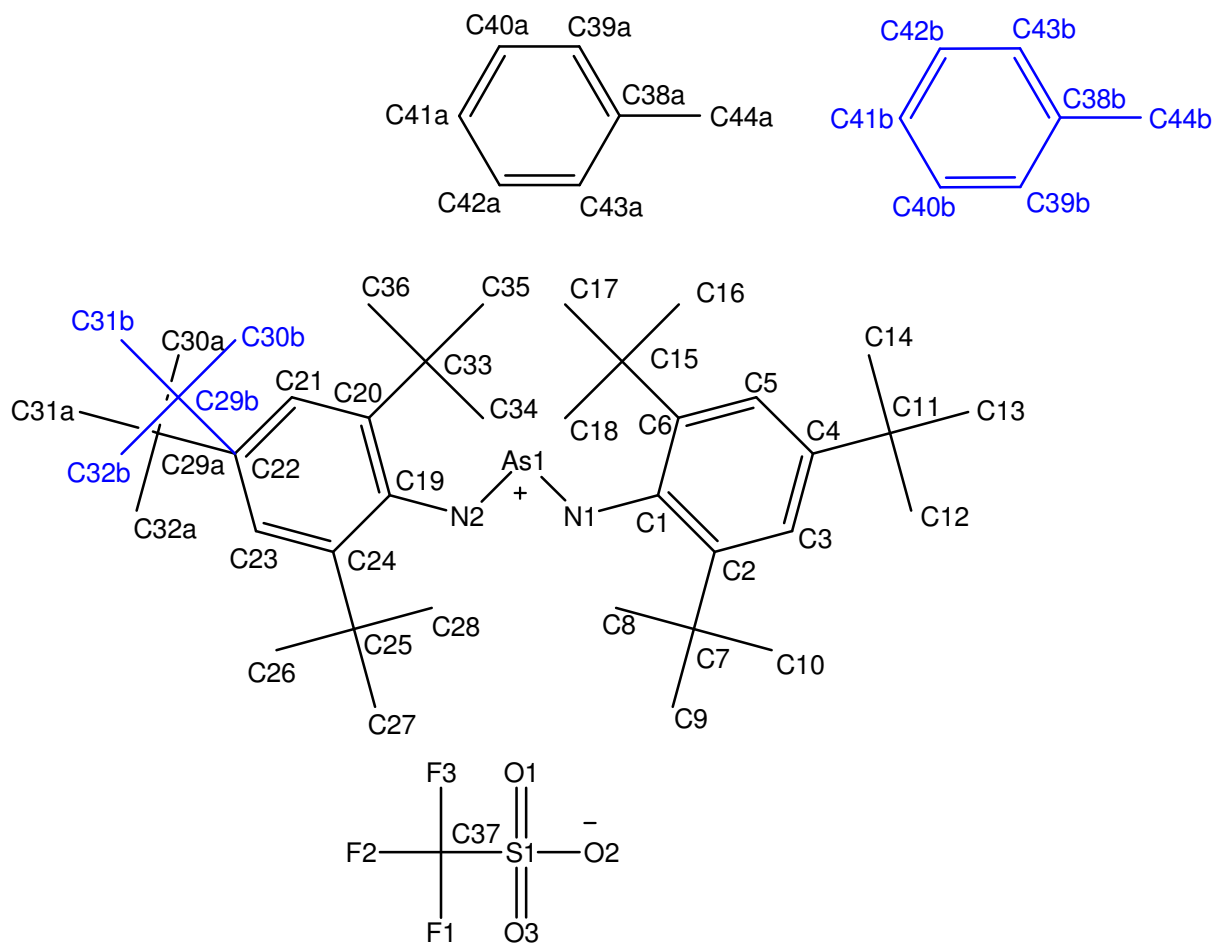


**Schema A12.** Nummerierungsschema von **52**[GaCl<sub>4</sub>].

**Tabelle A22:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **52**[GaCl<sub>4</sub>].

As1–N1 <sup>i</sup>	1.750(2)	N1 <sup>i</sup> –As1–N1–C1	–165.0(2)
As1–N1	1.750(2)	As1–N1–C1–C2	–89.2(3)
N1–C1	1.461(3)	As1–N1–C1–C6	92.8(2)
N1 <sup>i</sup> –As1–N1	99.6(1)	N1–C1–C2–C3	–177.9(2)
C1–N1–As1	125.7(2)	N1–C1–C2–C7	2.9(4)
C2–C1–N1	120.2(2)	N1–C1–C6–C5	177.8(2)
C6–C1–N1	117.7(2)	N1–C1–C6–C15	–3.7(4)

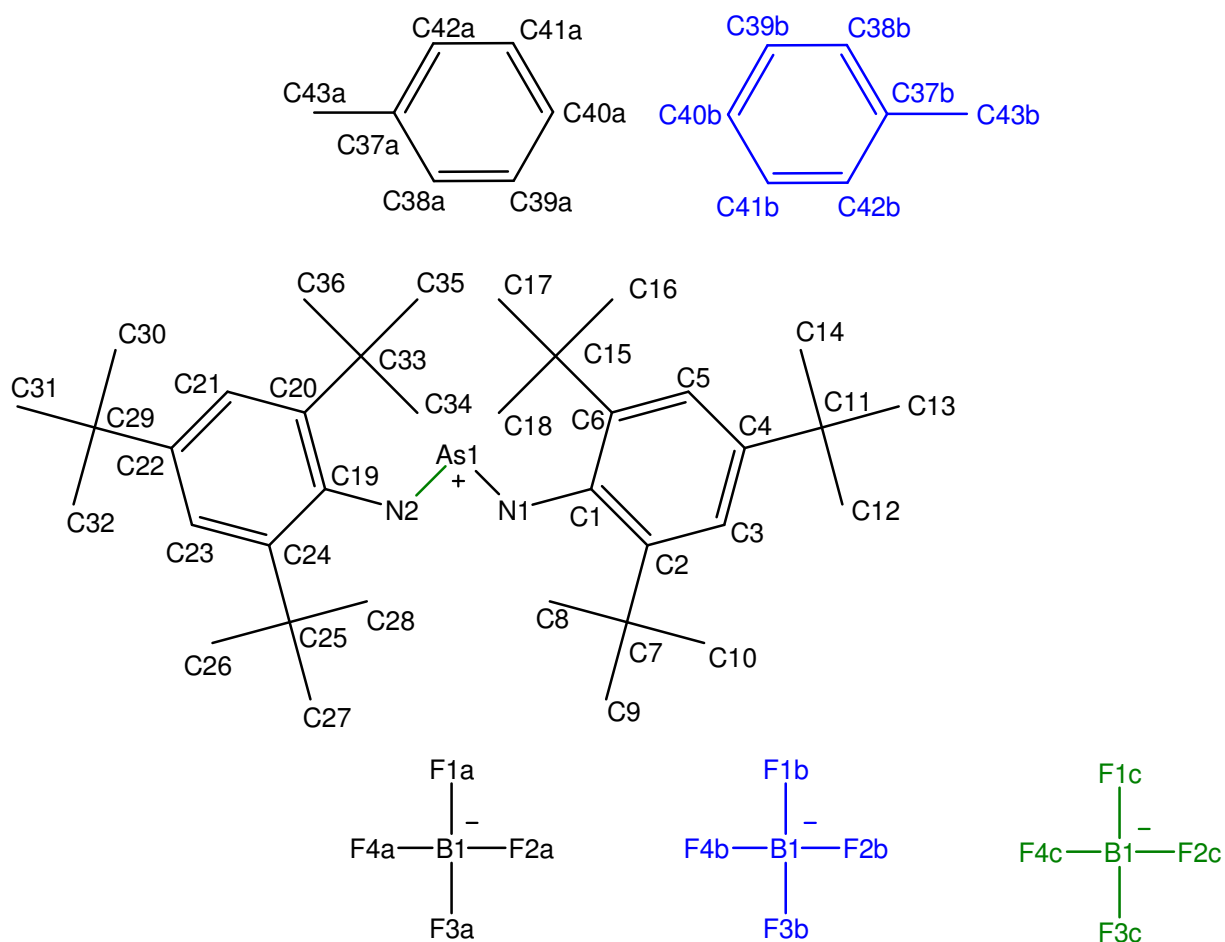
Symmetrie-Codierung: (i)  $-x+2, y, -z+3/2$ .



