



## Hauptgruppenelemente Hot Paper

Zitierweise: Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 6784–6790

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202014381

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202014381

Vielseitiges Gallaphosphen: Von einem Ga-P-Ga-Heteroallylkation über CO<sub>2</sub>-Speicherung hin zu C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungsaktivierung

Mahendra K. Sharma, Christoph Wölper, Gebhard Haberhauer und Stephan Schulz\*

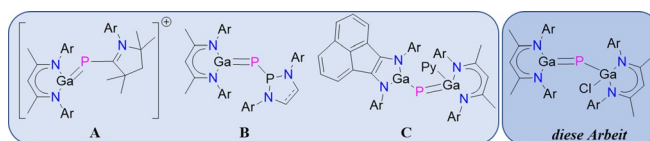
Professor Frank-Gerit Klärner zum 80. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** LGa(Cl)PCO (**1**) reagiert mit LGa zum Gallaphosphen L(Cl)GaPGaL (**2**;  $L = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ ). Die Reaktion von **2** mit [Na(OCP)(Dioxan)<sub>2.5</sub>] liefert LGa(OCP)PGaL (**3**), während Chloridabstraktion mit LiBAR<sup>F</sup><sub>4</sub> zu [LGaPGaL][BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>] (**4**; BAR<sup>F</sup><sub>4</sub> = B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) führt. Das Kation in **4** ist nach quantenchemischen Rechnungen ein heteronukleares Analogon des Allylkations. **2** reagiert reversibel mit CO<sub>2</sub> zu L(Cl)GaP[μ-C(O)O]<sub>2</sub>GaL (**5**) und mit Acetophenon und Aceton selektiv unter C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungsaktivierung zu den Verbindungen **6** und **7**.

## Einleitung

Heteronukleare Gruppe-13–15-Verbindungen RMER' mit M-E-Doppelbindungen (M = B–Ti; E = N–Bi) sind isoelektronisch zu Alkenen.<sup>[1]</sup> Während Verbindungen mit leichten Elementen beider Gruppen in Form von Borapnikten mit B–E-π- (E = N, P, As)<sup>[1]</sup> und Metallaiminen mit M–N-π-Bindungsanteilen (M = Al, Ga, In) bereits beschrieben wurden,<sup>[2]</sup> sind Verbindungen der schweren Homologen aufgrund schwächerer ππ-Orbitalüberlappung nahezu unbekannt. [(Li(thf))<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>{As(Si-Pr<sub>3</sub>)<sub>4</sub>} war die einzige strukturell charakterisierte Spezies,<sup>[3]</sup> bis wir einen Zugang zu neutralen Gallarsenen und -stibenen LGaEGa(X)L (E = As, X = Cl, Br; E = Sb, X = F, Cl, Br, I) und LGaER (ER = AsCp\*, SbTer; Ter = 2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) entwickelten.<sup>[4]</sup> Zudem führte die Halogenidabstraktion von LGa(X)-P(M<sup>cc</sup>AAc) zu Salzen [LGaP(M<sup>cc</sup>AAc)][An] (An = B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Typ **A**).<sup>[5a]</sup> Das Kation [LGaP(M<sup>cc</sup>AAc)]<sup>+</sup> weist einen substantiellen π-Bin-

dungsanteil auf und ist ein heteronukleares Analogon des Allylkations.<sup>[5b,c]</sup> Goicoechea et al. isolierten kürzlich Phosphanylphosphagallene (P')PGaL (P' = (HC)<sub>2</sub>(NAr)<sub>2</sub>P, (H<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>(NAr)<sub>2</sub>P; Typ **B**) und berichteten über Reaktionen mit CO<sub>2</sub>, wobei die P-P-Ga-Einheit als frustriertes Lewis-Paar (FLP) in 1,3-Position reagiert.<sup>[6a]</sup> Die Reaktion des Pyridin-stabilisierten Galliumphosphaketens L'(pyr)GaPCO (L' = Dipp-Bian = 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthen; pyr = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) mit LGa lieferte zudem L'(pyr)GaPGaL (Typ **C**), dessen elektronische Struktur der eines Carbodiphosphorans ähnelt.<sup>[6b]</sup> Weitere Reaktivitätsstudien an schweren Heteroalkenanaloga, die aufgrund der stark polarisierten M-E-Doppelbindung (M<sup>δ+</sup>-E<sup>δ-</sup>) hochreaktiv sein sollten, sind unbekannt.<sup>[4f]</sup> Wir berichten über die Synthese eines Gallaphosphens L(Cl)GaPGaL (**2**) und dessen Reaktionen mit Chloridabstraktionsreagenzien, CO<sub>2</sub>, Acetophenon sowie Aceton (Schema 1).



**Schema 1.** Strukturell charakterisierte Verbindungen mit Ga-P-π-Bindung; Verbindung **B** und L(Cl)GaPGaL (**2**, diese Arbeit) sind echte Gallaphosphene.

## Ergebnisse und Diskussion

2-Phosphaethinolat-substituierte Verbindungen sind vielseitige Startverbindungen für die Synthese niedervalenter Phosphorverbindungen.<sup>[7]</sup> Im Gegensatz zu intensiv untersuchten Verbindungen der 14.<sup>[8]</sup> und 15. Gruppe<sup>[9]</sup> ist die Zahl an Metallaphosphaketenen der 13. Gruppe gering.<sup>[6b,10,11]</sup> Daher interessierte uns LGa(Cl)PCO (**1**) als Startverbindung für die Herstellung des Gallaphosphens L(Cl)GaPGaL (**2**). LGa(Cl)PCO (**1**) wurde als hellgelber Feststoff in 95 % Ausbeute durch Reaktion von LGaCl<sub>2</sub><sup>[12]</sup> mit [Na(OCP)(Dioxan)<sub>2.5</sub>] erhalten. **1** reagiert mit LGa nahezu quantitativ zum Gallaphosphen L(Cl)GaPGaL (**2**), welches als kristalliner, roter Feststoff isoliert wurde (Schema 2).

