

# Intramolekular stabilisierte Gallium- und Indiumorganyle: Synthese und Röntgenstrukturanalyse repräsentativer 5-Methyl-1-galla(inda)-5-azacyclooktane \*

Herbert Schumann, Oliver Just, Thomas D. Seuß und Roman Weimann

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (Germany)

(Eingegangen den 29. Juli 1993)

## Abstract

The intramolecularly stabilized organogallium compounds  $\text{ClGa}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  (**1**),  $\text{RGa}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  ( $\text{R} = \text{Pr}$ ,  $^i\text{Pr}$ ,  $\text{Bu}$ ,  $^t\text{Bu}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_3\text{NEt}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CHMeCH}_2\text{NMe}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ,  $\text{H}$ , (**4–14**)) and the indium analogs  $\text{ClIn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  (**16**) and  $\text{HIn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  (**17**) have been synthesized from  $\text{GaCl}_3$  or  $\text{InCl}_3$  and bis(3-chloromagnesium)propylmethylamine and subsequent reaction with the appropriate Grignard reagents  $\text{RMgX}$ , with  $\text{RLi}$  or lithium hydride, respectively.  $\text{HGa}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  (**14**) inserts  $\text{CO}_2$  yielding  $\text{HO}_2\text{CGa}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  (**15**). The  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR and mass spectra of the new compounds as well as the X-ray crystal structure analyses of **1**, **12**, **14** and **15** are reported and discussed.

## Zusammenfassung

Intramolekular stabilisierte Organogalliumverbindungen  $\text{ClGa}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  (**1**),  $\text{RGa}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  ( $\text{R} = \text{Pr}$ ,  $^i\text{Pr}$ ,  $\text{Bu}$ ,  $^t\text{Bu}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_3\text{NEt}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CHMeCH}_2\text{NMe}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ,  $\text{H}$ , (**4–14**)) und die Indium Analoga  $\text{ClIn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  (**16**) und  $\text{HIn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  (**17**) wurden aus  $\text{GaCl}_3$  bzw.  $\text{InCl}_3$  und Bis(3-chloromagnesium)propylmethylamin und nachfolgende Reaktion mit entsprechenden Grignard-Reagentien  $\text{RMgX}$ , mit Lithiumorganyle oder Lithiumhydrid synthetisiert.  $\text{HGa}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  (**14**) reagiert mit  $\text{CO}_2$  unter Insertion in die Ga–H-Bindung und Bildung von  $\text{HO}_2\text{CGa}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  (**15**). Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR und Massenspektren der neuen Verbindungen, sowie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **1**, **12**, **14** und **15** werden diskutiert.

**Key words:** Gallium; Indium; Crystal structure; MOCVD

## 1. Einleitung

Seit der Entdeckung des hinsichtlich seiner elektronischen Eigenschaften auf dem Gebiet der Halbleitertechnologie und Optoelektronik zum großen "Star" unter den halbleitenden Materialien aufgestiegenen Galliumarsenids [1] sucht man nach möglichst einfach zugänglichen Grundchemikalien zu dessen Gewinnung. Speziell für die Herstellung von GaAs- und InP-

Schichten mittels MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) denkt man dabei—aus vornehmlich ökologischen Gründen—auf der Seite der III-er Komponente an gegen Wasser und Luftsauerstoff inerte, flüssige Metallorganyle mit hohem Dampfdruck. Im Zuge dieser Entwicklung konnten wir durch das Konzept der intramolekularen Basen-Stabilisierung alternative Organoaluminium-, Organogallium- und Organoindiumverbindungen  $\text{R}_2\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$  synthetisieren, die sich zur Herstellung von III/V-Halbleiterschichten eignen [2–9].