**Schema A13.** Nummerierungsschema von **52**[OTf] · Toluol.

**Tabelle A23:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **52**[OTf] · Toluol.

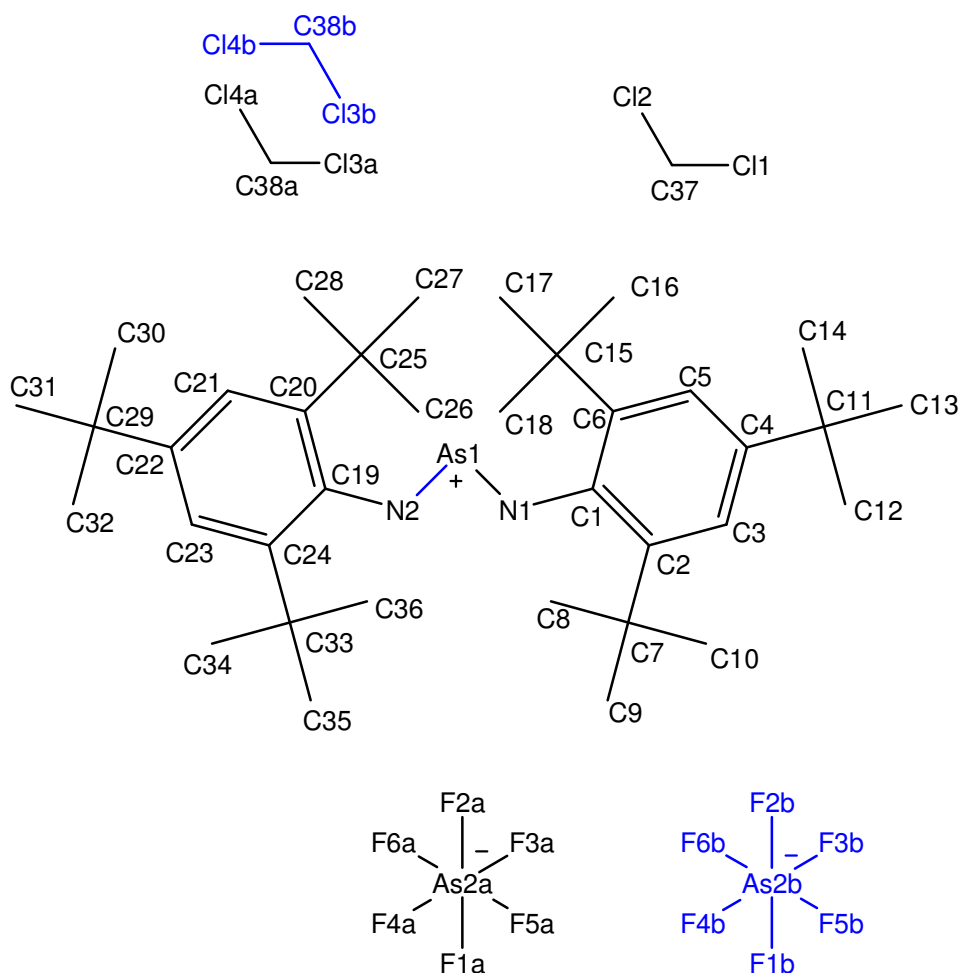
N1–C1	1.445(7)	C19–N2–As1–N1	–173.1(4)
N1–As1	1.758(5)	As1–N1–C1–C2	–92.2(6)
N2–C19	1.443(6)	As1–N1–C1–C6	82.6(6)
N2–As1	1.761(4)	N1–C1–C2–C3	163.2(5)
C1–N1–As1	120.1(4)	N1–C1–C2–C7	–14.2(8)
C19–N2–As1	119.0(3)	N1–C1–C6–C15	18.0(9)
N1–As1–N2	100.6(2)	As1–N2–C19–C24	80.9(6)
C2–C1–N1	120.1(5)	As1–N2–C19–C20	–95.1(5)
C20–C19–N2	119.9(5)	N2–C19–C20–C21	166.0(5)
C1–N1–As1–N2	–172.1(4)	N2–C19–C24–C23	–164.8(5)



