



# Kent Academic Repository

**Nees, Samuel, Fantuzzi, Felipe, Wellnitz, Tim, Fischer, Malte, Siewert, Jan-Erik, Goettel, James T., Hofmann, Alexander, Härterich, Marcel, Braunschweig, Holger and Hering-Junghans, Christian (2021) *Cyclische Dipnictadialane*. *Angewandte Chemie*, 133 (45). pp. 24520-24528. ISSN 0044-8249.**

## Downloaded from

<https://kar.kent.ac.uk/98609/> The University of Kent's Academic Repository KAR

## The version of record is available from

<https://doi.org/10.1002/ange.202111121>

## This document version

Publisher pdf

## DOI for this version

## Licence for this version

UNSPECIFIED

## Additional information

## Versions of research works

### Versions of Record

If this version is the version of record, it is the same as the published version available on the publisher's web site. Cite as the published version.

### Author Accepted Manuscripts

If this document is identified as the Author Accepted Manuscript it is the version after peer review but before type setting, copy editing or publisher branding. Cite as Surname, Initial. (Year) 'Title of article'. To be published in *Title of Journal*, Volume and issue numbers [peer-reviewed accepted version]. Available at: DOI or URL (Accessed: date).

## Enquiries

If you have questions about this document contact [ResearchSupport@kent.ac.uk](mailto:ResearchSupport@kent.ac.uk). Please include the URL of the record in KAR. If you believe that your, or a third party's rights have been compromised through this document please see our [Take Down policy](https://www.kent.ac.uk/guides/kar-the-kent-academic-repository#policies) (available from <https://www.kent.ac.uk/guides/kar-the-kent-academic-repository#policies>).

## Hauptgruppenchemie

## Cyclische Dipnictadialane

Samuel Nees<sup>+</sup>, Felipe Fantuzzi<sup>+</sup>, Tim Wellnitz, Malte Fischer, Jan-Erik Siewert, James T. Goettel, Alexander Hofmann, Marcel Härterich, Holger Braunschweig\* und Christian Hering-Junghans\*

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 80. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Bei Umsetzungen der Al<sup>I</sup>-Verbindung Cp<sup>3t</sup>Al mit Triphosphiranen (PAR)<sub>3</sub> (Ar = Mes, Dip, Tip) ist es gelungen, Lewis-basenfremde cyclische Diphosphadialane herzustellen, bei denen sowohl das Al- als auch das P-Atom drei Substituenten tragen. Mit den sterisch anspruchsvolleren Dip- und Tip-Substituenten wurden die ersten 1,2-Diphospha-3,4-dialumina-cyclobutane erhalten, während mit Mes-Substituenten [Cp<sup>3t</sup>Al(μ-PMes)]<sub>2</sub> gebildet wird. Diese abweichende Reaktivität wurde durch DFT-Studien bestätigt, die auf eine thermodynamische Präferenz für die 1,2-Diphospha-3,4-dialumina-cyclobutane für sterisch anspruchsvollere Gruppen am Phosphor hinwies. Mithilfe von Cp<sup>x</sup>Al konnten wir dieses Konzept auf die entsprechenden cyclischen Diarsadialane [Cp<sup>x</sup>Al(μ-AsAr)]<sub>2</sub> (Ar = Dip, Tip) ausdehnen und zusätzlich die Phosphorvarianten [Cp<sup>x</sup>Al(μ-PAr)]<sub>2</sub> (P = Mes, Dip, Tip) synthetisieren. Die Reaktivität von [Cp<sup>3t</sup>Al(μ-PPh)]<sub>2</sub> gegenüber NHCs wurde untersucht und führte zu doppelt NHC-stabilisiertem [Cp<sup>3t</sup>(iPr)<sub>2</sub>Al(μ-PPh)]<sub>2</sub>.

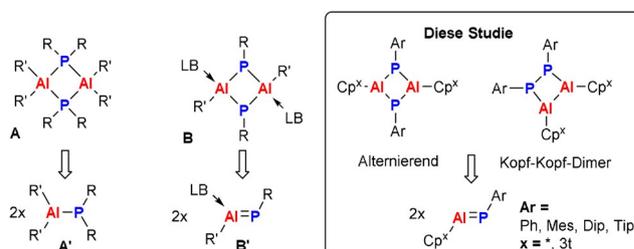
## Einleitung

Heterocyclen, die aus Phosphor und den Elementen der Gruppe 13 bestehen, wurden erstmals von Davidson und Brown beschrieben, die zufällig das Trimer von Me<sub>2</sub>Al–PMe<sub>2</sub> (Typ A', Schema 1), [Me<sub>2</sub>AlPMe<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, herstellten.<sup>[1]</sup> Das wachsende Interesse an der Verwendung von Single-Source-Vorstufen für die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOVCD) zur Herstellung von Halbleitermaterialien der Gruppe 13/15 hat die Entwicklung von cyclischen heteroatomaren Verbindungen der Gruppe 13/15 stark beeinflusst. Zu den ersten Beispielen gehören die von Cowley und Jones beschriebenen Aluminium- und Galliumcyclen [iBu<sub>2</sub>AlP(H)SiPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (Typ A, Schema 1),<sup>[2]</sup> und [Me<sub>2</sub>GaPrBu<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.<sup>[3]</sup> In diesen Systemen sind sowohl der Phos-

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24318–24325

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202111121

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202111121



**Scheme 1.** Bekannte Al/P-Ringsysteme (A und B) und ihre jeweiligen Monomere (A' und B') (links). Zwei potenzielle Dimere von Phosphaluminen, die hier untersucht wurden (rechts).

phor als auch das Element der Gruppe 13 vierfach koordiniert, es handelt sich also um die Dimere der jeweiligen Phosphinoalane und -gallane.

Die Pionierarbeit von Scheer et al. hat gezeigt, dass das Stamm-Phosphinoalan H<sub>2</sub>Al–PH<sub>2</sub> durch den Einsatz von Lewis-Basen (LB) und Lewis-Säuren (LS) an Aluminium bzw. Phosphor abgefangen werden kann.<sup>[4]</sup> Die sechsgliedrige Spezies [(CO<sub>5</sub>W)P(H)–Al(H)NMe<sub>3</sub>]<sub>3</sub> entsteht durch die dehydrierende Trimerisierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, die sich bei weiterem H<sub>2</sub>-Verlust in eine bicyclische Spezies umwandelt.<sup>[5]</sup> Durch geschickte Wahl einer sterisch anspruchsvollen (kinetisch stabilisierenden) LB, z. B. IDip<sub>2</sub> (IDip<sub>2</sub> = (HCNDip)<sub>2</sub>C, Dip = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), wurden kürzlich die ersten, nur durch eine LB stabilisierten Stammverbindungen IDip<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>EPnH<sub>2</sub> (E = Al, Ga; Pn = P,<sup>[6]</sup> As<sup>[7]</sup>) realisiert. Im Allgemeinen werden dimere Spezies des Typs [R<sub>2</sub>Al–PR'<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (A, Schema 1) durch Kondensationsreaktionen erhalten. Die Triebkraft bei diesen Reaktionen ist die Bildung von flüchtigen Nebenprodukten mit thermodynamisch stabilen Bindungen (z. B. H<sub>2</sub>, Alkane, Silane, Halosilane).<sup>[8]</sup> Die Extrusion von H<sub>2</sub> macht

[\*] M. Sc. S. Nees,<sup>[†]</sup> Dr. F. Fantuzzi,<sup>[†]</sup> Dr. J. T. Goettel, Dr. A. Hofmann, M. Sc. M. Härterich, Prof. Dr. H. Braunschweig  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
und  
Institute for Sustainable Chemistry & Catalysis with Boron  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de  
Dr. F. Fantuzzi<sup>[†]</sup>  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Emil-Fischer-Straße 42, 97074 Würzburg (Deutschland)

T. Wellnitz, Dr. M. Fischer, M. Sc. J.-E. Siewert,  
Dr. C. Hering-Junghans  
Leibniz Institut für Katalyse e.V. (LIKAT)  
A.-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)  
E-Mail: christian.hering-junghans@catalysis.de

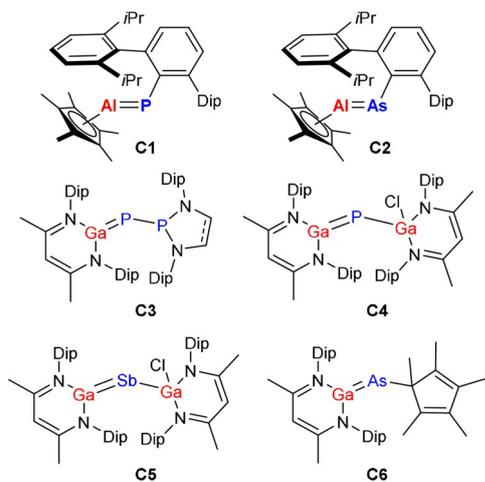
[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.  
Hintergrundinformationen und Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:  
https://doi.org/10.1002/ange.202111121 zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

sich insbesondere die protische und hydridische Natur der  $\text{P-H}^{\delta+}$ - bzw.  $\text{Al-H}^{\delta-}$ -Bindungen zunutze.<sup>[9]</sup>