Aufgrund dieser Vorarbeiten erschien es uns besonders vielversprechend, Gallium bzw. Indium mit einem, über sein freies Elektronenpaar stabilisierend wir-

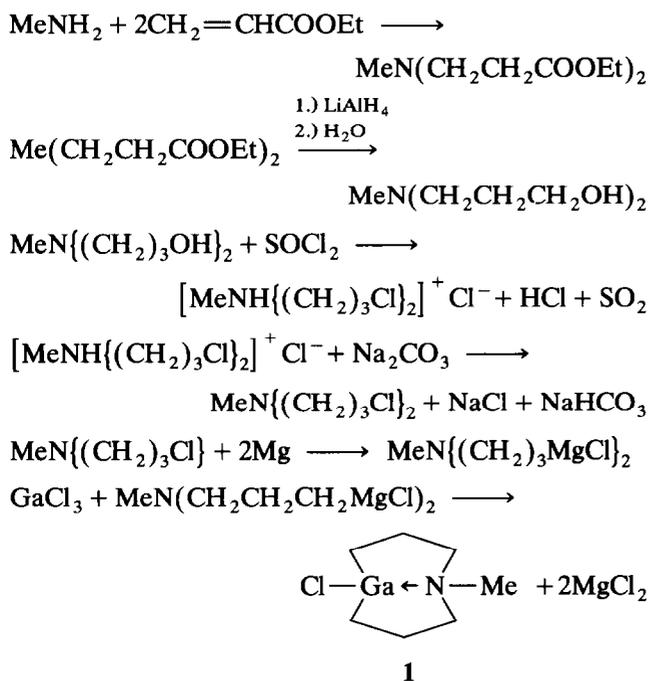
Correspondence to: Professor Dr. H. Schumann.

\* Herrn Professor Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

kenden Stickstoffatom über zwei, aus jeweils drei Methylengruppen bestehende Brücken miteinander zu verknüpfen und dann durch Variation des organischen Restes am Metall, den Zugang zu mannigfaltig substituierten Galla- bzw. Inda-Aza-Cyclooctanen zu gewinnen. Die einzigen bis jetzt existierenden Vertreter dieser Verbindungsklasse, 1,5-Dimethyl- und 1-Ethyl-5-methyl-1-galla-5-azacyclooctan [2,6] konnten bereits erfolgreich als Precursor zur epitaktischen Abscheidung von GaAs getestet werden [10,11]. Auf der Suche nach noch besseren Gallium- und Indium-Precursors für die Gasphasenepitaxie haben wir eine größere Anzahl solcher 1-Galla-5-aza-cyclooctane und zwei analoge Indiumverbindungen dargestellt und diese spektroskopisch und in vier repräsentativen Fällen auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

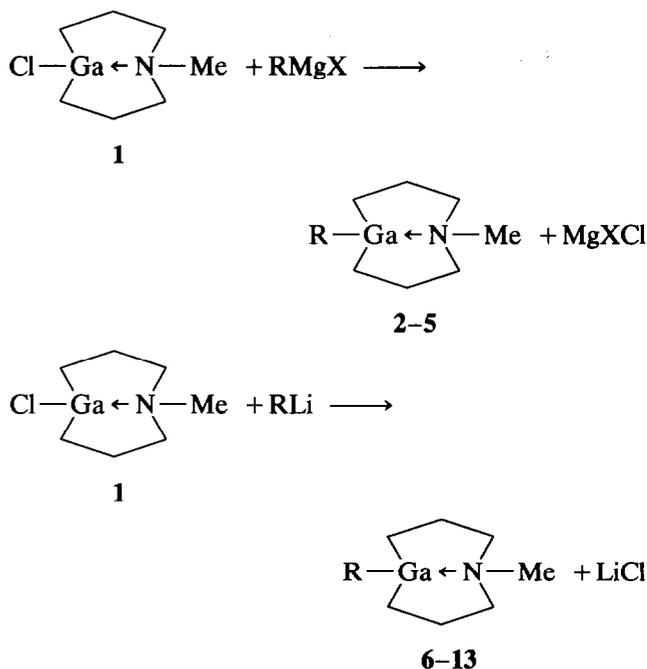
## 2. Synthese und Eigenschaften

Galliumtrichlorid reagiert bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in einer Mischung aus Diethylether und Tetrahydrofuran mit der äquivalenten Menge, zunächst im Verlauf einer vierstufigen Synthese aus Methylamin und Acrylsäureethylester [12], anschließende Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$ , Chlorierung mit Thionylchlorid [13] und Reaktion des durch Waschen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewonnenen Bis(3-chloropropyl)methylamins mit Magnesiumspänen in Ether erhaltenen Digrignards [14] unter Bildung von 1-Chlor-5-methyl-1-galla-5-aza-cyclooctan (1):