**Schema A14.** Nummerierungsschema von  $52[\text{BF}_4] \cdot \text{Toluol}$ .

**Tabelle A24:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von  $52[\text{BF}_4] \cdot \text{Toluol}$ .

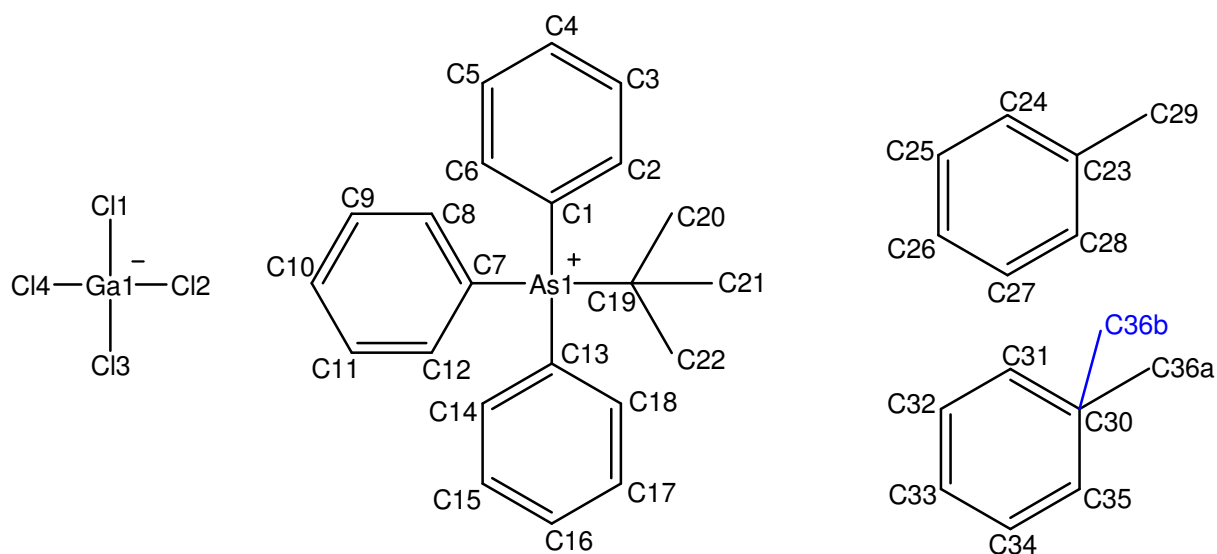
As1–N1	1.749(3)	N1–As1–N2–C19	–178.3(2)
As1–N2	1.750(3)	As1–N1–C1–C2	91.5(3)
N1–C1	1.454(4)	As1–N1–C1–C6	–88.8(3)
N2–C19	1.452(4)	N1–C1–C2–C7	5.3(5)
N1–As1–N2	99.1(1)	N1–C1–C6–C5	174.7(3)
C1–N1–As1	123.7(2)	N1–C1–C6–C15	–6.7(5)
C19–N2–As1	124.1(2)	As1–N2–C19–C20	93.1(3)
C2–C1–N1	119.2(3)	As1–N2–C19–C24	–88.7(3)
C6–C1–N1	119.2(3)	N2–C19–C20–C21	–175.9(3)
N2–As1–N1–C1	–179.0(2)	N2–C19–C20–C33	1.9(5)



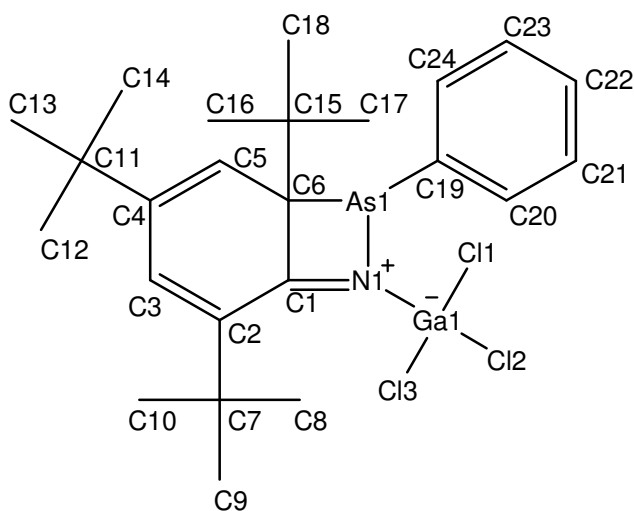
**Schema A15.** Nummerierungsschema von  $52[\text{AsF}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Tabelle A25:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von  $52[\text{AsF}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

As1–N1	1.747(2)	As1–N1–C1–C2	–95.3(3)
As1–N2	1.749(2)	As1–N1–C1–C6	87.9(3)
N1–C1	1.455(3)	N1–C1–C2–C3	–179.3(2)
N2–C19	1.457(3)	N1–C1–C2–C7	–2.5(4)
N1–As1–N2	100(1)	N1–C1–C6–C15	0.5(4)
C1–N1–As1	124.6(2)	As1–N2–C19–C20	–96.6(3)
C19–N2–As1	123.2(2)	As1–N2–C19–C24	85.1(3)
N2–As1–N1–C1	–178.4(2)	N2–C19–C20–C21	175.9(2)
N1–As1–N2–C19	–179.2(2)	N2–C19–C24–C33	5.3(4)

**Schema A16.** Nummerierungsschema von **53**.**Tabelle A26:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **53**.

C1–As1	1.911(3)	C7–As1–C13	105.4(1)
C7–As1	1.907(3)	C1–As1–C13	110.6(1)
C13–As1	1.920(3)	C7–As1–C19	114.4(1)
C19–As1	1.985(3)	C1–As1–C19	108.1(1)
C6–C1–As1	118.3(2)	C13–As1–C19	111.8(1)
C2–C1–As1	121.1(2)	As1–C1–C2–C3	174.6(2)
C12–C7–As1	118.0(2)	As1–C1–C6–C5	–174.3(2)
C8–C7–As1	122.1(2)	As1–C7–C8–C9	–176.3(2)
C14–C13–As1	121.5(2)	As1–C7–C12–C11	175.4(2)
C18–C13–As1	118.1(2)	As1–C13–C14–C15	177.5(3)
C21–C19–As1	109.6(2)	As1–C13–C18–C17	–177.6(3)
C20–C19–As1	107.8(2)	C12–C7–As1–C1	–83.6(2)
C22–C19–As1	106.9(2)	C12–C7–As1–C19	157.1(2)
C7–As1–C1	106.5(1)	C8–C7–As1–C19	–27.7(3)