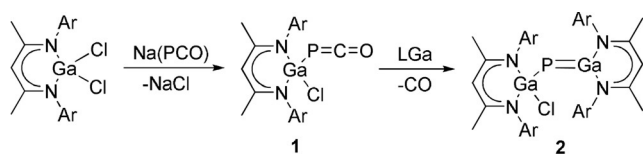
Die Verbindungen **1** und **2** sind löslich in organischen Lösungsmitteln und für Monate unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur lagerfähig. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **1** zeigt zwei Signalsätze für die Dipp-Gruppen des β-Diketiminatliganden, was bereits für Ga-substituierte Gallapniktene,<sup>[4]</sup> Dipniktane,<sup>[13]</sup> Dipniktene,<sup>[14]</sup> Radikale<sup>[15]</sup>

[\*] Dr. M. K. Sharma, Dr. C. Wölper, Prof. Dr. S. Schulz  
Institut für Anorganische Chemie und Center für Nanointegration  
Duisburg-Essen (CENIDE), Universität Duisburg-Essen  
Universitätsstraße 5–7, 45141 Essen (Deutschland)  
[https://www.uni-due.de/ak\\_schulz/index\\_en.php](https://www.uni-due.de/ak_schulz/index_en.php)  
E-Mail: [stephan.schulz@uni-due.de](mailto:stephan.schulz@uni-due.de)

Prof. Dr. G. Haberhauer  
Institut für Organische Chemie  
Universität Duisburg-Essen  
Universitätsstraße 5–7, 45141 Essen (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202014381> zu finden.

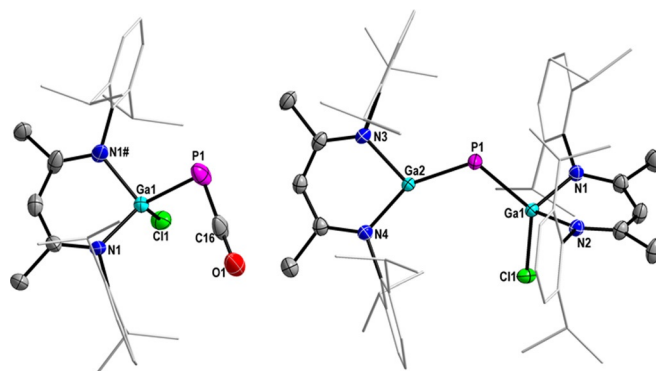
© 2020 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß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



**Schema 2.** Synthese des Gallaphosphaketens  $\text{LGa}(\text{Cl})\text{PCO}$  (**1**) und des Gallaphosphens  $\text{L}(\text{Cl})\text{GaPGaL}$  (**2**).

und andere Komplexe<sup>[16]</sup> beobachtet wurde, während das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **2** einen Signalsatz des  $\beta$ -Diketiminatliganden aufweist. Dies deutet auf einen dynamischen Chloridionenaustausch in Lösung zwischen den Ga-Atomen hin, was durch temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Studien (Abbildung S34) verifiziert wurde. Abkühlen einer Lösung von **2** in Toluol- $d_8$  führte zunächst zu einer Verbreiterung der Signale bei  $-50^\circ\text{C}$ , bis bei  $-80^\circ\text{C}$  schließlich zwei Signale für die  $\gamma$ -C-H-Protonen und drei breite Resonanzen für die  $i$ -Pr-Gruppen des  $\beta$ -Diketiminatliganden in einer relativen Intensität von 2:2:4 detektiert wurden. Dies bestätigt nicht nur die unterschiedliche magnetische Natur der  $\beta$ -Diketiminatliganden, sondern das Auftreten der beiden kleineren Signale deutet auch auf eine gehinderte Rotation der Ga-P-Doppelbindung hin. Die berechnete Aktivierungsbarriere des Chloridionenaustausches zwischen den Ga-Atomen in **2** beträgt  $\Delta E^\ddagger = 8.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Abbildung S49), was das Auftreten eines einzelnen Signalsatzes für den  $\beta$ -Diketiminatliganden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur erklärt. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **1** zeigt das erwartete Dublett des Phosphaketenyl-Kohlenstoffatoms bei 181.6 ppm ( $J_{\text{P-C}} = 100 \text{ Hz}$ ) und das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $-371.4 \text{ ppm}$ . Dieses stimmt mit bekannten Gallaphosphaketenen ( $-354.9$  bis  $-394.6 \text{ ppm}$ )<sup>[6b,11]</sup> überein, während Boraphosphaketene ( $-337.1$  und  $-289.7 \text{ ppm}$ )<sup>[10]</sup> zu höherem Feld verschobene Resonanzen zeigen. Das Singulett in dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **2** ( $-245.8 \text{ ppm}$ ) ist im Vergleich zu dem von **1** ( $-371.4 \text{ ppm}$ ) und  $\text{L}(\text{pyr})\text{GaPGaL}$  ( $-319.0 \text{ ppm}$ )<sup>[6b]</sup> tieffeldverschoben, erscheint aber bei höherem Feld als das Phosphanylphosphagallen ( $-43.0$ ,  $-61.3 \text{ ppm}$ )<sup>[6a]</sup>. Das IR-Spektrum von **1** zeigt in Übereinstimmung mit dem Gallaphosphaketene ( $1910 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[11]</sup> eine starke Absorptionsbande bei  $1936 \text{ cm}^{-1}$  für die PCO-Streckschwingung.

Die Strukturen der Verbindungen **1** und **2** im Festkörper wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 1). **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  und **2** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ .<sup>[17]</sup> Die PCO-Einheit in Verbindung **1** ist über zwei Positionen fehlgeordnet, die ihrerseits jeweils über eine Spiegelebene fehlgeordnet sind, sodass die Bindungslängen und -winkel nicht sinnvoll diskutiert werden können. Das vierfach-koordinierte Ga1-Atom in Verbindung **2** nimmt eine verzerrte tetraedrische Geometrie an, während das dreifach-koordinierte Ga2-Atom eine verzerrte trigonal-planare Geometrie aufweist (Summe der Bindungswinkel  $357.3^\circ$ ). Der Ga-P-Ga-Bindungswinkel im Gallaphosphene **2** ( $113.87(2)^\circ$ ) stimmt mit denen bekannter Gallapniktene  $\text{L}(\text{X})\text{GaEGaL}$  ( $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$ ;  $\text{X} = \text{Halogenide}$ ) ( $111$ – $113^\circ$ )<sup>[4]</sup> überein. Die Ga-P-Bindungslängen in **2** ( $\text{Ga1-P1}$   $2.2688(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{Ga2-P1}$   $2.1613-$

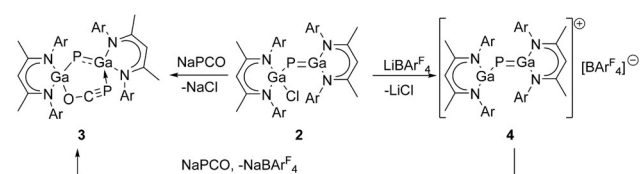


**Abbildung 1.** Molekulare Strukturen des Gallaphosphaketens **1** (links) und des Gallaphosphens **2** (rechts) im Festkörper.<sup>[17]</sup> Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome und Fehlordnungspositionen wurden nicht dargestellt.