Im Gegensatz dazu konnten die formal doppelt gebundenen Pnictatrielene  $\text{RE=PnR}'$  ( $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}; \text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) bis vor kurzem nicht synthetisiert werden. Phospha- und Arsaalumine wurden unter Verwendung eines  $\text{Cp}^*\text{Al}$ -für- $\text{PMe}_3$ -Austausches ausgehend von den Pnicta-Wittig-Reagenzien  $^{\text{Dip}}\text{TerPnPMe}_3$  ( $^{\text{Dip}}\text{Ter} = 2,6\text{-Dip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ) und  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  als basenfreie monomere Verbindungen des Typs  $^{\text{Dip}}\text{TerPnAlCp}^*$  ( $\text{Pn} = \text{P}$  (**C1**),  $\text{As}$  (**C2**), Schema 2) hergestellt.<sup>[10]</sup> Die entsprechenden Phosphagallene wurden unter Verwendung von Phosphanyl- oder Gallaphosphaketenen in der Reaktion mit  $(^{\text{Dip}}\text{Nacnac})\text{Ga}$  ( $^{\text{Dip}}\text{Nacnac} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{NDip}]_2$ ) synthetisiert, was unter der Abspaltung von CO zur Bildung von  $[(\text{S})\text{P}]=\text{P}=\text{Ga}(^{\text{Dip}}\text{Nacnac})$  ( $[(\text{S})\text{P}] = (\text{H}_n\text{CNDip})_2\text{P}$ ;  $n = 1, 2$ ; **C3**, Schema 2)<sup>[11]</sup> bzw.  $(^{\text{Dip}}\text{Nacnac})\text{Ga}=\text{P}=\text{Ga}(\text{Cl})(^{\text{Dip}}\text{Nacnac})$  (**C4**, Schema 2)<sup>[12]</sup> führt. Das Arsaalumen  $(^{\text{Dip}}\text{Nacnac})\text{Ga}=\text{AsCp}^*$  (**C6**, Schema 2) wurde in der Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{AsCl}_2$  mit zwei Äquivalenten  $(^{\text{Dip}}\text{Nacnac})\text{Ga}$  erhalten.<sup>[13]</sup> Darüber hinaus wurde über die Synthese des Stibagallens  $(^{\text{Dip}}\text{Nacnac})\text{Ga}=\text{Sb}=\text{Ga}(\text{Cl})(^{\text{Dip}}\text{Nacnac})$  (**C5**, Schema 2) berichtet.<sup>[14]</sup> Bei all diesen doppelt gebundenen Systemen ist die E-Pn-Mehrfachbindung ( $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}; \text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) stark in Richtung des Elements der Gruppe 15 polarisiert.

Aufgrund des Lewis-sauren Charakters des Gruppe-13-Atoms und des elektronenreichen Pnictogen-Zentrums neigen die E-Pn-Mehrfachbindungen zur Oligomerisierung. LB-stabilisierte Varianten der Cyclo-1,3-Diphospha-2,4-dialane (**B**, Schema 1), die formalen Dimere der LB-koordinierten Phosphaalumine  $\text{RP}=\text{AlR}'$  (**B'**, Schema 1), sind bekannt und wurden aus den silylsubstituierten Phosphanen  $\text{R}_3\text{Si}-\text{PH}_2$  und  $\text{H}_3\text{AlNMe}_3$  synthetisiert, die nach Dehydrokupplung den viergliedrigen Heterocyclus  $[\text{RPAIH}(\text{NMe}_3)]_2$  ( $\text{R} = \text{Si}t\text{BuPh}_2, i\text{Pr}_3\text{Si}, \text{Me}_2(i\text{PrMe}_2\text{C})\text{Si}$ ) ergeben. Versuche, das NHC-Addukt des entsprechenden Phosphaalumens ( $\text{RP}=\text{Al}(\text{NHC})\text{H}$ ) durch Addition eines freien Carbens an den viergliedrigen Ring zu erzeugen, führten zu einem Basenaustausch und der Bildung der entsprechenden Bis-Carben-Addukte  $[\text{RPAIH}(\text{NHC})]_2$  ( $\text{NHC} = (\text{HCN}i\text{Pr})_2\text{C}, i\text{Pr}_2$ ).<sup>[15]</sup> Die Reaktion von



**Schema 2.** Bekannte basenfreie Pnictatrielene (**C1**–**C6**).

$\text{Mes}^*\text{AlH}_2$  ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) mit  $\text{H}_2\text{EPh}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) im Verhältnis 1:1 bei  $160^\circ\text{C}$  ergab unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung die Trimere von  $\text{Mes}^*\text{Al}=\text{EPh}$ ,  $(\text{Mes}^*\text{AlPPh})_3$  bzw.  $(\text{Mes}^*\text{AlAsPh})_3$ ,<sup>[16]</sup> die formal schwerere Analoga des Borazins sind. Viergliedrige 1,3-Diphospha-2,4-diboretane, die analogen Borverbindungen von **B** (Schema 1), sind bekannt<sup>[17]</sup> und stammen meist aus erfolglosen Versuchen, monomere  $\text{RP}=\text{BR}$ -Spezies herzustellen.<sup>[18]</sup> Diese Phosphor-Bor-Heterocyclusen enthalten pyramidalisierte Phosphoratome, was sie zu potenziellen Liganden für Übergangsmetalle macht.<sup>[17e,19]</sup> Die verwandten Ringsysteme des Typs  $[\text{RE}(\mu\text{-PR}'_2)]_2$  ( $\text{E} = \text{B},^{[20]} \text{R} = t\text{Bu}, \text{R}' = i\text{Pr}; \text{E} = \text{Al},^{[21]} \text{R} = t\text{Bu}_2, \text{R}' = t\text{Bu}$ ) mit formal dreifach koordinierten B- bzw. Al-Zentren haben sich als biradikalisch erwiesen. Die Cyclo-1,3-Dipnicta-2,4-dialane, bei denen das Aluminiumatom nicht durch eine Lewis-Base stabilisiert ist, konnten bisher nicht synthetisiert werden. Hier schließen wir diese Lücke und zeigen, dass unter Verwendung von Cyclotripnictanen des Typs  $\text{Pn}_3\text{Ar}_3$  ( $\text{Pn} = \text{P},^{[22]} \text{As};^{[23]} \text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2, \text{Mes}; \text{Dip}; 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2, \text{Tip}$ ) in Verbindung mit den  $\text{Al}^1$ -Synthonen  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ <sup>[24]</sup> und  $\text{Cp}^{3t}\text{Al}$  ( $\text{Cp}^{3t} = 1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2$ )<sup>[25]</sup> viergliedrige Heterocyclusen mit drei Substituenten am Gruppe-13- bzw. -15-Element synthetisch realisiert werden können. Interessanterweise wurden zwei verschiedene Formen erhalten, die erwarteten Cyclo-1,3-Dipnicta-2,4-dialane  $[\text{Cp}^x\text{Al}(\mu\text{-PnAr})]_2$  ( $x = *, 3t$ ) und die Kopf-Kopf-verbrückten Dimere, sog. 1,2-Diphospha-3,4-dialumina-cyclobutane. Die experimentellen Ergebnisse wurden durch DFT-Studien untermauert, die die unterschiedliche Reaktivität verschieden substituierter Ausgangsstoffe beleuchteten.

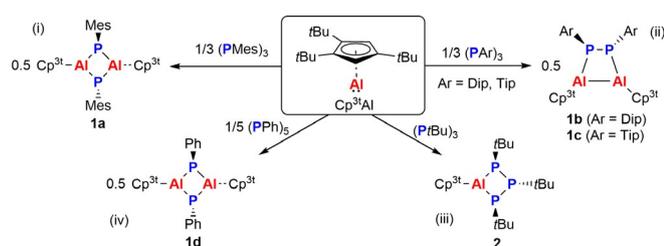
## Ergebnisse und Diskussion

### Diphosphodialane ausgehend von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}$ und $(\text{PR})_3/(\text{PAR})_3$

Triphosphirane  $(\text{PR})_3$  und Cyclooligophosphane im Allgemeinen sind die formalen Oligomere von Phosphinidenen.<sup>[26]</sup> Insbesondere hat sich gezeigt, dass  $(\text{PhP})_3$  mit NHCs zu NHC-Phosphiniden-Addukten des Typs  $\text{NHC}=\text{PPh}$  durch formale Phosphinidenübertragung reagiert.<sup>[27]</sup> Wir stellten daher die Hypothese auf, dass die Kombination von drei Äquivalenten von  $\text{Cp}^{3t}\text{Al}$  mit  $(\text{ArP})_3$  ( $\text{Ar} = \text{Mes}, \text{Dip}, \text{Tip}$ ) die Bildung von  $\text{Cp}^{3t}\text{Al}=\text{PAR}$  ermöglichen sollte, die entweder in monomerer Form oder als dimere Cyclo-Diphosphodialane vorliegen könnten (Schema 3).