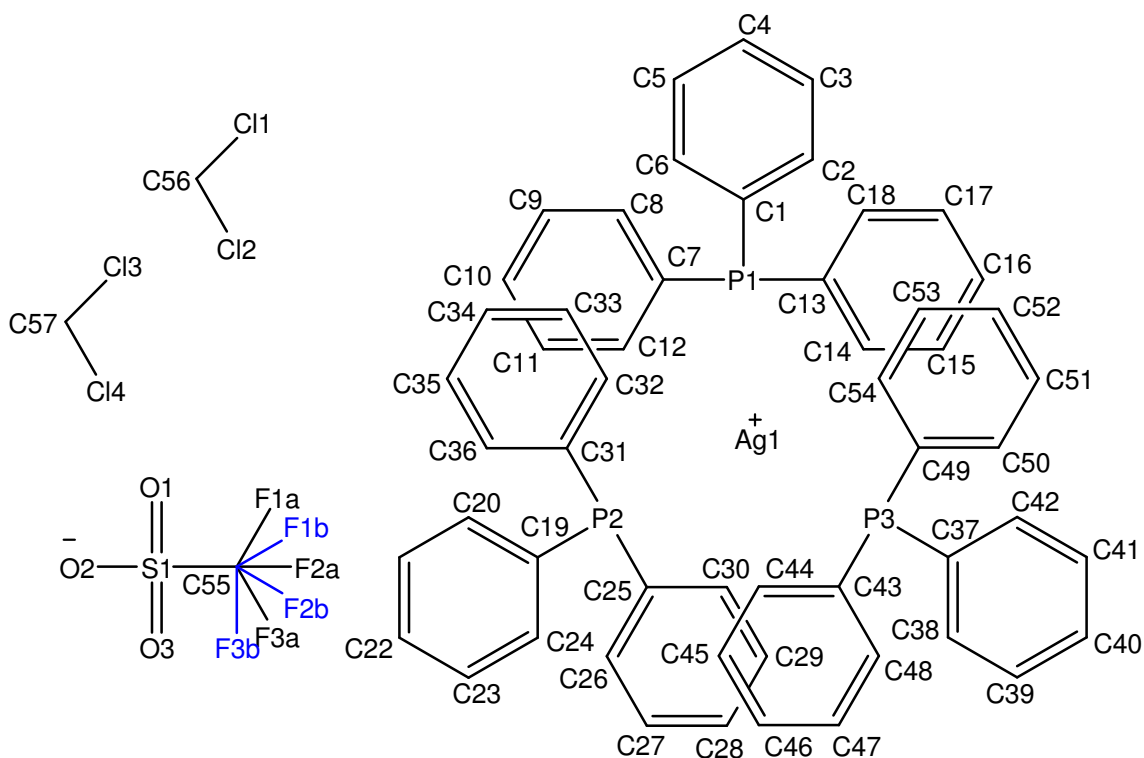


**Schema A17.** Nummerierungsschema von **54**.

**Tabelle A27:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **54**.

As1–C19	1.937(3)	C4–C5	1.335(3)
As1–N1	1.958(2)	C5–C6	1.482(3)
As1–C6	2.038(2)	C19–As1–N1	98.5(1)
As1–C1	2.443(2)	N1–As1–C6	69.71(9)
N1–C1	1.309(3)	N1–As1–C1	32.26(8)
N1–Ga1	1.951(2)	C1–N1–Ga1	145.5(2)
Ga1–Cl1	2.1542(8)	C1–N1–As1	94.7(2)
Ga1–Cl2	2.1576(7)	Ga1–N1–As1	118.4(1)
Ga1–Cl3	2.1629(9)	N1–C1–C6	108.7(2)
C1–C2	1.468(3)	N1–C1–As1	53.0(1)
C1–C6	1.500(3)	C19–As1–N1–C1	–88.6(2)
C2–C3	1.346(3)	C6–As1–N1–C1	6.8(1)
C2–C7	1.530(3)	C19–As1–N1–Ga1	81.4(1)
C3–C4	1.470(3)	C6–As1–N1–Ga1	176.8(1)