( $6 \text{ \AA}$ ) unterscheiden sich annähernd um  $0.1 \text{ \AA}$ , wobei die  $\text{Ga1-P1}$ -Bindungslänge der Summe der berechneten Einfachbindungsradien ( $\text{Ga}$   $1.24 \text{ \AA}$ ;  $\text{P}$   $1.11 \text{ \AA}$ ) entspricht,<sup>[18a]</sup> jedoch kürzer als die Ga-P-Einfachbindungen in  $\text{LGa}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2(\text{PPh}_2)$  ( $2.312(3) \text{ \AA}$ ),<sup>[19a]</sup>  $\text{LGa}(\text{P}_4)$  ( $2.340(2)$ ,  $2.346(2) \text{ \AA}$ ),<sup>[19b]</sup>  $\text{LGa}(\text{H})\text{PPH}_2$  ( $2.363(1) \text{ \AA}$ ),<sup>[19c]</sup>  $\text{LGa}(\text{PH}_2)_2$  ( $2.3286(5)$ ,  $2.3532(5) \text{ \AA}$ )<sup>[19d]</sup> und 7-Galla-1,4-diphosphanorbornadien ( $2.4240(9)$ ,  $2.4585(9) \text{ \AA}$ ) ist.<sup>[19e]</sup> Die  $\text{Ga2-P1}$ -Bindung ist nahezu identisch mit bekannten Ga-P-Doppelbindungen ( $2.1650(7)$ ,  $2.1766(3)$  und  $2.207(1) \text{ \AA}$ )<sup>[6]</sup> und stimmt mit Summe der berechneten Doppelbindungsradien ( $\text{Ga}$   $1.17 \text{ \AA}$ ;  $\text{P}$   $1.02 \text{ \AA}$ )<sup>[18b]</sup> gut überein.

Die Reaktion des Gallaphosphens **2** mit  $[\text{Na}(\text{OCP})(\text{Dioxan})_{2.5}]$  lieferte  $\text{L}(\text{OCP})\text{GaPGaL}$  (**3**), während Chloridabstraktion mit  $\text{LiBar}^{\text{F}_4}$  ( $\text{Bar}^{\text{F}_4} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ) zur Bildung von  $[\text{LGaPGaL}][\text{Bar}^{\text{F}_4}]$  (**4**) führte. Verbindung **3** wurde zudem durch Reaktion von Verbindung **4** mit  $[\text{Na}(\text{OCP})(\text{Dioxan})_{2.5}]$  (Schema 3) hergestellt. **3** und **4** sind unter Schutzgasatmosphäre stabil, zersetzen sich jedoch an Luft. Verbindung **3** ist löslich in üblichen organischen Lösungsmitteln ( $\text{Et}_2\text{O}$ , Benzol, Toluol, THF), während sich Verbindung **4** ausschließlich in Toluol und THF löst.

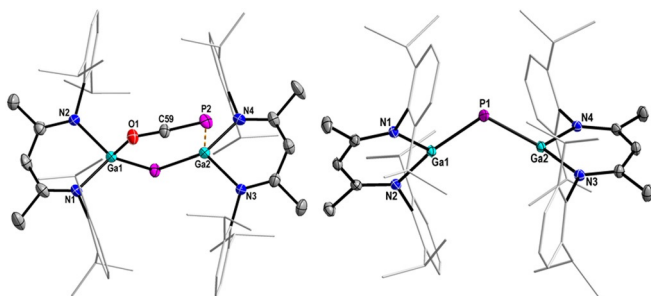
Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **3** und **4** weisen jeweils einen Signalsatz des  $\beta$ -Diketiminatliganden auf. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** zeigt zwei Singuletts ( $-290.5$ ,  $-320.8 \text{ ppm}$ ), die im Vergleich zu dem des Gallaphosphens **2** ( $-245.8 \text{ ppm}$ ) hochfeldverschoben sind. Allerdings korrespondiert die letzte Resonanz mit berichteten chemischen Verschiebungen von  $\text{B-OCP}$  ( $-285.9 \text{ ppm}$ )<sup>[20]</sup> und  $\text{Al-OCP}$ -Komplexen ( $-336.8$ ,  $-335.2 \text{ ppm}$ ).<sup>[11]</sup> Dies deutet darauf hin, dass das 2-Phosphathinolat-Anion über das Sauerstoffatom ( $-\text{OCP}$ ) anstatt über



**Schema 3.** Synthese von  $\text{L}(\text{OCP})\text{GaPGaL}$  (**3**) und  $[\text{LGaPGaL}][\text{Bar}^{\text{F}_4}]$  (**4**).