Zunächst haben wir die Reaktion von  $(\text{MesP})_3$  mit drei Äquivalenten  $\text{Cp}^{3t}\text{Al}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur untersucht.<sup>[28]</sup> Dies führte zu einem anfänglichen Farbwechsel von Orange, und nach einigen Minuten wurde eine gelbe Lösung erhalten, die ein Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta(^{31}\text{P}) = -174.3$  ppm zeigte und einen vollständigen Verbrauch von  $(\text{MesP})_3$  aufwies.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden vier charakteristische Signale im Alkylbereich nachgewiesen, was auf ein Verhältnis von  $\text{Mes}$  zu  $\text{Cp}^{3t}$  von 1:1 hinweist. Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluollösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten und bestätigten die Bildung von  $[\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\mu\text{-PMes})]_2$  (**1a**). Es muss darauf hingewiesen



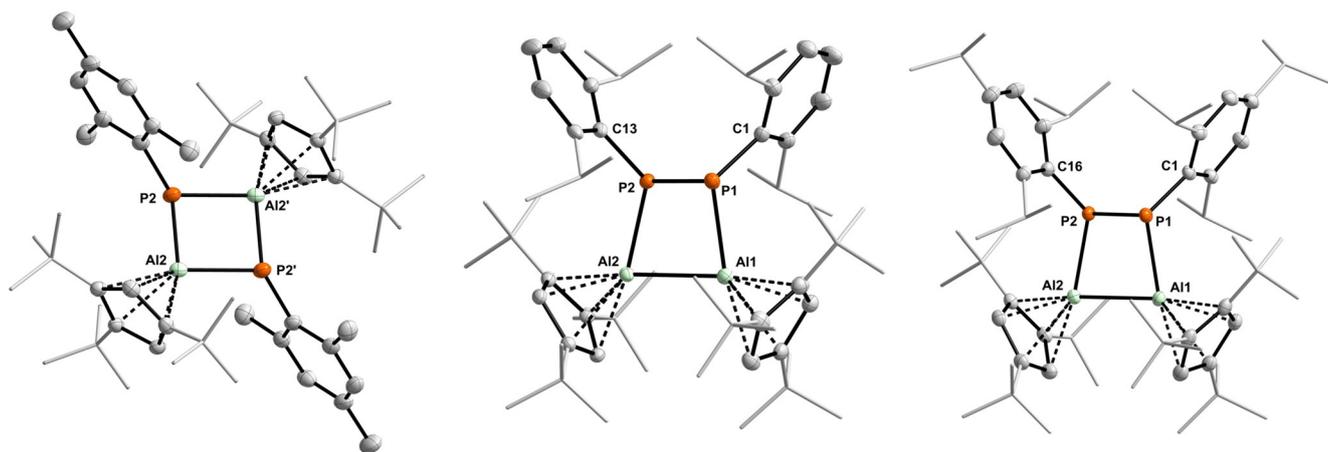
**Scheme 3.** Reaktivität des Alandiyls  $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{Al}$  gegenüber Triphosphiranen (Reaktionen i, ii und iv) und Cyclopentaphosphanen (iii).

werden, dass **1a** nach 30 Minuten aus  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösungen ausfällt, sodass keine zufriedenstellenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten erhalten werden konnten. Wir wechselten daher zu polaren NMR-Lösungsmitteln, aber auch mit  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  ließ sich die Verbindung nicht wieder auflösen. Als Nächstes wendeten wir uns  $(\text{DipP})_3$  und  $(\text{TipP})_3$  zu, die über größere Arylgruppen verfügen. Bei der Kombination des jeweiligen Triphosphirans mit drei Äquivalenten  $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{Al}$  wurde ein allmählicher Farbwechsel des Reaktionsgemischs zu Orange beobachtet, begleitet vom Ausfallen eines mikrokristallinen roten Feststoffs.

In beiden Fällen wurden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum breite, unaufgelöste Multiplettresonanzen bei ca.  $-117$  ppm nachgewiesen. Die Umkristallisation des roten mikrokristallinen Feststoffs aus  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{Ar} = \text{Dip}$ ) oder die langsame Verdampfung einer gesättigten Toluollösung ( $\text{Ar} = \text{Tip}$ ) erbrachte Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse, die zeigten, dass sich  $[\text{Cp}^{\text{3t}}\text{AlPAr}]_2$  ( $\text{Ar} = \text{Dip}$  (**1b**),  $\text{Tip}$  (**1c**)) gebildet hatte, welche die ersten 1,2-Diphospha-3,4-dialuminacyclobutane darstellen. Dies erinnert an die Reaktivität von zwei Äquivalenten  $^{\text{Dip}}\text{TerGa}$  mit  $\text{ToIN}=\text{NTol}$  ( $\text{ToI} = 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$ ), wodurch die entsprechenden 1,2-Diaza-3,4-digallacyclobutane  $[\text{Dip}^{\text{TerGaNTol}}]_2$  entstehen.<sup>[29]</sup> Dies wurde durch die anfängliche Addition von  $\text{ArGa}$  an ein dreigliedriges  $\text{N}_2\text{Ga}$ -Ringsystem und die anschließende Insertion eines zweiten

$\text{ArGa}$  erklärt, wodurch  $[\text{Dip}^{\text{TerGaNTol}}]_2$  entsteht. Folglich wurden Diphosphene als potenzielle Zwischenstufen bei der Bildung von **1b** und **1c** identifiziert. In einer verwandten Studie haben wir gezeigt, dass  $(\text{TipP})_2$  mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  unter Bildung der entsprechenden formalen Diphosphen-Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tip}_2)]$  reagiert.<sup>[22]</sup>

Darüber hinaus haben wir kürzlich gezeigt, dass das Diphosphen  $\text{DipP}=\text{PDip}$  in der  $\text{PET}_3$ -katalysierten reduktiven Kupplungsreaktion von  $\text{DipPBr}_2$  unter Verwendung von  $\text{Zn}$  als Opferreduktionsmittel erhalten werden kann.<sup>[30]</sup> Wir setzten daher  $(\text{DipP})_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Cp}^{\text{3t}}\text{Al}$  um und stellten einen sofortigen Farbwechsel der Reaktionsmischung hin zu einem intensiven Orange fest. Die Bildung von **1b** wurde durch den Nachweis der breiten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta(^{31}\text{P}) = -117$  ppm sowie durch eine Zellbestimmung der aus der Reaktionsmischung ausfallenden Kristalle festgestellt. Ähnlich wie bei **1a** wird eine umfassende Charakterisierung von **1b** und **1c** durch mehrkernige NMR-Spektroskopie durch ihre schlechte Löslichkeit in gängigen NMR-Lösungsmitteln wie  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $\text{thf-d}_8$  oder sogar  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  erschwert. LIFDI-MS-Untersuchungen zeigten die zu erwartenden Peaks für die Molekülionen. **1a–c** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 1).<sup>[28]</sup> **1a** befindet sich auf einem kristallografisch induziertem Inversionszentrum, mit einem zentralen  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -Rechteck mit alternierenden P- und Al-Atomen und P-Al-Abständen von 2.3176(7) bzw. 2.3317(7) Å, welche in guter Übereinstimmung mit den Al-P-Abständen in  $(\text{Mes}^*\text{AlPPh})_3$  [z. B.  $d_{\text{avg}}(\text{Al-P}) = 2.328(3)$  Å] sind.<sup>[16]</sup> Die Winkel am Aluminium  $[90.11(2)^\circ]$  und Phosphor  $[89.89(2)^\circ]$  sind nahezu identisch, und die Mes-Gruppen am P befinden sich in einer *trans*-Orientierung in Bezug auf die  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -Ebene. Die Al- $\text{C}_{\text{Cp}^{\text{3t}}}$ -Abstände variieren von 2.2455(17) bis zu 2.3584(18) Å, was darauf schließen lässt, dass die  $\text{Cp}^{\text{3t}}$ -Einheit  $\eta^5$ -koordinierend vorliegt. Im Gegensatz zu **1a** zeigen **1b** und **1c** einen gefalteten 1,2- $\text{P}_2$ -3,4- $\text{Al}_2$ -Vierring, der ent-