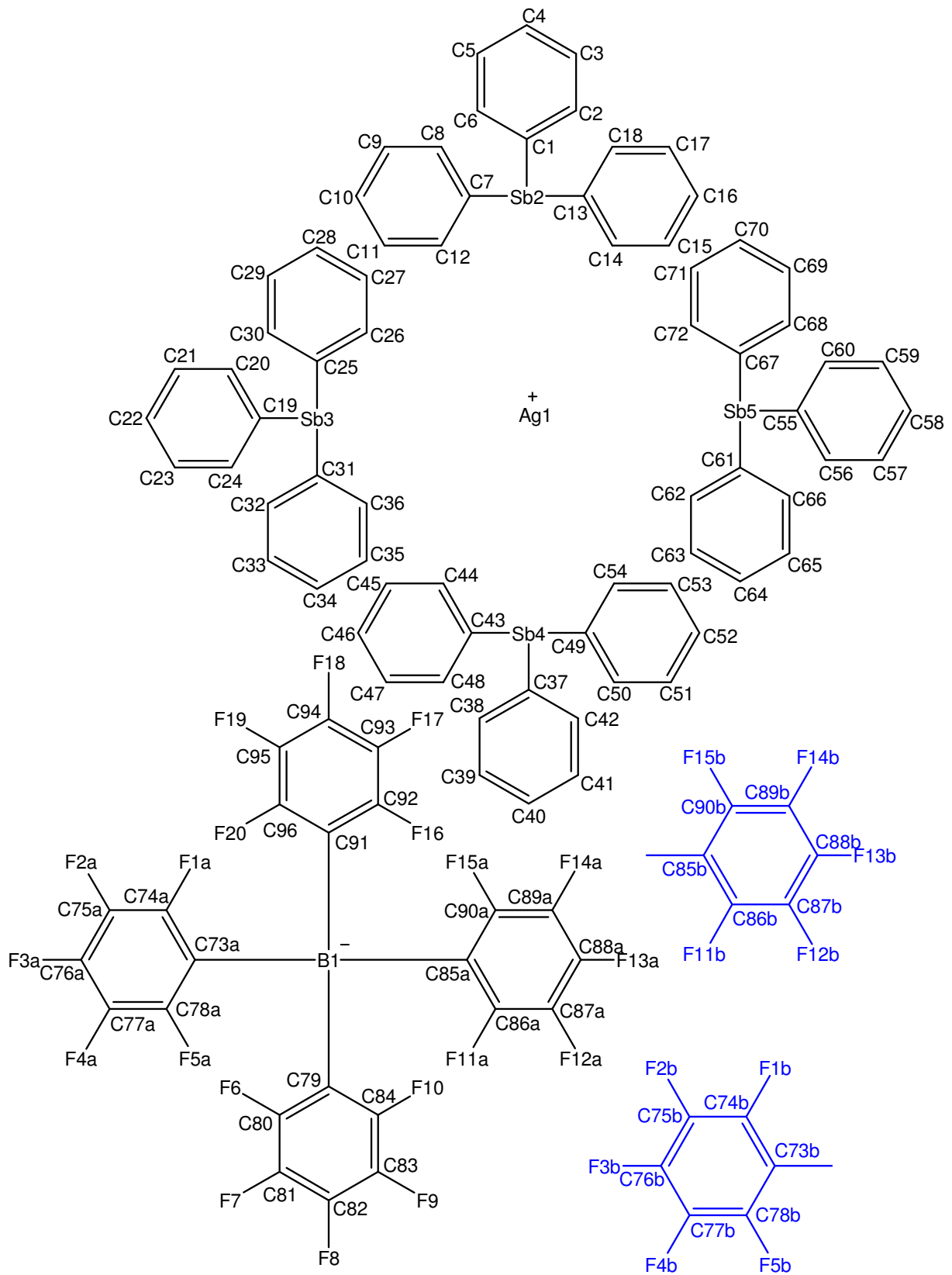




**Schema A18.** Nummerierungsschema von **55**.

**Tabelle A28:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **55**.

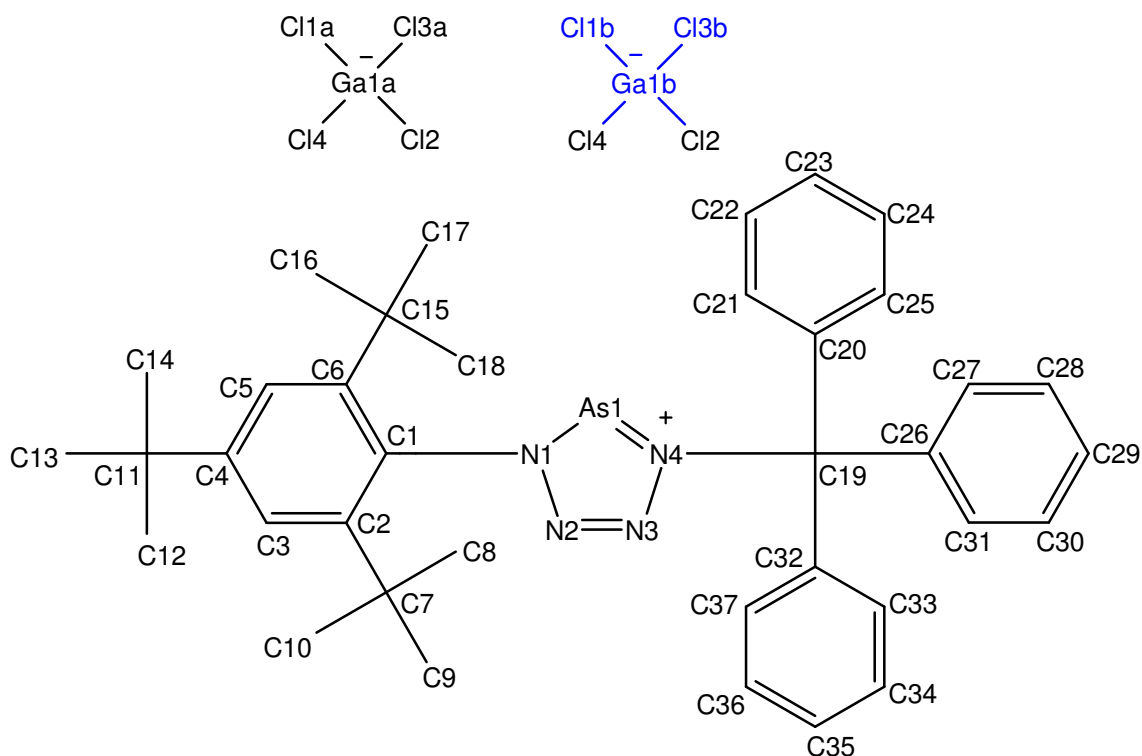
Ag1–P3	2.4819(5)	C13–P1–Ag1	114.68(6)
Ag1–P2	2.4864(5)	C1–P1–Ag1	112.83(6)
Ag1–P1	2.5121(5)	C7–P1–Ag1	116.18(6)
P1–C1	1.829(2)	C19–P2–C25	102.49 (9)
P2–C19	1.821(2)	C19–P2–C31	104.60(9)
P3–C37	1.824(2)	C25–P2–C31	105.58(9)
P3–Ag1–P2	117.38(2)	P3–Ag1–P1–C13	83.37(7)
P3–Ag1–P1	111.74(2)	P2–Ag1–P1–C1	179.14(8)
P2–Ag1–P1	122.07(2)	P2–Ag1–P1–C7	58.37(8)
C13–P1–C1	103.14(9)	P1–Ag1–P2–C19	–54.29(8)
C13–P1–C7	104.02(9)	P3–Ag1–P2–C25	–85.42(7)
C1–P1–C7	104.59(9)	P1–Ag1–P2–C25	59.34(7)



**Schema A19.** Nummerierungsschema von 56.

**Tabelle A29:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **56**.

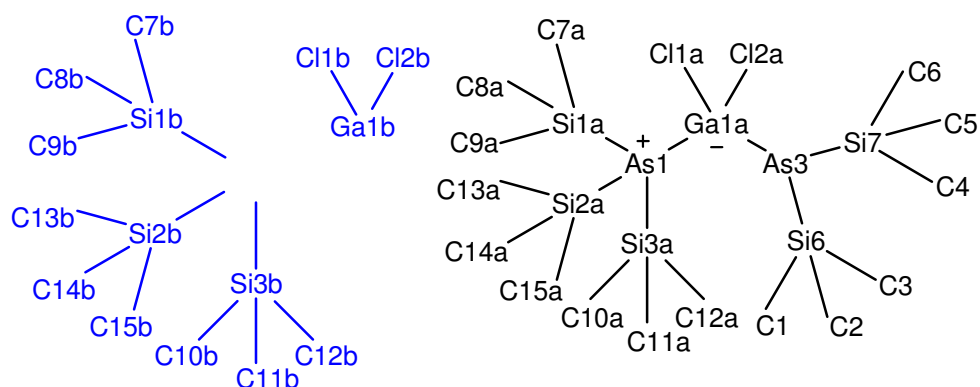
Ag1–Sb5	2.6916(2)	Sb2–Ag1–Sb4	112.731(8)
Ag1–Sb2	2.6950(3)	Sb3–Ag1–Sb4	106.050(8)
Ag1–Sb3	2.7003(3)	C7–Sb2–C13	101.44(9)
Ag1–Sb4	2.7074(3)	C7–Sb2–C1	100.60(9)
Sb2–C7	2.119(2)	C13–Sb2–C1	102.27(9)
Sb2–C13	2.120(2)	C7–Sb2–Ag1	113.20(6)
Sb2–C1	2.128(2)	C13–Sb2–Ag1	112.98(6)
Sb3–C19	2.116(2)	C1–Sb2–Ag1	123.48(6)
Sb3–C31	2.127(2)	C19–Sb3–Ag1	123.47(7)
Sb3–C25	2.134(2)	C31–Sb3–Ag1	115.75(6)
Sb4–C49	2.127(3)	C25–Sb3–Ag1	111.83(6)
Sb4–C43	2.128(3)	C49–Sb4–Ag1	113.01(7)
Sb4–C37	2.135(2)	C43–Sb4–Ag1	117.36(6)
Sb5–C61	2.125(2)	C37–Sb4–Ag1	121.20(6)
Sb5–C67	2.131(2)	C61–Sb5–Ag1	112.37(6)
Sb5–C55	2.131(2)	C67–Sb5–Ag1	119.65(6)
B1–C73A	1.633(5)	C55–Sb5–Ag1	117.69(6)
B1–C91	1.657(3)	Sb5–Ag1–Sb2–C7	–63.93(7)
B1–C79	1.658(4)	Sb3–Ag1–Sb2–C7	57.06(7)
B1–C85A	1.708(5)	Sb4–Ag1–Sb2–C7	175.27(7)
Sb5–Ag1–Sb2	108.554(8)	Sb5–Ag1–Sb2–C13	–178.52(7)
Sb5–Ag1–Sb3	110.431(8)	Sb3–Ag1–Sb2–C13	–57.52(7)
Sb2–Ag1–Sb3	110.110(8)	Sb4–Ag1–Sb2–C13	60.69(7)
Sb5–Ag1–Sb4	108.949(8)	Sb5–Ag1–Sb2–C1	57.62(7)