1 dient als Startsubstanz zur Synthese neuer 5-Methyl-1-galla-5-azacyclooctane. Durch Metathese mit

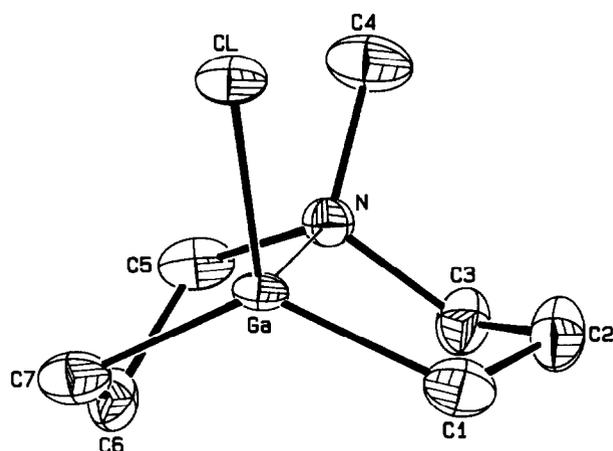
Grignard-Reagentien und Lithiumorganylen gelingt es, neben den schon kürzlich, allerdings auf anderem Wege erhaltenen Derivaten  $\text{MeGa}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$  (2) [2,6] und  $\text{EtGa}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$  (3) [6,15] die neuen Heterocyclen 4–13 zu gewinnen:



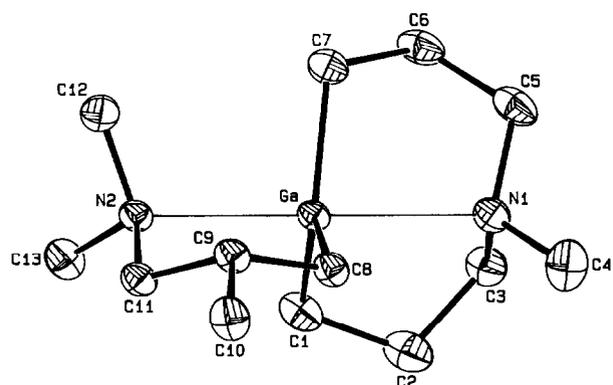
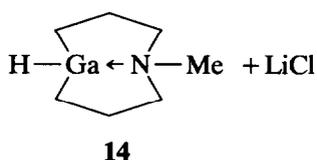
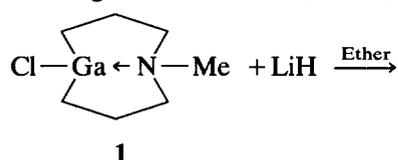
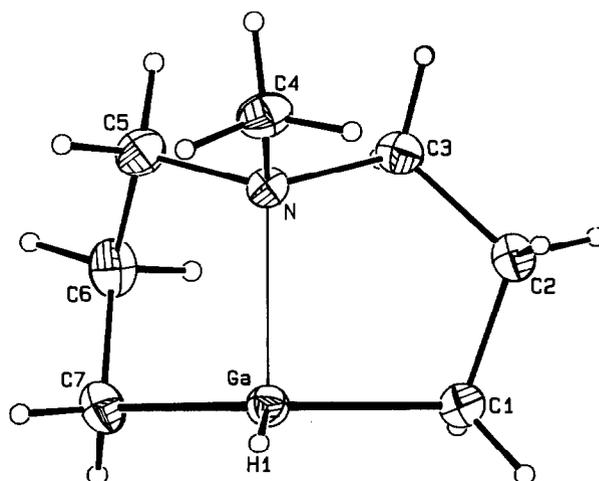
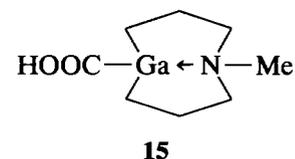
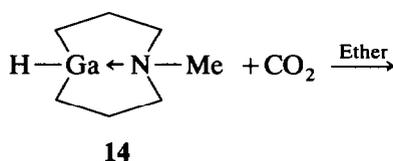
2: R = Me, X = I; 3: R = Et, X = Br; 4: R = Pr, X = Cl; 5: R = <sup>i</sup>Pr, X = Br; 6: R = Bu, 7: R = <sup>t</sup>Bu; 8: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 9: R = Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>; 10: R = Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; 11: R = Et<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; 12: R = Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CHMe-CH<sub>2</sub>; 13: R = 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Die Verbindungen 2–13 wurden in "Eintopfreaktionen" unter peinlichst genauer Einhaltung der Stöchiometrie und sofortiger Weiterverarbeitung eines zur Gewinnung von 1 aus  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl})_2$  erhaltenen Reaktionsansatzes synthetisiert. Die hierbei eingesetzten Lithiumorganyle wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt [16–21]. Bis auf das Ausgangsmaterial 1 und das Phenylderivat 8 fallen die gegen Luftsauerstoff und Wasser bei Normalbedingungen hinreichend stabilen Verbindungen als farblose, bei vermindertem Druck zur Reinigung leicht destillierbare Flüssigkeiten an. Wie die an den bei tiefen Temperaturen gezogenen Einkristallen von 1 und 12 durchgeführten Röntgenstrukturanalysen zeigen (Abb. 1 und 2), liegen wohl auch die übrigen Derivate des 5-Methyl-1-galla-5-azacyclooctans als Monomere mit vernachlässigbaren intermolekularen Wechselwirkungen vor.