das Phosphoratom (-PCO) bindet. Zudem ist die beobachtete  $^1J_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstante in Verbindung **3** (40.1 Hz) kleiner als die in Verbindung **1** (100 Hz) und anderen Gallaphosphaketenen (85.4–101.0 Hz).<sup>[6b,11]</sup> Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **4** zeigt aufgrund der Gallaphospheneinheit ein Signal bei  $-267.0$  ppm, welches im Vergleich zu denen des Gallaphosphens **2** ( $-245.8$  ppm) und der cAAC-koodinierten Ga-P=C-Allylkationen ( $-56.6$ ,  $-56.7$  ppm)<sup>[5a]</sup> zu höherem Feld verschoben ist. Diese spektroskopischen Befunde weisen auf einen steigenden Elektronendichtetransfer vom Galliumatom zum Phosphoratom hin. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **4** zeigt die drei erwarteten Signale ( $-137.7$ ,  $-163.1$ ,  $-166.7$  ppm) für das  $\text{BAR}^{\text{F}}_4$ -Anion. Das IR-Spektrum von Verbindung **3** beinhaltet eine C-O-Streckschwingungsbande bei  $1739\text{ cm}^{-1}$ , die mit der von  $\text{Na}(\text{OCP})$ - $(\text{Dioxan})_{2.5}$  ( $1755\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[21a]</sup> übereinstimmt, aber kleiner als die des „freien“ OCP-Anions ( $1791\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[21b]</sup> ist, was die vermutete OCP-Koordination unterstützt. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren einer Lösung von Verbindung **4** in Toluol- $d_8$ , die mit zwei Tropfen THF versetzt wurde, zeigen eine deutliche Verschiebung der Signale infolge der THF-Koordination, während das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum nahezu identisch zu dem in reinem Toluol- $d_8$  ist (Abbildungen S35–S38). Dies bestätigt den elektrophilen Charakter des Kations in **4**, welcher sich in der Reaktion mit 4-Dimethylaminopyridin (DMAP; Abbildungen S39–S42) bestätigte.

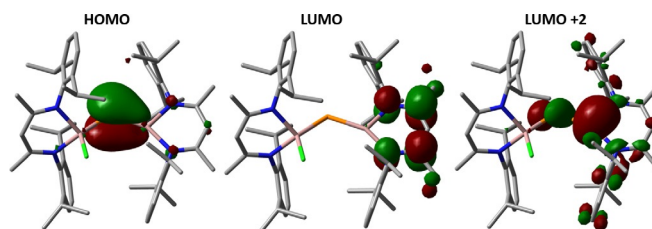
Die molekularen Strukturen der Verbindungen **3** und **4**, die in den monoklinen und triklinen Raumgruppen  $Pn$  (**3**) und  $P\bar{1}$  (**4**) kristallisieren, wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 2).<sup>[17]</sup> Einkristalle wurden aus gesättigten Lösungen in Benzol/Toluol bei Raumtemperatur erhalten. Die Ga-Atome in Verbindung **3** sind vierfach-koodiniert und nehmen eine verzerrte tetraedrische Geometrie an, während beide Ga-Atome des Kations in Verbindung **4** verzerrte trigonal-planare Geometrien aufweisen. Der Ga-P-Ga-Bindungswinkel in Verbindung **3** ( $99.86(7)^\circ$ ) ist deutlich kleiner als der im Gallaphosphenen **2** ( $113.87(2)^\circ$ ) und im Kation der Verbindung **4** ( $117.32(2)^\circ$ ). Die Ga-P-Bindungslängen im Kation der Verbindung **4** sind in Übereinstimmung mit einem delokalisierten Ga-P-Ga- $\pi$ -Elektronensystem nahezu äquidistant ( $2.2026(4)$  und  $2.1860(4)$  Å), während die deutlich längeren Ga1-P1- ( $2.2943(16)$  Å) und Ga2-P1-Bindungen ( $2.297(2)$  Å) in Verbindung **3** eher kurzen



**Abbildung 2.** Molekulare Strukturen von Verbindung **3** (links) und Verbindung **4** (rechts) im Festkörper.<sup>[17]</sup> Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome, Fehlorderungspositionen in **3** und das Anion in **4** wurden nicht dargestellt.

Ga-P-Einfachbindungen entsprechen. Dies resultiert vermutlich aus dem verbrückenden Bindungsmodus des Phosphathinolat-Substituenten, der über das Sauerstoffatom (O1) an das Ga1 bindet und zu Ga2 eine Donor-Akzeptor-Bindung über das Phosphoratom (P2) ausbildet, woraus eine kurze Ga1-O1- ( $1.977(4)$  Å) und eine lange Ga2-P2-Bindung ( $2.4798(16)$  Å) resultiert.<sup>[19e]</sup> Gallan-Phosphan-Addukte  $\text{R}_3\text{P-GaR}'_3$  weisen Ga-P-Bindungslängen im Bereich von  $2.347$  bis  $2.719$  Å (Mittelwert  $2.448$  Å) auf.<sup>[22]</sup>

Um einen detaillierteren Einblick in die elektronische Struktur des Gallaphosphens **2** und des Kations in Verbindung **4** zu erlangen, wurden DFT-Rechnungen (B3LYP-D3BJ/def2-TZVP) durchgeführt.<sup>[23]</sup> Die optimierten Geometrien stimmen mit denen der Festkörperstrukturen gut überein. Zudem wurden NBO-Analysen<sup>[24a]</sup> durchgeführt und Mayer-Bindungsordnungen<sup>[24b]</sup> berechnet. Die Analyse der Wellenfunktionen ergab, dass das HOMO von Verbindung **2** der Ga2-P1- $\pi$ -Bindung entspricht (Abbildungen 3 und S50), welche eine vergleichsweise hohe Energie aufweist ( $-4.65$  eV). Die berechnete HOMO-LUMO-Energielücke für Verbindung **2** ( $2.94$  eV) ist hingegen bemerkenswert klein, sodass zudem CASSCF(2/2)- und CASSCF(4/4)-Rechnungen durchgeführt wurden. Die Besetzungszahlen der Orbitale im aktiven Raum betragen  $2.00$  und  $0.00$  für die CASSCF(2/2)-Rechnung (Abbildung S51) sowie  $2.00$ ,  $1.96$ ,  $0.00$  und  $0.04$  für die CASSCF(4/4)-Rechnungen (Abbildung S52), was einen Singulett-Diradikalcharakter von Verbindung **2** ausschließt. Das HOMO von Verbindung **4** ( $-7.58$  eV) ist ein  $\pi$ -artiges Orbital, das an der Ga-P-Ga-Einheit (Abbildung S53) lokalisiert ist und mit der Beschreibung eines Heteroallylsystems in Einklang steht. Die LUMOs der Verbindungen **2** und **4** entsprechen den  $\pi^*$ -Orbitalen des  $\beta$ -Diketiminatliganden, während die LUMOs + 2 die  $\pi^*$ -Orbitale der Ga-P- (**2**) und Ga-P-Ga-Einheiten (**4**) darstellen (Abbildungen 3, S50 und S53). Die berechneten Mayer-Bindungsordnungen der Ga1-P1-Bindung ( $1.077$ ) und der Ga2-P1-Bindung ( $1.709$ ) in Verbindung **2** unterstützen die Beschreibung mit lokalisierten Ga-P-Einfach- und Ga-P-Doppelbindungen, während die Mayer-Bindungsordnungen in Verbindung **4** (Ga2-P1  $1.411$ ; Ga1-P1  $1.397$ ) das für ein Heteroallylkation erwartete delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem belegen. Die Verteilung der positiven Ladung auf alle drei Zentren (Ga-P-Ga) des Kations in Verbindung **4** stützt diese Beschreibung. Die Zunahme der positiven Ladung von Verbindung **2** zum Kation der Verbindung **4** ist bei Ga1 ( $+0.075$ ) und Ga2 ( $+0.115$ ) größer als bei P1 ( $+0.032$ ) (Tabelle S3). Dies