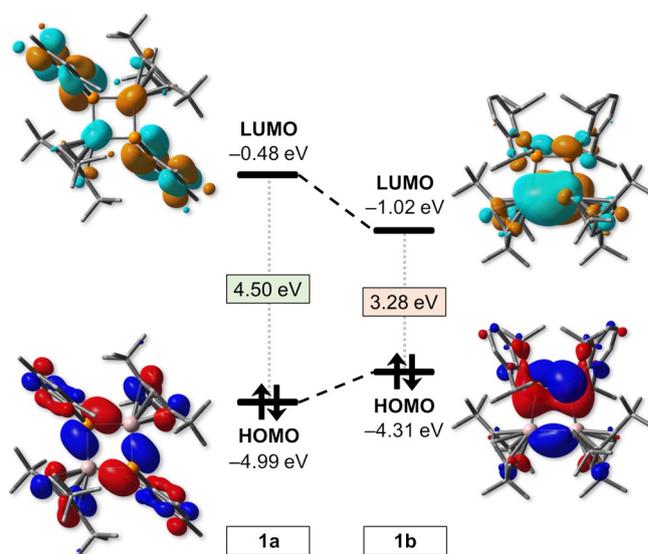
**Abbildung 1.** Molekülstrukturen von **1a**, **1b** und **1c**. ORTEPs wurden bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Zur besseren Übersicht wurden alle H-Atome weggelassen und die Alkyl-Gruppen an den  $\text{Cp}^{\text{3t}}$ , Dip- und Tip-Substituenten als Wireframe dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ( $^\circ$ ) von **1a** (links): P2-Al2 2.3176(7), P2-Al2' 2.3317(7); Al2-P2-Al2' 90.11(2), P2-Al2-P2' 89.89(2); **1b** (Mitte): P1-P1 2.1677(9), Al1-P1 2.4057(9), Al2-P2 2.4090(9), Al1-Al2 2.6947(11); P2-P1-Al1 94.66(3), P1-P2-Al2 94.96(3), P1-Al1-Al2 82.58(3), P2-Al2-Al1 82.47(3); **1c** (rechts): P1-P1 2.1676(4), Al1-P1 2.4090(5), Al2-P2 2.3977(5), Al1-Al2 2.6933(5); P2-P1-Al1 93.617(13), P1-P2-Al2 96.732(13), P1-Al1-Al2 83.846(13), P2-Al2-Al1 81.798(13).

lang der Al1...P2-Achse um ca. 17° gefaltet ist. Die P-P-Bindungen [**1b** 2.1677(9) Å; **1c** 2.1676(4) Å] sind kontrahiert und näher an einer Einfachbindung [z. B. (DipP)<sub>2</sub> 2.0293(7); (TipPBr)<sub>2</sub> 2.2402(8)]. Im Gegensatz dazu sind die Al-Al-Abstände [**1b** 2.6947(11) Å; **1c** 2.6933(5) Å] vergleichsweise groß [z. B. [Al(CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 2.660(1) Å;<sup>[31]</sup> (Cp<sup>3t</sup>AlBr)<sub>2</sub><sup>[32]</sup> 2.586(3) Å, (Dip<sup>Ter</sup>Al)<sub>2</sub>(CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[33]</sup> 2.4946(9) Å], und annähernd identische P1-Al1- und P2-Al2-Bindungen [**1b** 2.4057(9), 2.4090(9) Å; **1c** 2.4090(5), 2.3977(5) Å] werden innerhalb der Ringe detektiert. Die Dip- und Tip-Substituenten sind in Bezug auf die P<sub>2</sub>-Einheit *trans*-orientiert [ $\chi$ (C<sub>Ar</sub>-P-P-C<sub>Ar</sub>) **1b** 94.31; **1c** 93.73°], was in guter Übereinstimmung mit der Struktur von [Dip<sup>Ter</sup>GaN Tol]<sub>2</sub> ist [ $\chi$ (C<sub>Tol</sub>-N-N-C<sub>Tol</sub>) 77.5°].<sup>[29]</sup> Die Winkel am P-Atom innerhalb des viergliedrigen Rings sind größer als 90° [**1b** 94.96(3), 94.66(3); **1c** 93.617(13), 96.732(13)°], wohingegen die Winkel am Al-Atom eher spitzwinklig sind [**1b** 82.58(3), 82.47(3); **1c** 81.798(13), 83.846(13)°].

Um die Bindungssituation dieser unterschiedlichen Phosphor-Aluminium-Heterocyclen zu untersuchen, führten wir DFT-Berechnungen für **1a** und **1b** auf dem PBE0-D3(BJ)/def2-SVP-Theorieniveau durch.<sup>[34]</sup> Für **1a** betragen die Mayer-Bindungsordnungen der P-Al-Bindungen ca. 0.88,<sup>[35]</sup> was darauf hindeutet, dass diese Bindungen keinen Doppelbindungscharakter aufweisen, was mit den Strukturdaten übereinstimmt. Ladungsanalysen zeigen, dass die Phosphoratome teilweise negativ sind, während die Aluminiumzentren positiv sind. Dementsprechend weisen Berechnungen der natürlichen Bindungsorbitale (NBO)<sup>[36]</sup> und der intrinsischen Bindungsorbitale (IBO)<sup>[37]</sup> darauf hin, dass die Al-P-Bindungen zum Phosphor hin polarisiert sind (siehe Abbildung S41). Das HOMO von **1a** zeigt hauptsächlich Beiträge der Phosphorzentren, während sich das LUMO hauptsächlich im  $\pi$ -System der Mes-Substituenten befindet (Abbildung 2, links). Auf dem PBE0-D3(BJ)/def2-SVP-Theorieniveau beträgt die HOMO-LUMO-Lücke von **1a** 4.50 eV.

Nach den Berechnungen der Mayer-Bindungsordnungen finden sich in **1b** P-P- (1.06) und Al-Al-Einfachbindungen (0.86), was die auf den Molekülstrukturdaten basierende Zuordnung unterstützt. Das HOMO von **1b** wird am besten als Linearkombination der freien Elektronenpaare der Phosphoratome beschrieben, während sich das LUMO im  $\pi$ -Bereich des Al-Al-Motivs befindet (Abbildung 2, rechts). Das HOMO von **1b** ist im Vergleich zu dem von **1a** um ca. 0.7 eV destabilisiert, während das LUMO um ca. 0.5 eV stabilisiert ist. Infolgedessen ist die HOMO-LUMO-Lücke von **1b** (3.25 eV) deutlich kleiner als die von **1a**. Dies deutet darauf hin, dass der alternierende Al<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Heterozyklus stabiler ist als sein Kopf-Kopf-verbrücktes Gegenstück, wenn die durch die Substituenten verursachte sterische Hinderung vernachlässigbar ist, was durch weitere Berechnungen bestätigt wird (siehe unten).

Anschließend testeten wir alkylsubstituierte Cyclo-Oligophosphane als Phosphinidenquelle, um den Einfluss des P-Substituenten zu evaluieren. Bei der Umsetzung von (PrBu)<sub>3</sub><sup>[38]</sup> mit drei Äquivalenten Cp<sup>3t</sup>Al (Schema 3, Reaktion iii) wurde im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine neue Spezies mit einem AX<sub>2</sub>-Spinsystem detektiert ( $\delta(^{31}\text{P}) = 76.1, -60.6$  ppm;  $J_{\text{PP}} = 210.6$  Hz), und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde nicht



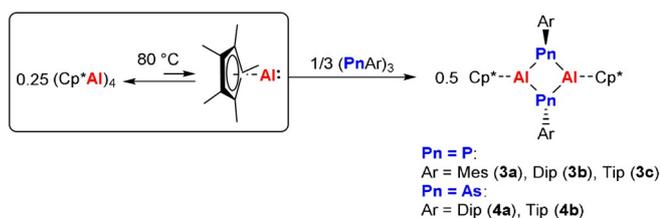
**Abbildung 2.** Kanonische Kohn-Sham-Molekülorbitale von **1a** und **1b** auf dem PBE0-D3(BJ)/def2-SVP-Theorieniveau. Isovalues: 0.03 a.u.