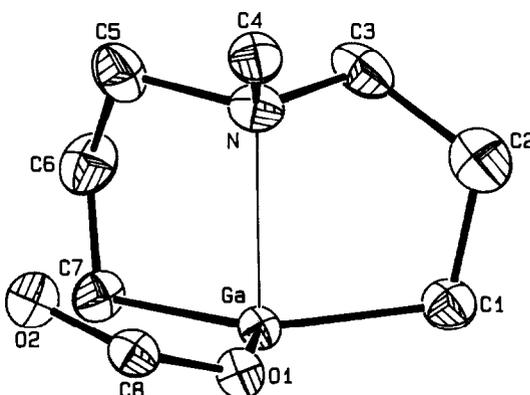
Dies und die geringe Empfindlichkeit aller dieser Verbindungen gegenüber Luftsauerstoff und Wasser ließen die Existenz eines ähnlich stabilen und ebenfalls monomeren Organogalliumhydrids möglich erscheinen.

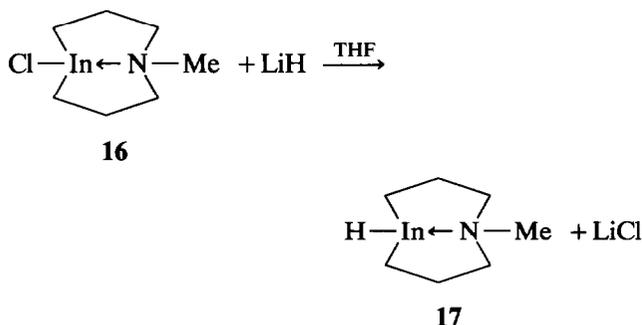
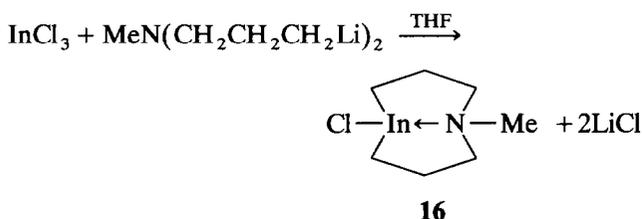
Abb. 1. ORTEP-Darstellung [22] von **1** mit dem angegebenen Nummerierungsschema.