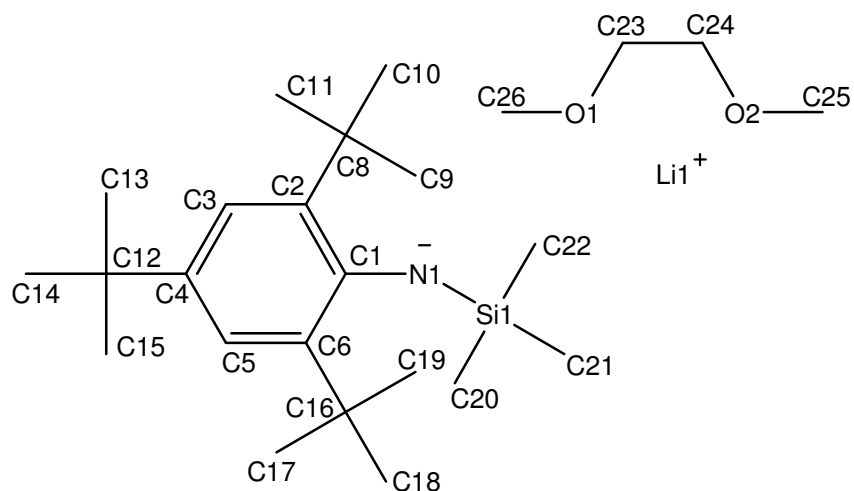
**Schema A20.** Nummerierungsschema von **58**.

**Tabelle A30:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **58**.

As1–N1	1.803(3)	N2–N1–As1	116.1(2)
As1–N4	1.814(3)	C1–N1–As1	126.8(2)
N1–N2	1.354(4)	N3–N2–N1	113.4(3)
N1–C1	1.456(4)	N2–N3–N4	113.5(3)
N2–N3	1.278(3)	N3–N4–As1	115.7(2)
N3–N4	1.353(3)	C19–N4–As1	128.2(2)
N4–C19	1.533(4)	N4–As1–N1–N2	–1.4(2)
C1–C6	1.405(4)	N4–As1–N1–C1	–177.3(2)
C1–C2	1.414(4)	C1–N1–N2–N3	178.3(2)
C2–C3	1.385(4)	As1–N1–N2–N3	2.0(3)
C3–C4	1.394(4)	N1–N2–N3–N4	–1.5(3)
C4–C5	1.375(4)	N2–N3–N4–C19	178.0(2)
C5–C6	1.398(4)	N2–N3–N4–As1	0.3(3)
N1–As1–N4	81.2(1)	N1–As1–N4–N3	0.6(2)
N2–N1–C1	116.9(2)	As1–N1–C1–C6	90.3(3)

**Schema A21.** Nummerierungsschema von **59**.**Tabelle A31:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **59**.

As1–Si3A	2.383(9)	Si7–As3–Si6	102.5(1)
As1–Si2A	2.388(9)	Cl2A–Ga1A–Cl1A	106.0(5)
As1–Si1A	2.40(1)	Cl2A–Ga1A–As3	114.6(5)
As1–Ga1A	2.46(1)	Cl1A–Ga1A–As3	114.1(5)
As3–Ga1A	2.35(1)	Cl2A–Ga1A–As1	102.6(5)
As3–Si7	2.354(3)	Cl1A–Ga1A–As1	101.2(5)
As3–Si6	2.357(3)	As3–Ga1A–As1	116.7(4)
Ga1A–Cl2A	2.223(9)	Ga1A–As3–Si6–C2	–58.1(4)
Ga1A–Cl1A	2.229(9)	Ga1A–As3–Si6–C3	–179.6(4)
Ga1B–Cl1B	2.212(9)	Ga1A–As3–Si6–C1	64.0(5)
Ga1B–Cl2B	2.23(1)	Si7–As3–Si6–C1	173.2(5)
Si3A–As1–Si2A	109.8(3)	Ga1A–As3–Si7–C6	–72.8(5)
Si3A–As1–Si1A	110.2(3)	Si6–As3–Si7–C6	–178.2(4)
Si2A–As1–Si1A	106.6(3)	Ga1A–As3–Si7–C5	170.1(5)
Si3A–As1–Ga1A	112.6(3)	Si6–As3–Si7–C5	64.7(5)
Si2A–As1–Ga1A	111.3(3)	Si6–As3–Si7–C4	–57.3(5)
Si1A–As1–Ga1A	106.0(4)	Si7–As3–Ga1A–Cl2A	–114.6(4)
Ga1A–As3–Si7	105.9(2)	Si6–As3–Ga1A–Cl2A	–8.0(5)
Ga1A–As3–Si6	101.0(3)	Si7–As3–Ga1A–Cl1A	7.9(6)



**Schema A22.** Nummerierungsschema von **61**.

**Tabelle A32:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **61**.

Li1–O1	1.931(5)	O1–Li1–C23	29.8 (1)
Li1–N1	1.936(5)	N1–Li1–C23	162.4(2)
Li1–O2	1.958(5)	O2–Li1–C23	57.1 (1)
Li1–C1	2.425(5)	C1–Li1–C23	158.9(2)
Li1–C23	2.733(5)	O1–Li1–C24	57.3(1)
Li1–C24	2.742(5)	N1–Li1–C24	166.1(2)
N1–Si1	1.659(2)	C1–N1–Si1	142(2)
Si1–C22	1.879(3)	C1–N1–Li1	92.1(2)
Si1–C20	1.883(3)	Si1–N1–Li1	126(2)
Si1–C21	1.885(3)	N1–C1–Li1	52.9 (2)
O1–Li1–N1	136.0(3)	N1–Li1–O1–C26	19.8(6)
O1–Li1–O2	85.9(2)	O2–Li1–O1–C26	–156.7(3)
N1–Li1–O2	138.0(3)	C1–Li1–O1–C26	25(2)
O1–Li1–C1	171.0(3)	C23–Li1–O1–C26	–142.4(4)
N1–Li1–C1	35.0(1)	C24–Li1–O1–C26	–165.4(3)
O2–Li1–C1	103.1(2)	N1–Li1–O1–C23	162.3(4)