umgesetztes Cp<sup>3t</sup>Al detektiert, was die Bildung des viergliedrigen Ringes [Cp<sup>3t</sup>Al(PrBu)<sub>3</sub>] (**2**) anzeigte. Dies entspricht der Bildung von [Cp\*Al(PrBu)<sub>3</sub>]<sup>[39]</sup> und [(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CGa(PrBu)<sub>3</sub>]<sup>[40]</sup> die in einer Ringexpansionsreaktion ausgehend von (PrBu)<sub>3</sub> und der jeweiligen E(I)-Quelle gebildet werden. Die Umsetzung des Cyclo-Pentaphosphans (PPh)<sub>5</sub> mit fünf Äquivalenten Cp<sup>3t</sup>Al führte zur Bildung einer neuen Spezies mit einem <sup>31</sup>P-NMR-Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}) = -130.6$  ppm und einem Ph-zu-Cp<sup>3t</sup>-Verhältnis von 1:1 gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (Schema 3, Reaktion iv). Die Formulierung als 1,3-Diphospha-2,4-dialan [Cp<sup>3t</sup>Al( $\mu$ -PPh)<sub>2</sub>] (**1d**) wurde unterstützt durch Einkristallröntgenstrukturanalyse an Kristallen, die durch langsames Verdampfen einer gesättigten C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Lösung von **1d** erhalten wurden. Die geometrischen Parameter von **1d** sind annähernd identisch zu denen von **1a**, und die Ph-Ringe sind in Bezug auf die Al<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ebene *trans*-orientiert. Der AlP<sub>3</sub>-Ring in **2** ist entlang P1...P3 um ca. 10.7° minimal gefaltet, mit einer all-*trans*-Orientierung der *t*Bu-Gruppen am Phosphor und einem  $\eta^5$ -koordinierten Cp<sup>3t</sup>-Ring am Aluminium. Die P-Al-Abstände [P1-Al1 2.3764(11), P3-Al1 2.3829(12)] sind minimal größer als in [Cp\*Al(PrBu)<sub>3</sub>] [2.359(1), 2.360(1) Å],<sup>[39]</sup> was auf den Einfluss der sterisch anspruchsvolleren Cp<sup>3t</sup>-Gruppe hinweist. Folglich ist der Faltungswinkel in **1d** kleiner als in [Cp\*Al(PrBu)<sub>3</sub>] (18.7°).<sup>[39]</sup>

### Dipnictodialane ausgehend von Cp\*Al und (PAr)<sub>3</sub>

Als Nächstes untersuchten wir, ob Cp\*Al, das bei 80°C aus (Cp\*Al)<sub>4</sub> erzeugt wird,<sup>[24a,41]</sup> eine ähnliche Reaktivität wie Cp<sup>3t</sup>Al aufweisen würde. Zunächst wurde (PAr)<sub>3</sub> mit 0.75 Äquivalenten (Cp\*Al)<sub>4</sub> kombiniert und die Mischungen über Nacht auf 80°C erhitzt, was zu farblosen Lösungen führte (Schema 4).

Die Analyse mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie ergab eine vollständige Umwandlung der Triphosphirane, und es wurden



**Scheme 4.** Reaktivität von  $\text{Cp}^*\text{Al}$  gegenüber Aryl-substituierten Cyclo-tripnictanen, wobei  $[\text{Cp}^*\text{Al}(\mu\text{-PnAr})_2]$  ( $\text{Pn} = \text{P}$ , **3a–c**;  $\text{Pn} = \text{As}$ , **4a–b**) erhalten wurde.

Spezies mit einem Singulett bei  $\delta(^{31}\text{P}) = -208.2$  ( $\text{Ar} = \text{Mes}$ ),  $-230.6$  ( $\text{Ar} = \text{Dip}$ ) und  $-231.6$  ppm ( $\text{Ar} = \text{Tip}$ ) detektiert. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde ein scharfes Signal für die  $\text{Cp}^*$ -Gruppe beobachtet, was auf eine  $\eta^5$ -Koordination hinweist, und Signale für die Arylgruppen deuten auf ein Verhältnis von  $\text{Cp}^*$  zu den Arylgruppen von 1:1 hin. Es ist zu beobachten, dass bei **3a–c** die Arylgruppen auf der NMR-Zeitskala frei rotieren können, wie aus einer minimalen Anzahl von Signalen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ersichtlich ist (z.B. wurde keine Aufspaltung für die *o*-Me-Gruppen (**3a**) oder die *o*-*i*Pr-Gruppen (**3b–c**) beobachtet). Nach Verdampfung des Lösungsmittels und Extraktion mit *n*-Hexan wurden aus konzentrierten Filtratlösungen bei  $-30^\circ\text{C}$  Kristalle in Röntgenqualität gewonnen. In allen drei Fällen wurde die Bildung der 1,3-Diphospha-2,4-dialane  $[\text{Cp}^*\text{Al}(\mu\text{-PAr})_2]$  ( $\text{Ar} = \text{Mes}$  **3a**, Dip **3b**, Tip **3c**; Abbildung 3, links; Tabelle 1) nachgewiesen. **3a–c** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül in der Elementarzelle, wobei die  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -Ringe auf einem Inversionszentrum lokalisiert sind. In Überein-

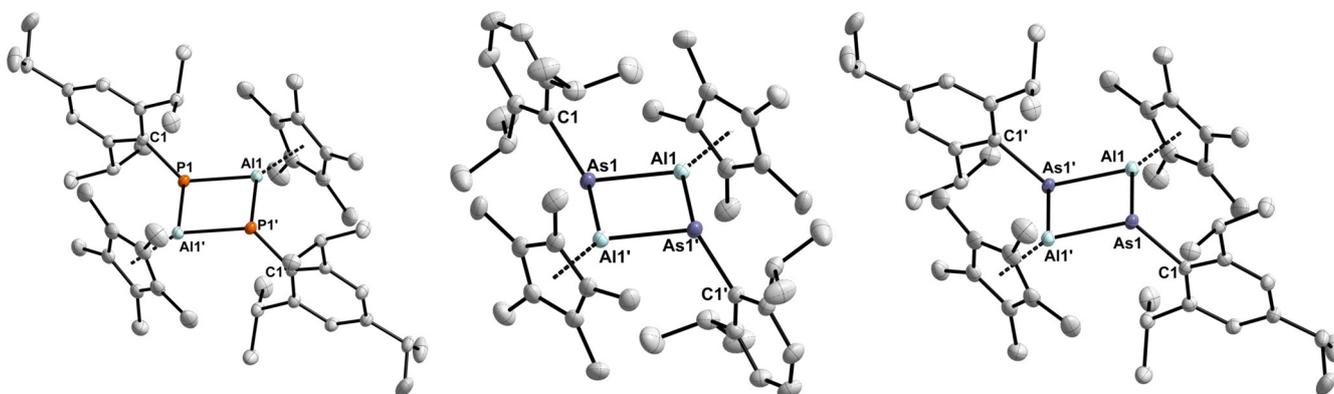
stimmung mit den Molekülstrukturen von **1a** und **1d** ist der zentrale planare  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -Ring ein Parallelogramm mit zwei unterschiedlichen Al-P-Abständen [**3a** 2.3218(16), 2.3226(15); **3b** 2.3068(11), 2.3448(12); **3c** 2.3099(6), 2.3395(6) Å] und Winkeln am P [**3a** 86.06(4); **3b** 89.00(3); **3c** 91.205(18)] und Al [**3a** 93.94(4); **3b** 91.00(3); **3c** 88.796(19)], die minimal von  $90^\circ$  abweichen. Die Phosphoratome sind trigonal-pyramidal koordiniert, auch wenn ein erheblicher Grad an Planarisierung entsprechend der Winkelsummen am P zu erkennen ist [**3a** 326.01; **3b** 334.60; **3c** 332.816°].

Viergliedrige  $\text{Al}_2\text{As}_2$ -Heterocyclen sind selten, und beispielsweise wurden die cyclischen Spezies mit einer Schmetterlingskonformation  $[(\text{Et}_3\text{N})\text{ClAl}(\mu\text{-AsSi}(\text{CMe}_2\text{iPr})\text{Me}_2)]_2$ <sup>[42]</sup> und  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{HAl}(\mu\text{-AsR})_2]$  ( $\text{R} = \text{Si}^i\text{Pr}_3$ ,  $\text{SiMe}_2(\text{CMe}_2\text{iPr})$ )<sup>[43]</sup> beschrieben, bei denen das Arsenzentrum dreifach und das Aluminiumzentrum vierfach, durch die Bindung zu einer Lewis-Base, koordiniert ist. Weitere Beispiele mit 4-fach koordinierten Al- und As-Zentren wurden von der Power-Gruppe durch die Kombination des kinetisch stabilisierten primären Alans  $^{\text{Mes}}\text{TerAlH}_2$  mit flüssigem  $\text{PhAsH}_2$  in der Bulkphase synthetisiert, was zu  $[\text{MesTer}(\text{H})\text{Al-As}(\text{H})\text{Ph}]_2$  führt.<sup>[44]</sup> In Analogie zur Synthese von **3a–c** gingen wir davon aus, dass arylsubstituierte Cyclo-Triarsane  $(\text{AsAr})_3$  ( $\text{Ar} = \text{Dip}$ , Tip)<sup>[23]</sup> in der Reaktion mit  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  basenfreie Cyclo-Diarsadialane ergeben würden. Die Kombination beider in einem Verhältnis von 4:3 in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und das Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$  über Nacht ergaben farblose Lösungen, die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten, welche denen von **3b** und **3c** ähnlich sind. Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in gesättigten *n*-Hexan-Lösungen bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten und zeigten, dass sich die Ringsysteme  $[\text{Cp}^*\text{Al}(\mu\text{-AsAr})_2]$  ( $\text{Ar} = \text{Dip}$

**4a**, Tip **4b**) tatsächlich gebildet hatten. **4a** und **4b** sind farblose Feststoffe, die in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem inversionssymmetrischen Molekül in der Elementarzelle kristallisieren (Abbildung 3, Mitte, rechts; Tabelle 1). Wie zuvor, wird der zentrale  $[\text{Al}(\mu\text{-As})_2]$ -Ring am besten als Parallelogramm mit unterschiedlichen As-

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der  $\text{Cp}^*$ -substituierten Ringsysteme **3a–c**, **4a** und **4b**.