So reagiert **1** auch bei 0°C in Ether mit Lithiumhydrid unter Bildung von 5-Methyl-1-galla-5-azacyclooktan (**14**), das als farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit in mäßigen Ausbeuten isoliert werden kann. Das nach der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3) monomere Organogalliumhydrid ist nicht sehr stabil: Es zerfällt bereits oberhalb 50°C unter Schwarzfärbung und wird an feuchter Luft rasch hydrolysiert. Mit Kohlendioxid reagiert es in etherischer Lösung unter Einschiebung von CO<sub>2</sub> in die Ga–H-Bindung. Das dabei resultierende 5-Methyl-1-galla-5-azacyclooktyl-1-formiat (**15**) kristallisiert als kettenförmiges Koordinationspolymer mit der Koordinationszahl 5 am trigonal bipyramidal umgebenen Gallium (Abb. 4):

Abb. 2. ORTEP-Darstellung [22] von **12** mit dem angegebenen Nummerierungsschema.Abb. 3. ORTEP-Darstellung [22] von **14** mit dem angegebenen Nummerierungsschema.

Entsprechende Indiumderivate sind unter Verwendung von Indiumhalogeniden ebenfalls zugänglich. So reagiert Indiumtrichlorid mit dem aus Bis(3-chloropropyl)methylamin und Lithium in THF erhaltenen Dilithiumorganyl unter Bildung von 1-Chlor-5-methyl-1-inda-5-azacyclooktan (**16**), das mit Lithiumhydrid das selbst bei –30°C schon nach wenigen Stunden zerfallende 5-Methyl-1-inda-5-azacyclooktan (**17**) ergibt:

Abb. 4. ORTEP-Darstellung [22] von **15** mit dem angegebenen Nummerierungsschema.



### 3. Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt **1** (Abb. 1) als Monomer mit dem Galliumatom 16.31(6) pm über der aus den Kohlenstoffatomen C1 und C7 von 2 CH<sub>2</sub>-Gruppen und dem Chloratom gebildeten Basisebene einer verzerrten trigonalen Monopyramide. Die am axialen Stickstoff gebundene Methylgruppe ist aus sterischen Gründen mit einem Torsionswinkel Cl1-Ga-N-C4 von 10.3(5)° aus ihrer Idealposition über dem Chloratom gedreht. Neben dieser Verdrillung der beiden trigonalen Zentren am Gallium und Stickstoff entlang der koordinativen Ga-N-Bindung bewirkt diese Abstoßung auch noch eine Aufweitung des Cl-Ga-N-Winkels auf 105.2(1)°, während die Winkel C1-Ga-N und C7-Ga-N, bedingt durch die Ringspannung des 1-Galla-5-azacyclooktanringes mit 90.5(2) bzw. 89.5(2)° fast ideal bei 90° fixiert sind. Die Bindungen zwischen Gallium und Kohlenstoff (196.9(7) pm zu C1 und 195.7(7) pm zu C7) und Gallium und Chlor (223.2(2) pm) liegen im erwarteten Bereich [9,23–25]; der Abstand Ga-N ist mit 211.2(5) pm kürzer als in reinen Donator-Akzeptor-Komplexen wie z. B. in Me<sub>3</sub>Ga-NMe<sub>3</sub> (220.0(3) pm) [23].