**Abbildung 3.** Berechnetes HOMO, LUMO und LUMO + 2 von Verbindung **2** (B3LYP-D3BJ/def2-TZVP-Niveau, Isowert 0.04). H-Atome wurden nicht dargestellt.

bestätigt, dass die positive Ladung über die Mesomerie verschoben wird und untermauert die Beschreibung von  $[\text{LGaPGaL}]^+$  als Heteroallylkation.

Studien in den vergangenen Jahren zeigten, dass subvalente Hauptgruppenelementverbindungen für chemische Reaktionen eingesetzt werden können, die für Übergangsmetallkomplexe typisch sind. Hierzu zählen insbesondere ihr Potential zur Aktivierung von kleinen Molekülen wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  oder  $\text{CO}_2$  sowie oxidative Additions- und reduktive Eliminierungsreaktionen an niedervalenten Hauptgruppenmetallzentren, welche sich als wichtige Werkzeuge in der organischen Synthese etablierten.<sup>[25]</sup> In neuerer Zeit wurde zudem über katalytische Reaktionen von niedervalenten Hauptgruppenelementverbindungen berichtet,<sup>[26]</sup> was bis dahin nur für die von Stephan et al. entwickelten frustrierten Lewis-Paare (FLPs), in dem sterisch überfrachtete Lewis-Säuren/Lewis-Basen in kooperativer Art Bindungen aktivieren,<sup>[27]</sup> bekannt war. Im Gegensatz zu diesen bemerkenswerten Entwicklungen befindet sich die Aktivierung kleiner Moleküle mit inerten Bindungen mithilfe von  $\pi$ -gebundenen schweren Hauptgruppenelementverbindungen vergleichsweise noch in den Anfängen,<sup>[25]</sup> und die Reaktivität von schweren Gruppe-13- und Gruppe-15-Verbindungen mit Mehrfachbindungen ist nahezu unbekannt.<sup>[4f,6]</sup> Deshalb waren wir daran interessiert, das Potential des Gallaphosphens **2** hinsichtlich Bindungsaktivierungsreaktionen zu untersuchen.

Gallaphosphene **2** reagiert bereits bei Raumtemperatur mit  $\text{CO}_2$  an der Ga-P-Doppelbindung unter Bildung von  $\text{L}(\text{Cl})\text{GaP}[\mu\text{-C}(\text{O})\text{O}]_2\text{-GaL}$  (**5**, Schema 4). DFT-Rechnungen (B3LYP-D3BJ/def2-TZVP) zeigen, dass die Addition eines zweiten Äquivalents  $\text{CO}_2$  ( $\Delta G = -7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) an **2** im Vergleich zu der Addition des ersten Äquivalents ( $\Delta G = -1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) energetisch deutlich bevorzugt ist, was mit den experimentellen Befunden übereinstimmt, nach denen lediglich das doppelte  $\text{CO}_2$ -Additionsprodukt (**5**) gebildet wird. Bemerkenswerterweise ist die Reaktion von Verbindung **2** mit  $\text{CO}_2$  vollständig reversibel, und **2** kann durch Erhitzen in Benzol auf  $95^\circ\text{C}$  quantitativ regeneriert werden, was in situ  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Studien (Abbildungen S32, S33) belegen. Die reversible Bindung von  $\text{CO}_2$  wurde bereits für FLPs und organische Lewis-Basen berichtet,<sup>[28]</sup> stellt jedoch ein Novum für Hauptgruppenelementverbindungen mit Mehrfachbindung dar.<sup>[29]</sup> Im Gegensatz zum Gallaphosphene **2** reagierte Goicoecheas Phosphanylphosphagallen irreversibel als frustriertes Lewis-Paar in 1,3-Position.<sup>[6a]</sup>

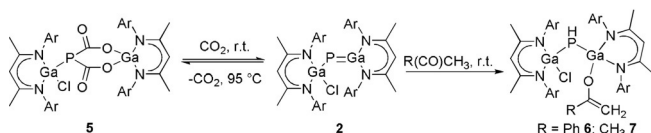
Die beispiellose Reaktion des Gallaphosphens **2** mit  $\text{CO}_2$  ermutigte uns, die Reaktivitätsstudien auf die Aktivierung von  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Bindungen auszuweiten.  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Bindungsaktivierungsreaktionen zählen zu den wichtigsten Reaktionen

in der organischen Chemie<sup>[30]</sup> und sind bislang eine typische Domäne für Übergangsmetallkomplexe, während sie nur vereinzelt für Hauptgruppenelementverbindungen beschrieben wurden<sup>[25]</sup> und dabei nahezu ausschließlich auf die intramolekulare Insertion von niedervalenten Hauptgruppenelementen in benachbarten  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Bindungen beschränkt sind.<sup>[31]</sup> Im Gegensatz dazu sind intermolekulare  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Bindungsaktivierungsreaktionen für Hauptgruppenelementverbindungen inklusive  $\pi$ -gebundener Gruppe-13- bzw. Gruppe-15-Elementverbindungen nahezu unbekannt.<sup>[32]</sup> Nach unserem Kenntnisstand reagieren nur das Iminoboran  $(\text{TMP})\text{B}\equiv\text{NAr}^*$  und das Diborin  $(\text{SIDip})\text{B}\equiv\text{B}(\text{SIDip})$  ( $\text{SIDip} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diethylphenyl})\text{-4,5-(dihydro)imidazolidin-2-yliden}$ ;  $\text{Ar}^* = (2,6\text{-(CHPh)}_2)_2\text{-4-}t\text{BuC}_6\text{H}_2$ ;  $\text{TMP} = 2,6\text{-Tetramethylpiperidyl}$ ) mit Aceton unter Aktivierung der  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Bindung,<sup>[33]</sup> wobei das Diborin bei Raumtemperatur reagierte und das Iminoboran höhere Temperaturen benötigte ( $70^\circ\text{C}$ ).<sup>[33]</sup>