	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>
Pn1-Al1 [Å]	2.3218(16)	2.3068(11)	2.3099(6)	2.4106(8)	2.4160(5)
Pn1-Al1' [Å]	2.3226(15)	2.3448(12)	2.3395(6)	2.4462(16)	2.4445(5)
Al1-Pn1-Al1' [°]	86.06(4)	89.00(3)	91.205(18)	87.27(5)	86.990(15)
Pn1-Al1-Pn1' [°]	93.94(4)	91.00(3)	88.796(19)	92.73(5)	93.009(15)
$\Sigma(\angle\text{Pn})$ [°]	326.01	334.60	332.816	328.51	324.49



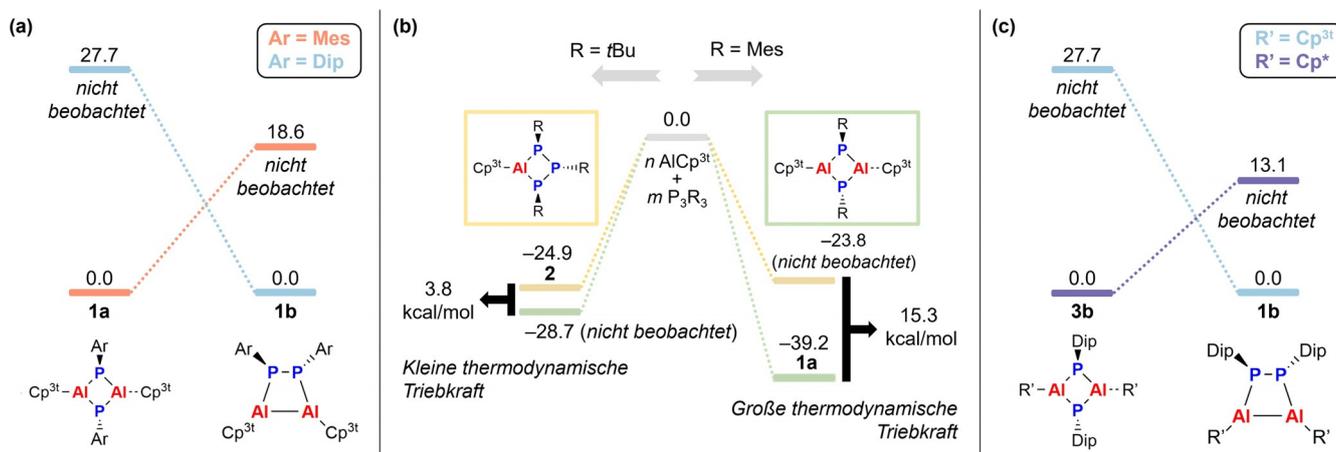
**Abbildung 3.** Molekülstrukturen von **3c** (links), **4a** (Mitte) und **4b** (rechts). ORTEPs wurden bei einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet. H-Atome wurden nicht dargestellt, und der  $\eta^5$ -Kordinationsmodus des  $\text{Cp}^*$  ist durch gestrichelte Linien zwischen Al und dem Mittelpunkt des Cp-Ringes gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Al-Abständen [**4a** 2.4106(8), 2.4462(16); **4b** 2.4160(5), 2.4445(5)] beschrieben, und die Winkel innerhalb des Ringes am Arsen sind kleiner als  $90^\circ$  [**4a** 87.27(5); **4b** 86.990(15) $^\circ$ ] und größer als  $90^\circ$  am Aluminium [**4a** 92.73(5); **4b** 93.009(15) $^\circ$ ], wobei das Arsenatomb signifikant planarisiert ist [ $\Sigma(\angle \text{As})$  **4a** 328.51; **4b** 324.49 $^\circ$ ]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Struktur von  $[\text{Mes}^*\text{AlAsPh}]_3$ , welche von Power und Mitarbeitern beschrieben wurde [ $d_{\text{avg}}(\text{Al-As}) = 2.430(5) \text{ \AA}$ ;  $\Sigma(\angle \text{As}) = 319.7(3.0)^\circ$ ].<sup>[16]</sup>

### Stabilität der Dipnictadialane auf der Basis von DFT-Rechnungen

In diesem Abschnitt analysieren wir die sterischen und elektronischen Faktoren, die die bevorzugte Bildung von  $\text{Al}_2\text{P}_2$ - (alternierendes oder Kopf-Kopf-Isomer) und  $\text{AlP}_3$ -Heterocyclen auf der Grundlage thermodynamischer Argumente diktieren. Alle Berechnungen wurden auf der Theoriestufe SMD(Lösungsmittel = Benzol)<sup>[45]</sup>/PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP<sup>[34]</sup> auf der Basis der optimierten Gasphasenstrukturen (PBE0-D3(BJ)/def2-SVP) durchgeführt (siehe SI für weitere Einzelheiten). Unsere Experimente haben gezeigt, dass ein alternierender  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -Ring ausgehend von  $\text{Cp}^{3t}\text{Al}$  und  $(\text{PAr})_3$  ( $\text{Ar} = \text{Mes}$ ) gebildet wird, wohingegen ein Kopf-Kopf-verknüpfter  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -Ring erhalten wird, wenn sterisch anspruchsvollere Aryl-Gruppen (Dip, Tip) verwendet werden. Die relative freie Gibbs-Energie von **1a**, **1b** und ihren unbeobachteten Isomeren,  $[\text{Cp}^{3t}\text{AlPAr}]_2$  bzw.  $[\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\mu\text{-PDip})]_2$ , ist in Abbildung 4a dargestellt. Die Kopf-Kopf-verknüpfte Verbindung **1b** ( $\text{Ar} = \text{Dip}$ ) ist 27.7 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als ihr alternierendes Isomer  $[\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\mu\text{-PDip})]_2$ . Dies deutet darauf hin, dass bei sterisch anspruchsvolleren Substituenten das thermodynamische Reaktionsprodukt das Kopf-Kopf-Isomer ist und seine Isomerisierung zur alternierenden Struktur thermodynamisch ungünstig ist. Werden jedoch sterisch weniger anspruchsvolle Substituenten an den Phosphoratomen verwendet, wie z. B. Mes-Substituenten, wird das

alternierende Isomer zum thermodynamisch begünstigten Produkt (für  $\text{Ar} = \text{Mes}$  wird eine freie Gibbs-Energie von 18.6 kcal mol<sup>-1</sup> gefunden, die das alternierende Isomer begünstigt). Diese Ergebnisse stimmen hervorragend mit den experimentellen Befunden überein und zeigen, dass thermodynamische Überlegungen bereits ausreichen, um die Bevorzugung von Kopf-Kopf- oder alternierenden Isomeren im Verlauf der Reaktion vorherzusagen. Ein weiteres wichtiges experimentelles Ergebnis ist, dass die Reaktion von  $\text{Cp}^{3t}\text{Al}$  mit  $(\text{PR})_3$  ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ) zu einem  $\text{AlP}_3$ -Heterocyclen führt, während das alternierende  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -System gebildet wird, wenn  $\text{R} = \text{Mes}$ . Um dieses unterschiedliche Reaktivitätsprofil zu erklären, wird in Abbildung 4b die freie Gibbs-Energie der Reaktion, die zu den Verbindungen  $[\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\mu\text{-PMes})]_2$  (**1a**, Schema 3, Reaktion i),  $[\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{PrBu})]_3$  (**2**, Schema 3, Reaktion iii) und zu den entsprechenden Spezies  $[\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{PMes})]_3$  und  $[\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\mu\text{-PrBu})]_2$  führt, verglichen. Unsere Ergebnisse zeigen, dass für beide R-Gruppen der alternierende  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -Heterocyclen das thermodynamische Produkt ist. Im Falle von  $\text{R} = \text{Mes}$  wird jedoch eine größere thermodynamische Triebkraft für die Bildung des alternierenden  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -Systems festgestellt, da der Unterschied in der freien Gibbs-Energie zwischen den beiden möglichen Isomeren ca. 15 kcal mol<sup>-1</sup> beträgt. Umgekehrt beträgt die Differenz der freien Gibbs-Energie für  $\text{R} = t\text{Bu}$  nur 4 kcal mol<sup>-1</sup>. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass sterische Faktoren für die unterschiedlichen Reaktivitätsmuster verantwortlich sind. Dabei verhindern die sterisch anspruchsvollen  $t\text{Bu}$ -Gruppen die Bildung alternierender  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -Heterocyclen, indem sie ihre Stabilität im Vergleich zum  $\text{AlP}_3$ -System verringern, welches vermutlich das erste Zwischenprodukt ist, das bei der Reaktion von  $\text{Cp}^{3t}\text{Al}$  und  $(\text{PR})_3$  gebildet wird. Schließlich haben wir auch DFT-Berechnungen durchgeführt, um die Reaktivitätstrends bei Verwendung von  $\text{Cp}^*\text{Al}$  zu erklären. Wie in Schema 4 dargestellt, wird bei Verwendung von  $\text{Cp}^*\text{Al}$  das alternierende  $[\text{Cp}^*\text{Al}(\mu\text{-PR})]_2$ -Isomer für  $\text{R} = \text{Mes}$ , Dip, Tip gefunden, während für  $\text{Cp}^{3t}$  das Kopf-Kopf-Isomer  $[\text{Cp}^{3t}\text{AlPR}]_2$  für  $\text{R} = \text{Dip}$ , Tip gefunden wird. Die relativen