## A5 Literaturverzeichnis

---

- [1] P. Griess, *Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 106, 123.
- [2] P. G. Wilkinson, N. B. Houk, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 528–534.
- [3] C. Rømming, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 1444–1454.
- [4] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806–5812.
- [5] M. Cygler, M. Przybylska, R. MacLeod Eloffson, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2852–2855.
- [6] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770–12779.
- [7] H. Meerwein, E. Büchner, K. van Emster, *J. Prakt. Chem.* **1939**, 152, 237–266.
- [8] B. D. Grishchuk, P. M. Gorbovoi, N. I. Ganushchak, A. V. Dombrovskii, *Russ. Chem. Rev.* **1994**, 63, 257–267.
- [9] S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, M. M. Chehimi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4143–4166 und Referenzen darin.
- [10] a) H. Zollinger, *Diazo Chemistry I*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1994**;  
b) H. Zollinger, *Diazo Chemistry II*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1995**.
- [11] a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, 301, 76–78; b) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5594–5605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5512–5522;  
c) S. E. Creutz, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1105–1115.
- [12] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1779–1780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1713–1714.
- [13] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1715–1716.
- [14] N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8829–8830.
- [15] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst. B* **1982**, 38, 1741–1745.
- [16] D. Gudat, H. M. Schiffner, M. Nieger, D. Salke, A. J. Blake, H. Grondey, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8857–8862.
- [17] E. Niecke, J. F. Nixon, P. Wenderoth, B. F. Trigo Passos, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 846–848.
- [18] A. Langer, J. A. Hipple, D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1836–1844.
- [19] R. A. J. O`Hair, M. Krempp, R. Damrauer, C. H. DePuy, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2092–2096.
- [20] J. M. Curtis, N. Burford, T. M. Parks, *Org. Mass Spectrom.* **1994**, 29, 414–418.

- 
- [21] R. Glaser, C. J. Horan, G. Sik-Cheung Choy, B. L. Harris, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3689–3697.
- [22] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769–1770.
- [23] a) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508; b) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191–213; c) A. C. Gaumont, J. M. Denis, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1413–1439; d) J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 201–258; e) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616–1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578–1604.
- [24] G. Märkl, H. Sejpka, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 286–287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 264.
- [25] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2061–2062.
- [26] F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1795–1799.
- [27] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4254–4257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4160–4163.
- [28] J.-C. Guillemin, A. Chrostowska, A. Dargelos, T. X. M. Nguyen, A. Graciaa, P. Guenot, *Chem. Commun.* **2008**, 4204–4206.
- [29] J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11159–11160.
- [30] E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 294–295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 273–274.
- [31] a) G. Huttner, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 454–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 433–434; b) G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 455–456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 434–435.
- [32] W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 802–804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 812–814.
- [33] D. Fenske, H. Fleischer, C. Persau, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1740–1742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1665–1667.
- [34] a) M. Scheer, J. Müller, M. Häser, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2637–2641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2492–2496; b) N. C. Mösch-Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, K. Wanninger, S. W. Seidel, M. B. O'Donoghue, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11037–11048.



- 
- [35] a) H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233–16243; b) J. J. Curley, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9599–9601.
- [36] A. Rehr, T. Y. Kuromoto, S. M. Kauzlarich, J. Del Castillo, D. J. Webb, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 93–99.
- [37] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1232–1234.
- [38] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 904–907.
- [39] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8567–8571.
- [40] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1633–1634.
- [41] N. Burford, T. S. Cameron, K.-C. Lam, D. J. LeBlanc, C. L. B. Macdonald, A. D. Phillips, A. L. Rheingold, L. Stark, D. Walsh, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 342–348.
- [42] a) S. K. Vasisht, M. Sood, P. K. Verma, T. Kaur, K. Usha, *Phosphorus Sulfur*, **1990**, *47*, 349–355; b) S. K. Vasisht, T. P. Kaur, K. Usha, J. Kaushal, K. Bandhu, *Phosphorus Sulfur*, **1995**, *107*, 189–195.
- [43] J.-T. Ahlemann, A. Künzel, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, L. Markovskii, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6644–6645.
- [44] C. Kruppa, M. Nieger, B. Ross, I. Vöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 165–168.
- [45] A. Schulz, P. Mayer, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8316–8322.
- [46] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651–682 (Nobel-Vortrag).
- [47] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580–581.
- [48] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [49] W. A. Hermann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187 und Referenzen darin.
- [50] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [51] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952.
- [52] a) O. Köhl, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 592; b) F. Glorius, Ed. in *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis; Topics in Organometallic Chemistry 21*, Springer, **2007**; c) A. J. Arduengo III, L. R. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

- 
- [53] H. M. Tuononen, R. Roesler, J. L. Dutton, P. J. Ragogna, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10693–10706.
- [54] a) M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 41–49; b) C. J. Carmalt, V. Lomeli, B. G. McBurnett, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **1997**, 2095–2096; c) D. Gudat, T. Gans-Eichler, M. Nieger, *Chem. Commun.* **2004**, 2434–2435; d) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Heteroatom. Chem.* **2005**, *16*, 327–338.
- [55] a) N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, B. Borecka, T. S. Cameron, J. F. Richardson, E. J. Gabe, R. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8147–8153; b) G. Reeske, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2006**, 1784–1786; c) N. Burford, C. L. B. Macdonald, T. M. Parks, G. Wu, B. Borecka, W. Kwiatkowski, T. S. Cameron, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2209–2216; d) H. A. Spinney, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* **2007**, 1647–1649.
- [56] A. Westenkirchner in *Untersuchungen zum Reaktionsverhalten silylierter Amino-(dichlor)phosphane sowie Synthese verschiedener cyclo-Diphosphadiazane*, Universität Rostock, **2013**, Dissertation.
- [57] M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 73–88.
- [58] a) A.-M. Caminade, M. Veith, V. Huch, W. Malisch, *Organometallics* **1990**, *9*, 1798–1802; b) S. Burck, J. Daniels, T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1403–1412.
- [59] a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382; b) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71–106; c) D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1087–1094; d) B. D. Ellis, P. J. Ragogna, C. L. B. Macdonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7857–7867.
- [60] siehe z.B. N. Burford, P. Losier, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 201–202 und Referenzen darin.
- [61] C. Hering, J. Rothe, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7781–7790.
- [62] a) P. Jutzi, T. Wippermann, C. Krüger, H.-J. Kraus, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 250. b) A. Kraft, J. Beck, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12975–12980.
- [63] C. Payraastre, Y. Madaule, J.-G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1273–1276.
- [64] N. Burford, T. S. Cameron, J. A. C. Clyburne, K. Eichele, K. N. Robertson, S. Sereda, R. E. Wasylishen, W. A. Whitla, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5460–5467.
- [65] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 261–271.