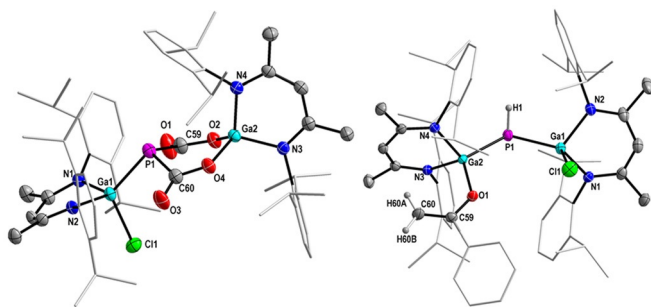
Wir interessierten uns daher für Reaktionen des Gallaphosphens **2** mit Aceton und Acetophenon, die unter  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H- oder  $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H-Bindungsaktivierung (Acetophenon) oder unter [2+2]-Cycloaddition verlaufen können. Beide Reaktionen finden bereits bei Raumtemperatur statt, erkennbar an einem Farbwechsel der Lösung von Rot zu Farblos, und ergeben jeweils selektiv unter  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Bindungsaktivierung die Verbindungen **6** und **7**. Verbindungen **5**–**7** wurden jeweils als farblose, kristalline Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert. Sie sind in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich und unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur lagerfähig.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5**–**7** zeigen zwei Signalsätze für die Dipp-Gruppen des  $\beta$ -Diketiminatliganden. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** weist das für das Carbonylkohlenstoffatom erwartete Dublett bei 175.0 ppm ( $d, ^1J_{\text{P-C}} = 15.1 \text{ Hz}$ ) auf (Abbildung S19), während im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $-52.1 \text{ ppm}$  erscheint, welches im Vergleich zu dem des Gallaphosphens **2** ( $-245.8 \text{ ppm}$ ) deutlich tieffeldverschoben ist. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **6** ( $-0.63 \text{ ppm}$ ,  $d, ^1J_{\text{P-H}} = 181.0 \text{ Hz}$ ; Abbildung S22) und **7** ( $-0.75 \text{ ppm}$ ,  $d, ^1J_{\text{P-H}} = 178.9 \text{ Hz}$ ; Abbildung S27) sowie die protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **6** ( $-313.3 \text{ ppm}$ ,  $d, ^1J_{\text{P-H}} = 181.0 \text{ Hz}$ ; Abbildung S25) und **7** ( $-316.3 \text{ ppm}$ ,  $d, ^1J_{\text{P-H}} = 178.9 \text{ Hz}$ ; Abbildung S30) zeigen die erwarteten Dubletts der P-H-Einheit. Die Kopplungskonstanten stimmen mit den beobachteten  $^1J_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstanten für  $\text{LGa}(\text{PH}_2)_2$  ( $^1J_{\text{P-H}} = 168.0 \text{ Hz}$ )<sup>[19d]</sup> und  $\text{IDipp-GaH}_2\text{PH}_2$  ( $^1J_{\text{P-H}} = 170.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{IDipp} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-Diisopropylphenyl})\text{imidazolin-2-yliden}$ ) überein.<sup>[34]</sup> Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **6** ( $-313.3 \text{ ppm}$ ; Abbildung S24) und **7** ( $-316.2 \text{ ppm}$ ; Abbildung S29) weisen scharfe Singulett auf, die im Vergleich zu dem des Gallaphosphens **2** ( $-245.8 \text{ ppm}$ ) hochfeldverschoben sind.

Die molekularen Strukturen der Verbindungen **5** und **6** im Festkörper wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 4).<sup>[17]</sup> Geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von Verbindung **5** in Toluol, die für mehrere Tage auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt wurde, oder durch Diffundieren von *n*-Hexan in eine Benzollösung von Verbindung **6** bei Raumtemperatur erhalten. Die Verbindungen **5** und **6**



**Schema 4.** Temperaturabhängige Reaktion des Gallaphosphens **2** mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Bindungsaktivierungsreaktionen von Acetophenon und Aceton.



**Abbildung 4.** Molekulare Strukturen von **5** (links) und **6** (rechts) im Festkörper.<sup>[17]</sup> Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome und Lösungsmittelmoleküle (Toluol bei **5**, Benzol bei **6**) wurden nicht dargestellt.

kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Galliumatome im wannenförmigen, sechsgliedrigen  $\text{PC}_2\text{O}_2\text{Ga}$ -Ring sowie in den  $\text{C}_3\text{N}_2\text{Ga}$ -Ringern nehmen jeweils verzerrte tetraedrische Geometrien ein, während die Phosphoratome trigonal-pyramidale Geometrien aufweisen. Die Ga-P-Bindungslänge (2.3319(12) Å) in Verbindung **5** ist vergleichbar zu denen anderer LGa-substituierter Verbindungen.<sup>[19a–d]</sup> Die P-C<sub>CO</sub>- (1.865(4), 1.871(4) Å) und Ga-O-Bindungslängen (1.826(3), 1.832(3) Å) sind nahezu identisch und stimmen mit den experimentellen<sup>[6a]</sup> und berechneten<sup>[18a]</sup> C-P- und Ga-O-Einfachbindungslängen überein. Die beobachteten Ga-O-Bindungen sind kürzer als die von Goicoechea berichtete Ga-O-Einfachbindung (1.9061(18) Å),<sup>[6a]</sup> während die Ga-P-Bindungen in Verbindung **6** (2.3068(4), 2.3220(4) Å) länger als Ga-P-Doppelbindungen sind und eher in den typischen Bereich von Ga-P-Einfachbindungen fallen.<sup>[19a–d]</sup> Die Ga-O-Bindungslänge (1.8523(10) Å) stimmt mit bekannten Ga-O-Einfachbindungen überein. Der Ga-P-Ga-Bindungswinkel (116.793(17)°) ist geringfügig größer als der in Verbindung **2** (113.87(2)°), aber nahezu identisch mit dem in Verbindung **4** (117.32(2)°).