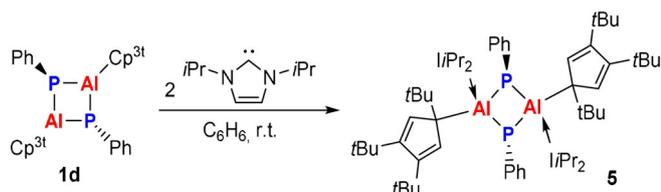


**Abbildung 4.** Thermodynamische Profile der verschiedenen vorgestellten Phosphor-Aluminium-Heterocyclen. a) Vergleich der alternierenden  $[\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\mu\text{-PAr})]_2$ - und Kopf-Kopf-verbundenen  $[\text{Cp}^{3t}\text{AlPAr}]_2$ -Strukturen für  $\text{Ar} = \text{Mes}$ , Dip. b) Vergleich der freien Reaktionsenergien der Bildung der Heterocyclen  $[\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{PR})_3]$  und  $[\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\mu\text{-PR})]_2$  ( $\text{R} = t\text{Bu}$ , Mes). c) Vergleich der alternierenden  $[\text{R}'\text{Al}(\mu\text{-PDip})]_2$ - und Kopf-Kopf- $[\text{R}'\text{AlPDip}]_2$ -Strukturen für  $\text{R}' = \text{Cp}^{3t}$ ,  $\text{Cp}^*$ . Alle Energien sind in kcal mol<sup>-1</sup> angegeben.

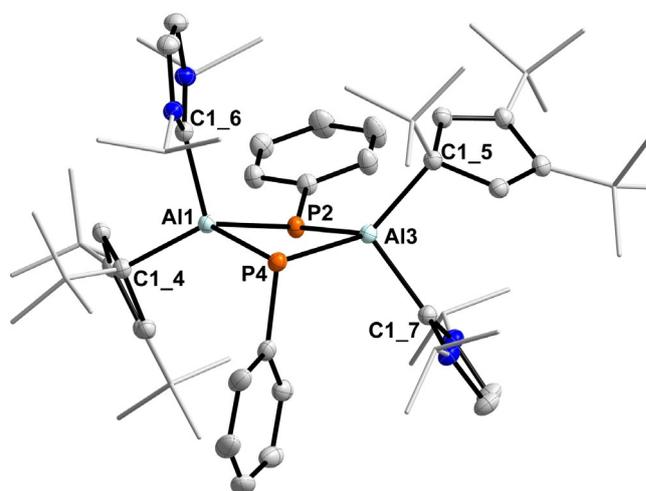
freien Gibbs-Energien der Diphosphadialan-Systeme mit R = Dip und Cp<sup>3t</sup>Al- und Cp<sup>\*</sup>Al-Fragmenten sind in Abbildung 4c dargestellt. Unsere Ergebnisse zeigen, dass **1b** zwar gegenüber seinem alternierenden Isomer bevorzugt wird, wenn R = Dip ist, dass aber die Verringerung des sterischen Anspruchs der Al-Substituenten die Trends bei den freien Gibbs-Energien umkehrt, wobei das Kopf-Kopf-Isomer [Cp<sup>\*</sup>AIPDip]<sub>2</sub> 13.1 kcal mol<sup>-1</sup> energetisch ungünstiger als **3b** ist. Ähnlich wie in den vorangegangenen Fällen beeinflussen die sterischen Eigenschaften der Substituenten die Trends der freien Gibbs-Energien der entsprechenden Heterocyclen drastisch und diktieren letztlich das Reaktivitätsprofil der hier untersuchten Diphosphadialan-Systeme. Die bevorzugten Produkte aus den in dieser Arbeit dargestellten Reaktionen werden durch thermodynamische Überlegungen effektiv vorhergesagt.

### Reaktivität von Diphosphadialanen gegenüber Lewis-Basen

Lewis-Base-stabilisierte Dipnictadialane sind beschrieben worden,<sup>[15,43]</sup> und **1d**, mit einer eher kleinen Ph-Gruppe an den Phosphoratomen, wurde mit zwei Äquivalenten des NHC IiPr<sub>2</sub> (IiPr<sub>2</sub> = (HCNiPr)<sub>2</sub>C) umgesetzt. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigte eine neue Spezies bei δ(<sup>31</sup>P) = -123.3 ppm, was im Vergleich zu **1d** minimal entschirmt ist und auf die Bildung des Bis-NHC-Addukts [Cp<sup>3t</sup>(IiPr<sub>2</sub>)Al(μ-PPh)]<sub>2</sub> (**5**, Schema 5) hindeutet. Dies wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse von Kristallen bestätigt wurde, die durch langsames Verdampfen einer C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Lösung erhalten wurden (Abbildung 5). Die Molekülstruktur zeigt, dass IiPr<sub>2</sub> an beide Al-Atome koordiniert und eine *trans*-Anordnung in Bezug auf den Al<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ring einnimmt, was mit einer haptotropen Verschiebung von η<sup>5</sup> nach η<sup>1</sup> der Cp<sup>3t</sup>-Gruppe einhergeht.<sup>[46]</sup> Dies ähnelt der Clusterverbindung [(Cp<sup>\*</sup>Al(IME<sub>4</sub>))(μ,η<sup>3</sup>:η<sup>4</sup>-P<sub>3</sub>)FeCp<sup>\*</sup>] mit einer η<sup>1</sup>-koordinierten Cp<sup>\*</sup>-Gruppe am Aluminium, die einen Al-C<sub>NHC</sub>-Abstand [2.017(6) Å] aufweist, der geringer ist als der von **5** [2.100(2), 2.083(2)].<sup>[47]</sup> In der verwandten Verbindung [(IiPr<sub>2</sub>)HAl(μ-PsiPh<sub>2</sub>tBu)]<sub>2</sub> weisen die NHCs eine *cis*-Orientierung auf.<sup>[15]</sup> Überraschenderweise befindet sich eines der Ringphosphoratom nun in einer nahezu planaren Koordinationsumgebung (Σ(∠P2) = 347.87°), wohingegen das andere nun eher eine ideal trigonal-pyramidale Koordinationsumgebung zeigt (Σ(∠P1) = 299.83°). Dies geht mit einer Verformung des vormals planaren, nahezu rechteckigen Al<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Rings einher, der nun um ca. 16° entlang der P1...P2-Achse gefaltet ist, wodurch sich eine Schmetterlingskonformation ergibt, die mit [(IiPr<sub>2</sub>)HAl(μ-



**Scheme 5.** Reaktion von **1d** mit dem NHC IiPr<sub>2</sub>, die zur Bildung des Bis-NHC-Adduktes **5** führt.



**Abbildung 5.** Molekülstruktur von **5**. ORTEPs wurden bei einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet, H-Atome werden nicht dargestellt, und Alkyl-Substituenten am Cp<sup>3t</sup> und IiPr<sub>2</sub> wurden als Wireframe gerendert. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von **5**: P2-Al1 2.3371(7), P2-Al3 2.3335(5), Al3-P4 2.4206(6), Al1-P4 2.4009(5), P2-C1 1.825(2), P4-C1 1.846(2), Al1-C1 4 2.084(1), Al3-C1 5 2.092(1), Al1-C1 6 2.100(2), Al3-C1 7 2.083(2); Al1-P2-Al3 91.49(2), P2-Al3-P4 87.98(2), Al3-P4-Al1 87.87(2), P4-Al1-P2 88.37(2), Al1-P2-C1 128.61(6), Al1-P4-C1 104.08(5).