- 
- [66] a) R. T. Baker, T. H. Tulip, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1379–1383; b) M. Luksza, S. Himmel, W. Malisch, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 418–419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 416–417.
- [67] a) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2914–2927; b) I. Ugi, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 531–537; c) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2324–2329.
- [68] a) J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 910–911; b) F. Biesemeier, U. Müller, W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1933–1934.
- [69] K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2112–2118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2004–2009.
- [70] M. Lein, J. Frunzke, A. Timoshkin, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4155–4163.
- [71] a) E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 185–200; b) A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238.
- [72] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614–617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 603–606.
- [73] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5327–5331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5221–5224.
- [74] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. von der Gönna, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1513–1517.
- [75] J. Yoon, S. Jo, I. S. Chun, I. Jung, H.-S. Kim, M. Meit, E. Menard, X. Li, J. J. Coleman, U. Paik, J. A. Rogers, *Nature* **2010**, *465*, 329–334.
- [76] <http://www.ingenieur.de>, **2010**, VDI Verlag GmbH.
- [77] F. Brunner, *Galliumarsenid-basierte Heterobipolar-Transistoren*, Universität Karlsruhe, **2002**, Dissertation.
- [78] D. T. Cromer *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 36–41.
- [79] P. J. P. Suchet, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 651–659.
- [80] G. Brauer, E. Zintl, *Z. Phys. Chem. B.* **1937**, *37*, 323–352.
- [81] a) G. A. Nazri, C. Julien, H.S. Mavi *Solid State Ionics* **1994**, *70*, 137–143; b) M. Seel, R. Pandey, *Int. J. Quantum Chem.* **1991**, *40(S25)*, 461–478.
- [82] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 950–961 und Referenzen darin.
- [83] a) E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A.* **1931**, *154*, 1; b) E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. B.* **1932**, *16*, 183–194; c) E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg.*

- 
- Allg. Chem.* **1933**, 211, 113–131; d) N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1057–1060.
- [84] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742–760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 694–712.
- [85] E. Zurek, P. P. Edwards, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8344–8381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8198–8232.
- [86] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066–2090.
- [87] N. Korber, M. Reil, *Chem. Commun.* **2002**, 84–85.
- [88] T. Hanauer, F. Kraus, M. Reil, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2006**, 137, 147–156.
- [89] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1117–1123.
- [90] C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6036–6040.
- [91] W. Schmettow, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, 16, 857.
- [92] a) W. Hönle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H. G. v. Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, 217, 485–486; b) W. Hönle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H. G. v. Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, 217, 487–488; c) F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 963–975.
- [93] A. Bashall, A. D. Bond, A. D. Hopkins, S. J. Kidd, M. McPartlin, A. Steiner, R. Wolf, A. D. Woods, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 343–351.
- [94] a) G. Becker, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 492, 28–36; b) K. Hübler, G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 483–496.
- [95] M. Driess, K. Merz, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2688–2691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2507–2510.
- [96] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2011**, 22, 35–43.
- [97] R. O. Duthaler, H. G. Förster, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4974.
- [98] F. Weinhold, C. Landis, Valency and Bonding, *A Natural Bond Orbital Donor Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
- [99] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 593–609.
- [100] a) B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, 371, 683–686; b) H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2317–2325.
- [101] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8058–8064.

- 
- [102] E. Niecke, G. David, R. Detsch, B. Kramer, M. Nieger, P. Wenderoth, *Phosphorus Sulfur* **1993**, *76*, 25–28.
- [103] a) N. Burford, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404–14410; 40b) N. L. Kilah, M. L. Weir S. B. Wild, *Dalton Trans.* **2008**, 2480–2486.
- [104] M. B. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics* **2000**, *19*, 4944–4956.
- [105] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. Lumsden, C. L. B. Macdonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragona, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012–14013.
- [106] N. Burford, T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, A. D. Phillips, T. E. Concolino, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5413–5414.
- [107] E. Conrad, J. Pickup, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Can. J. Chem.* **2010**, *88*, 797–803.
- [108] A. Y. Timoshkin, M. Bodensteiner, T. N. Sevastianova, A. S. Lisovenko, E. I. Davydova, M. Scheer, C. Graßl, A. V. Butlak, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11602–11611.
- [109] a) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1417–1421; b) T. R. van den Ancker, P. C. Andrews, S. J. King, J. E. McGrady, C. L. Raston, B. A. Roberts, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 213–221.
- [110] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007.
- [111] A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7359–7367.
- [112] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, **2007**, 102. Auflage, pp. 143–310.
- [113] M. Bardají, O. Crespo, A. Laguna, A. K. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 7–16.
- [114] A. M. Hill, W. Levason, M. Webster, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3428–3430 und Referenzen darin.
- [115] F. Cheng, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, M. Webster, W. Zhang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7215–7233.
- [116] H. G. v. Schnering, D. Fenske, W. Höhle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 755–756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 679.
- [117] a) I. M. Panayotov, C. B. Tsvetanov, I. V. Berlinova, R. S. Velichkova, *Makromolekul. Chem.* **1970**, *134*, 313–316; b) G. Fraenkel, S. H. Ellis, D. T. Dix, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1406–1407.

- 
- [118] a) C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6036–6040; b) S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770–774; c) J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383–397.
- [119] W. Hönle, H. G. v. Schnering, M. Sommer, *Strukturen von Heptaarseniden der Alkalimetalle und deren Solvaten*, 25. Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallografie **1986**.
- [120] H.-G. v. Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243–273.
- [121] A. Burkhardt, W. Hönle, U. Wedig, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 850–852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 828–830.
- [122] a) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492–512; b) M. Baudler, M. Michels, J. Hahn, M. Piroth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 514–515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 504–505.
- [123] S. Charles, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5303–5311.
- [124] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258–286.
- [125] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7234–7239.
- [126] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 805–834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 789–817.
- [127] N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, G. Baum, A. Dransfeld, P. v. Rague Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *6*, 833–841.
- [128] a) B. M. Gimarc, P. J. Joseph, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 518–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 506–507; b) F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1117–1123.
- [129] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1979–1984.
- [130] H. J. Wittfield, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1800–1803.
- [131] a) R. Blachnik, A. Hoppe, U. Wickel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 78–90; b) A. L. Emelina, A. S. Alikhanian, A. V. Steblevskii, E. N. Kolosov, *Inorg. Mater.* **2007**, *43*, 95–104.
- [132] Sheldrick, G. M.: SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [133] Sheldrick, G. M.: SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [134] Sheldrick, G. M.: SADABS. Version 2. University of Göttingen, Germany **2004**.