Substituiert man das Chloratom am Gallium in **1** durch den ebenfalls intramolekular koordinierenden (3-Dimethylamino)-2-methylpropyl-Liganden, so gelingt es, die Koordinationszahl am Gallium auf 5 zu erhöhen. In dem ebenfalls monomeren **12** tritt das neue Stickstoffatom über sein freies Elektronenpaar an der Basis der ursprünglich trigonalen Pyramide in Wechselwirkung mit dem Gallium, aus der eine trigonale Bipyramide mit drei Kohlenstoffatomen in der Basis und zwei Stickstoffatomen in den axialen Positionen resultiert (Abb. 2). Die Geometrie des 1-Galla-5-azacyclooktanringes entspricht dabei fast exakt der in

**1**. Durch den Ersatz des Chloratoms durch den (3-Dimethylamino)-2-methylpropyl-Liganden entsteht allerdings eine trigonale Bipyramide am Gallium mit nahezu idealen Basiswinkeln (C1-Ga-C7 = 119.9(1)°, C1-Ga-C8 = 119.5(1)° und C7-Ga-C8 = 120.0(1)°). Bedingt durch die Erhöhung der Koordinationszahl des Galliums von 4 auf 5 sind dessen Abstände zu den drei Kohlenstoffatomen mit im Mittel 200 pm und auch zu den beiden axialen Stickstoffatomen mit 237 pm (Ga-N2) bzw. 239.1(2) pm (Ga-N1) etwas länger als in Galliumalkylkomplexen mit vierfach koordiniertem Gallium. Der in den Cyclooktanring eingebundene Stickstoff N1 kommt dem Gallium dabei naturgemäß nicht so nahe wie der freier bewegliche terminale Stickstoff N2 der Dimethylamineinheit. Als Folge davon wird das Galliumatom um 8.46(1) pm aus der Ebene C1-C7-C8 in Richtung auf N2 herausgedrückt. Diese Ebene ist gegenüber der Verbindungsachse N1-Ga-N2, die nahezu ideal gestreckt ist (Winkel N1-Ga-N2 = 178.8(1)°), um 7° geneigt.

Auch das Organogalliumhydrid **14** kristallisiert monomer. Die Darstellung der Elementarzelle (Abb. 5) zeigt, daß keine Ga-H-Ga-Wechselwirkungen möglich sind. Im Monomer, das in seiner Geometrie stark der von **1** gleicht, besetzt das Wasserstoffatom eine Ecke in der Basis der allerdings stark verzerrten trigonalen Pyramide. Gallium steht 14.38(1) pm über der Ebene C1-C7-H1; sein Abstand zum Stickstoff gleicht mit 211.7(3) pm ebenso dem in **1** wie die Anordnung des 1-Galla-5-azacyclooktanringes. So betragen die Winkel in der Basis C1-Ga-C7 120.2(1)°, C1-Ga-H1 114.6(9)° und C7-Ga-H1 123.2(9)°; das Wasserstoffatom ist in Richtung auf C1 geneigt, was einen Torsionswinkel H1-Ga-N-C4 von 2.2(10)° zur Folge hat. Die Gallium-Wasserstoff-Bindung ist mit 147(2) pm signifikant kürzer, als bisher in entsprechenden basenstabilisierten Organogalliumhydriden beob-

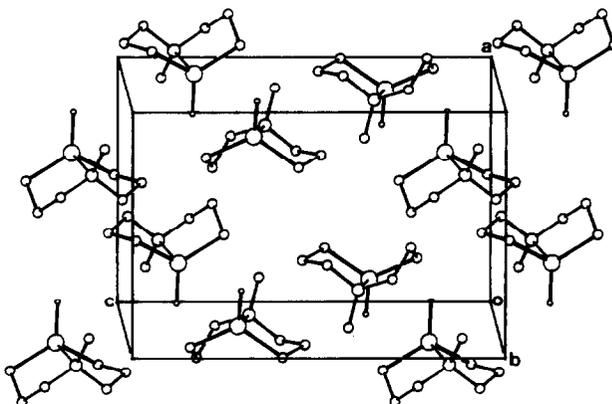


Abb. 5. Kristallstruktur von **14** entlang der *b*-Achse.