PSiPh<sub>2</sub>tBu)]<sub>2</sub> übereinstimmt. Die Al-P-Bindungen zeigen ein Paar längerer [Al3-P4 2.4206(6), Al1-P4 2.4009(5) Å] und kürzerer [P2-Al1 2.3371(7), P2-Al3 2.3335(5) Å] Bindungen, wobei die kleineren Abstände zum planaren Phosphoratom bestehen. Die Molekülstruktur würde zwei chemisch und magnetisch unterschiedliche Phosphoratom und folglich zwei Dubletts im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum implizieren. So wurde eine Lösung von **5** in Toluol-d<sub>8</sub> auf -80 °C abgekühlt, was zu einer Aufspaltung der Singulettresonanz bei Raumtemperatur in zwei Dubletts bei δ(<sup>31</sup>P) = -122.6 und -129.7 ppm (*J*<sub>PP</sub> = 67.1 Hz) führte. Dies deutet auf einen raschen Austausch zwischen den Phosphorpositionen in Lösung bei Raumtemperatur, aber auch bei niedrigeren Temperaturen hin, da ansonsten eine erhebliche Entschirmung des planarierten P-Atoms zu erwarten wäre.

### Zusammenfassung

Pnictaalumene zeichnen sich durch sich abwechselnde Lewis-saure Gruppe-13- und elektronenreiche Gruppe-15-Atome aus, was in einer Neigung zur Oligomerisierung resultiert. Bislang wurden die dazugehörigen Dimere, die Cyclo-Dipnictadialane, nur als Lewis-Basen-Addukte synthetisiert. Hier zeigen wir, dass die Verwendung von Cyclo-Tripnictanen (ArPn)<sub>3</sub> (Ar = Mes, Dip, Tip; Pn = P, As) in Verbindung mit Cp<sup>x</sup>Al (x = \*, 3t) die ersten Beispiele von basenfreien Cyclo-Dipnictadialanen liefert. Mit kleinen Aryl-Substituenten am Pnictogen werden mit Cp<sup>3t</sup>Al (**1a**, **1d**) und Cp<sup>\*</sup>Al (**3a-c**, **4a-b**) in allen Fällen die Ringe mit alternierenden P- und Al-Atomen des Typs [Cp<sup>x</sup>Al(μ-PnAr)]<sub>2</sub> erhalten, deren Bildung thermodynamisch begünstigt ist. Interessanterweise werden die Kopf-Kopf-verbundenen 1,2-Diphos-

pha-3,4-dialumina-cyclobutane, **1b** und **1c**, bevorzugt, wenn sowohl die Substituenten am Phosphor als auch die am Aluminium sterisch anspruchsvoll sind. Diese Studie zeigt deutlich 1) das Potenzial von Cyclo-Tripnictanen als Bausteine für die Implementierung von PnAr-Einheiten in ungewöhnliche kleine Moleküle und 2) dass basenfreie Cyclo-Dipnictadialane durch eine geschickte Wahl der Substituenten am Aluminium und am Pnictogen synthetisch realisierbar sind. Studien zur Reaktivität der hier vorgestellten Ringsysteme im Hinblick auf ihr Potenzial, als Quelle für monomere Pnictaalumene zu fungieren, sind derzeit im Gange.

## Danksagung

C.H.-J. dankt Prof. M. Beller für seine kontinuierliche Unterstützung und dankt für die Unterstützung durch ein Exploration Grant der Boehringer Ingelheim Stiftung (BIS) und der GSO für eine Förderung im Rahmen des Klaus-Tschira-Boost-Fonds. Wir danken unseren technischen und analytischen Mitarbeitern für ihre Hilfe, insbesondere Dr. Anke Spannenberg für ihre Unterstützung bei der Röntgenkristallstrukturanalyse. F.F. dankt der Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) und der Alexander von Humboldt (AvH)-Stiftung für ein Capes-Humboldt-Postdoktorandenstipendium. J.T.G. dankt der AvH-Stiftung für die finanzielle Unterstützung und der Regierung von Kanada für ein Banting-Stipendium. H.B. dankt für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Aluminium · Carbene · Hauptgruppenelemente · Kleine Ringsysteme · Phosphor

- [1] N. Davidson, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 316–324.
- [2] A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. Geerts, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. M. Power, S. T. Schwab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1543–1545.
- [3] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. Ruiz, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1150–1151; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1169–1171.
- [4] U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4409–4412; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4541–4544.
- [5] M. Bodensteiner, U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4629–4633; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4700–4704.
- [6] M. A. K. Weinhardt, A. S. Lisovenko, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5541–5545; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5586–5590.
- [7] M. A. K. Weinhardt, M. Seidl, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3806–3811; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 3850–3855.
- [8] S. Schulz, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 1–37.

- [9] L. K. Krannich, C. L. Watkins, S. J. Schauer, C. H. Lake, *Organometallics* **1996**, *15*, 3980–3984.
- [10] M. Fischer, S. Nees, T. Kupfer, J. T. Goettel, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4106–4111.
- [11] a) D. W. N. Wilson, J. Feld, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 20914–20918; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 21100–21104; b) D. W. N. Wilson, J. Feld, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22057–22061; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 22228–22232.
- [12] a) M. K. Sharma, C. Wölper, G. Haberhauer, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6784–6790; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 6859–6865; b) M. K. Sharma, C. Wölper, G. Haberhauer, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21784–21788; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 21953–21957.
- [13] C. Helling, C. Wölper, S. Schulz, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5053–5056.
- [14] C. Ganesamoorthy, C. Helling, C. Wölper, W. Frank, E. Bill, G. E. Cutsail, S. Schulz, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 87.
- [15] M. Kapitein, M. Balmer, L. Niemeier, C. von Hänisch, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6275–6281.
- [16] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791–797.
- [17] a) G. E. Coates, J. G. Livingstone, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1000–1008; b) G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 61–75; c) P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 7–18; d) P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, G. L. Wood, C. K. Narula, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 871–879; e) D. Dou, G. W. Linti, T. Chen, E. N. Duesler, R. T. Paine, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3626–3634; f) G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880.
- [18] a) K. Knabel, T. M. Klapötke, H. Nöth, R. T. Paine, I. Schwab, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1099–1108; b) A. N. Price, G. S. Nichol, M. J. Cowley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9953–9957; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10085–10089.
- [19] B. Kaufmann, H. Nöth, R. T. Paine, K. Polborn, M. Thomann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1446–1448; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1534–1536.
- [20] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881.
- [21] P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopfer, F. Breher, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8141–8145; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8285–8290.
- [22] A. Schumann, F. Reiß, H. Jiao, J. Rabeah, J.-E. Siewert, I. Krummenacher, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7859–7867.
- [23] A. Schumann, J. Bresien, M. Fischer, C. Hering-Junghans, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 1014–1017.
- [24] a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564–565; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594–595; b) O. Kysliak, H. Görls, R. Kretschmer, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 6377–6383.
- [25] A. Hofmann, T. Tröster, T. Kupfer, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3421–3428.
- [26] a) V. J. Eilrich, E. Hey-Hawkins, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *437*, 213749; b) T. Wellnitz, C. Hering-Junghans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *8*–21.
- [27] T. Krachko, J. C. Slootweg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2734–2754.
- [28] Alle experimentellen Details finden Sie in der Supporting Information. Die Hinterlegungsnummern 2102648, 2102649, 2102650, 2102651, 2102652, 2102653, 2102654, 2102655, 2102656, 2102657 und 2102658 erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinfor-

- tionszentrums Karlsruhe erhältlich: [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).
- [29] R. J. Wright, M. Brynda, J. C. Fettinger, A. R. Betzer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12498–12509.
- [30] J.-E. Siewert, A. Schumann, C. Hering-Junghans, *Dalton Trans.* **2021**, <https://doi.org/10.1039/D1DT03095G>.
- [31] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113–1118.
- [32] A. Hofmann, A. Lamprecht, O. F. González-Belman, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, S. Kachel, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1639–1642.
- [33] C. Cui, X. Li, C. Wang, J. Zhang, J. Cheng, X. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2245–2247; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2303–2305.
- [34] a) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170; b) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029–5036; c) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; d) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; e) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [35] a) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270–274; b) I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *26*, 151–154.
- [36] F. Weinhold, C. R. Landis, E. D. Glendening, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *35*, 399–440.
- [37] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834–4843.
- [38] a) M. Baudler, C. Gruner, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 1311–1312; b) M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 1305–1310.
- [39] C. Üffing, C. v. Hänisch, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1557–1560.
- [40] W. Uhl, M. Benter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3133–3135.
- [41] H. Sitzmann, M. F. Lappert, C. Dohmeier, C. Üffing, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 203–208.
- [42] C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1496–1500.
- [43] M. Driess, S. Kuntz, K. Merz, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1628–1632.
- [44] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1125–1130.
- [45] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [46] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307–318.
- [47] R. Yadav, T. Simler, B. Goswami, C. Schoo, R. Köppe, S. Dey, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9443–9447; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9530–9534.

Manuskript erhalten: 18. August 2021

Akzeptierte Fassung online: 3. September 2021

Endgültige Fassung online: 5. Oktober 2021