## Fazit

Die Reaktion des Gallaphosphaketens **1** mit LGa ergab das Gallaphosphen **2**, welches mit  $[\text{Na}(\text{OCP})(\text{Dioxan})_{2.5}]$  zu Verbindung **3** mit einer ungewöhnlichen OCP-verbrückten Einheit und mit  $\text{LiBAr}^{\text{F}}_4$  unter Halogenidabstraktion zur ionischen Verbindung **4** mit dem Kation  $[\text{LGaPGaL}]^+$  reagiert, dessen elektronische Struktur laut quantenchemischen Rechnungen der eines Allylkations entspricht. Gallaphosphen **2** ist eine potente Startverbindung für Bindungsaktivierungsreaktionen, was Reaktionen mit  $\text{CO}_2$ , Acetophenon und Aceton belegen, die zu den Verbindungen **5–7** führten. Bemerkenswerterweise ist die Reaktion mit  $\text{CO}_2$  vollständig reversibel, während die Reaktionen mit Acetophenon und Aceton bereits bei Raumtemperatur selektiv unter  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungsaktivierung verlaufen.

## Danksagung

S.S. und G. H. bedanken sich für finanzielle Unterstützung durch die Universität Duisburg-Essen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:**  $\text{CO}_2$ -Aktivierung · Doppelbindungen · Gallium · Hauptgruppenelemente · Phosphor

- [1] a) G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, R. T. Paine, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 682–684; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 715–717; b) E. Rivard, W. A. Merrill, J. C. Fetting, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2006**, 3800–3802; c) A. Rosas-Sánchez, I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, D. Hashizume, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 4814–4818; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 4892–4896.
- [2] a) N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2172–2174; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2230–2232; b) R. J. Wright, A. D. Phillips, T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1694–1695; c) R. J. Wright, M. Brynda, J. C. Fetting, A. R. Betzer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12498–12509; d) J. Li, X. Li, W. Huang, H. Hu, J. Zhang, C. Cui, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15263–15266; e) M. D. Anker, M. Lein, M. P. Coles, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 1212–1218; f) M. D. Anker, R. J. Schwamm, M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 2288–2291; g) A. Heilmann, J. Hicks, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 4897–4901; *Angew. Chem.* **2020**, 132, 4927–4931.
- [3] C. von Hänisch, O. Hampe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2095–2097; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2198–2200.
- [4] a) C. Ganesamoorthy, C. Helling, C. Wölper, W. Frank, E. Bill, G. E. Cutsail III, S. Schulz, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 87–95; b) C. Helling, C. Wölper, S. Schulz, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 5053–5056; c) J. Krüger, C. Ganesamoorthy, L. John, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 9157–9164; d) C. Helling, C. Wölper, Y. Schulte, G. Cutsail III, S. Schulz, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 10323–10332; e) J. Schoening, L. John, C. Wölper, S. Schulz, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 17729–17734; f) J. Krüger, C. Wölper, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, <https://doi.org/10.1002/anie.202013618>; *Angew. Chem.* **2021**, <https://doi.org/10.1002/ange.202013618>.
- [5] a) B. Li, C. Wölper, G. Haberhauer, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 1986–1991; *Angew. Chem.* **2021**, 133, 2014–2019; b) S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4037–4071; c) T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 789–899.
- [6] 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. Wilson, W. Myers, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 15249–15255.
- [7] a) J. M. Goicoechea, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 16968–16994; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 17214–17240.
- [8] a) D. Heift, Z. Benko, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 5920–5928; b) N. Del Rio, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, D. Lutters, T. Müller, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4753–4758; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 4831–4836; c) S. Yao, Y. Xiong, T. Szilvási, H. Grützmacher, M. Driess,

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4781–4785; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4859–4863; d) Y. Wu, L. Liu, J. Su, J. Zhu, Z. Ji, Y. Zhao, *Organometallics* **2016**, *35*, 1593–1596; e) Y. Xiong, S. Yao, T. Szilvási, E. Ballester-Martínez, H. Grützmacher, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4333–4336; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 4397–4400; f) A. Hinz, J. M. Goicoechea, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7358–7363; g) D. Heift, Z. Benko, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11326–11330; h) A. Hinz, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 8879–8883; i) S. Bestgen, M. Mehta, T. C. Johnstone, P. W. Roesky, J. M. Goicoechea, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 9024–9031.
- [9] a) Z. Li, X. Chen, M. Bergeler, M. Reiher, C. Y. Su, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6431–6438; b) L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem* **2016**, *1*, 147–153; c) M. M. Hansmann, D. A. Ruiz, L. Liu, R. Jazsar, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3720–3725; d) Z. Li, X. Chen, L. Liu, D. A. Ruiz, J. L. Peltier, G. Bertrand, C.-Y. Su, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6018–6022; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 6122–6126.
- [10] a) D. W. N. Wilson, M. P. Franco, W. K. Myers, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 862–869; b) W. Yang, K. E. Krantz, D. A. Dickie, A. Molino, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3971–3975; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3999–4003.
- [11] Y. Mei, J. E. Borger, D. J. Wu, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4370–4374.
- [12] M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2794–2799.
- [13] C. Helling, C. Wölper, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 4225–4235.
- [14] a) L. Song, J. Schoening, C. Wölper, S. Schulz, P. R. Schreiner, *Organometallics* **2019**, *38*, 1640–1647; b) J. Krüger, J. Schoening, C. Ganesamoorthy, L. John, C. Wölper, S. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1028–1033; c) L. Tuscher, C. Helling, C. Wölper, W. Frank, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3241–3250.
- [15] a) J. Krüger, C. Wölper, S. Schulz, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 11142–11151; b) C. Helling, C. Wölper, G. E. Cutsail III, G. Haberhauer, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 13390–13399; c) C. Helling, G. E. Cutsail III, H. Weinert, C. Wölper, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7561–7568; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 7631–7638.
- [16] a) J. Krüger, C. Wölper, L. John, L. Song, P. R. Schreiner, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1669–1678; b) L. Tuscher, C. Helling, C. Ganesamoorthy, J. Krüger, C. Wölper, W. Frank, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12297–12304; c) C. Ganesamoorthy, J. Krüger, C. Wölper, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2461–2468; d) L. Tuscher, C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10657–10661; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10803–10807.
- [17] Die vollständigen kristallographischen Daten aller hier beschriebenen strukturell charakterisierten Verbindungen sowie zentrale Bindungslängen und -winkel (Tabellen S1–S2 und Abbildungen S29–S34) finden sich in den Hintergrundinformationen. Die Hinterlegungsnummern 2038994 (1), 2038996 (2), 2038997 (3), 2038998 (4), 2038999 (5), und 2040133 (6) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).
- [18] a) P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197; b) P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [19] a) N. Burford, P. J. Ragogna, K. N. Robertson, T. S. Cameron, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 382–383; b) G. Prabusankar, A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7976–7980; c) A. Seifert, D. Scheid, G. Linti, T. Zessin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12114–12120; d) B. Li, S. Bauer, M. Seidl, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13714–13718; e) A. Koner, B. M. Gabidullin, Z. Kelemen, L. Nyulászi, G. I. Nikonov, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8248–8253.
- [20] D. W. N. Wilson, A. Hinz, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2188–2193; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 2210–2215.
- [21] a) F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Z. A. Gal, H. F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8420–8423; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8570–8574; b) L. Liu, D. A. Ruiz, F. Dahcheh, G. Bertrand, R. Suter, A. M. Tondreau, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2335–2341.
- [22] Eine CSD-Datenbanksuche für  $R_3Ga-PR'_3$  ( $R = H, C$ , Halogen;  $R' = H, C, Si$ ) ergab 63 Treffer und 72 Bindungen; Mittelwert 2.455 Å; Standardabweichung 0.087 Å; Cambridge Strukturdatenbank, Version 5.41, siehe auch: F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 380–388.
- [23] a) B. Miehl, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; d) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [24] a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926; b) A. J. Bridgeman, G. Cavigliasso, L. R. Ireland, J. Rothery, *Dalton Trans.* **2001**, 2095–2108.
- [25] a) P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 627–637; b) T. Chu, G. I. Nikonov, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3608–3680; c) C. Weetman, S. Inoue, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4213–4228.
- [26] a) P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177; b) T. J. Hadlington, M. Driess, C. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 4176–4197; c) G. I. Nikonov, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7257–7266; d) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, 6317; e) S. Benz, A. I. Poblador-Bahamonde, N. Low-Ders, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5408–5412; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5506–5510; f) M. W. Lui, N. R. Paisley, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2134–2145; g) J. M. Bayne, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 765–774; h) L. C. Wilkins, R. L. Melen, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *324*, 123–139; i) J. Penafiel, L. Maron, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 201–206; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 203–208; j) L. A. Berben, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2734–2742; k) M. Pérez, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 10917–10921; l) M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7868–7877.
- [27] a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126; b) *Frustrated Lewis Pairs: Uncovering and Understanding* (Hrsg.: G. Erker, D. W. Stephan), Springer, Berlin, **2013**; c) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306–316; d) J. Paradies, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 170–183.
- [28] a) C. M. Mömmling, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770–6773; b) F. Buß, P. Mehlmann, C. Mück-Lichtenfeld, K. Bergander, F. Dielmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1840–1843; c) C. Villiers, J.-P. Dognon, R. Pollet, P. Thury, M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3465–3468; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3543–3546; d) L. J. Murphy, K. N. Robertson, R. A. Kemp, H. M. Tuononen, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3942–3956.
- [29] Für Hauptgruppenverbindungen mit Mehrfachbindungen in der  $CO_2$ -Aktivierung siehe: a) A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947–5951; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6055–6059; b) N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, P. Mayer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2730–2739; c) D. Wendel, T. Szilvási, D. Henschel, P. J. Altmann, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger,

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14575–14579; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14783–14787; d) D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. de Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1092–1096; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1124–1128; e) Y. Wang, M. Chen, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8396–8399; f) J. Li, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8611–8614; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8739–8742; g) C. Weetman, P. Bag, T. Szilvási, C. Jandl, S. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10961–10965; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11077–11081; h) L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 361–365; i) I. Alvarado-Beltran, A. Rosas-Sánchez, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10481–10485; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10617–10621.
- [30] A. S. Goldman, K. I. Goldberg in *Activation and Functionalization of C-H Bonds*, Bd. 885 (Hrsg.: A. S. Goldman, K. I. Goldberg), American Chemical Society, Washington, DC, **2004**, Kap. 1, S. 1–43.
- [31] Für Hauptgruppenverbindungen in der intramolekularen C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungsaktivierung siehe: a) R. S. Holdroyd, M. J. Page, M. R. Warren, M. K. Whittlesey, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 557–559; b) T. Agou, Y. Sugiyama, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Takagi, J.-D. Guo, S. Nagase, D. Hashizume, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4120–4123; c) L. Lange, B. Meyer, W.-W. duMont, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, C17–C20; d) P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1996**, *15*, 741–746; e) A. H. Cowley, F. Gabbaï, R. Schluter, D. J. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142–3144; f) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047; g) K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3385–3393; h) T. Kaese, T. Trageser, H. Budy, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3881–3891; i) T. Chu, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9195–9202.
- [32] Für Hauptgruppenverbindungen in der intermolekularen C(sp<sup>3</sup>)-H-Aktivierung: a) A. Kassymbek, S. F. Vyboishchikov, B. M. Gabidullin, D. Spasyuk, M. Pilkington, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18102–18107; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 18270–18275; b) V. S. V. S. N. Swamy, N. Parvin, K. V. Raj, K. Vanka, S. S. Sen, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9850–9853.
- [33] J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354–5359.
- [34] 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.

Manuskript erhalten: 27. Oktober 2020

Akzeptierte Fassung online: 24. Dezember 2020

Endgültige Fassung online: 28. Januar 2021