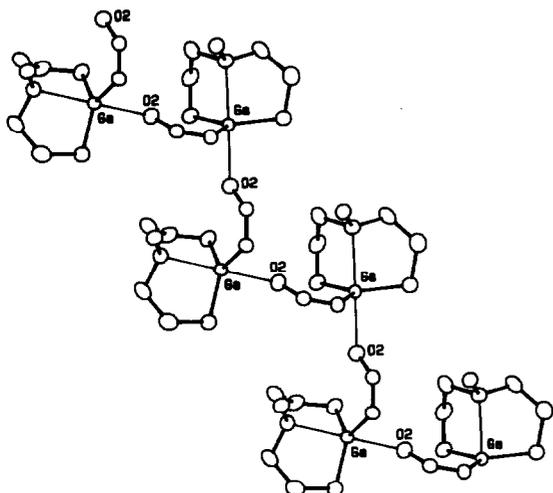


Abb. 6. Gewinkelte Kette im Kristall von 15.

achtet. So findet man in dem über Ga–O–Ga–O-Brücken dimerisierten  $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OGaH}_2)_2$  Abstände von 155(7) und 173(5) pm [26] und im Diazabutadienkomplex  $[(\text{H}_2\text{Ga})_2\{\mu\text{-N}(\text{tBu})\text{CH}_2\}_2]$  werden solche zwischen 154(12) und 157(8) pm [27] gefunden.

Bei 15 erreicht Gallium die Koordinationszahl 5 durch intermolekulare Wechselwirkung mit einem Sauerstoffatom der Formiatgruppe eines Nachbarmoleküls, was zur Ausbildung von gewinkelten Ketten im Kristall führt (Abb. 6). Innerhalb des Einzelmoleküls ist Ga wie in 12 verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert mit C1, C7 und O1 in der Ebene mit Winkeln von  $133.7(3)^\circ$  (C1–Ga–C7),  $118.4(3)^\circ$  (C7–Ga–O1) und  $107.4(2)^\circ$  (C1–Ga–O1) sowie dem Stickstoffatom (Abstand Ga–N = 229.1(5) pm) und dem Sauerstoff der benachbarten Formiatgruppe in axialen Positionen. Die Ebene C1, C7, O1 ist um  $8^\circ$  gegenüber der imaginären Verbindungsachse N1–Ga–O2' (Winkel:  $178.1(2)^\circ$ ) geneigt. Die Gallium–Sauerstoffabstände unterscheiden sich beträchtlich. So liegt der "intramolekulare" Abstand Ga–O1 mit 195.1(4) pm im Bereich der Abstände entsprechender Diorganogalliumalkoxide wie  $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OGaH}_2)_2$  (Ga–O = 191.3(3) pm [26]), während der "intermolekulare" Abstand Ga–O2' mit 218.2(4) pm um mehr als 10% länger, aber doch bedeutend kürzer ist, als der ebenfalls aus einer vergleichbaren Konkurrenzsituation zwischen Sauerstoff und Stickstoff resultierende Ga–O-Abstand von 229.7(3) pm im (Bis-8-chinolino)dimethylgallium  $[\text{Me}_2\text{GaO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})_2]$  [28].

#### 4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln sowie in reiner Argonatmo-

sphäre durchgeführt. Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte an den Meßgeräten Bruker WP 80 SY (80 bzw. 20.15 MHz) und WH 270 (270 bzw. 67.89 MHz) bei  $25^\circ\text{C}$ . Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Varian MAT-311 mit 70 eV Elektronenstoßenergie durchgeführt. Die Ermittlung der Elementaranalysen erfolgte an einem Gerät des Typs Perkin-Elmer 240C CHN Analyzer.

##### 4.1. 1-Chlor-5-methyl-1-galla-5-azacyclooktan (1)

In einem 500 ml Schlenkcolben mit aufgesetztem Tropftrichter werden 9.95 g (56 mmol)  $\text{GaCl}_3$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in 400 ml Ether gelöst. Dazu werden langsam unter kräftigem Rühren 50.45 ml (56 mmol) einer 1.11 molaren Lösung von  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl})_2$  [14] in Ether getropft. Nach erfolgter Zugabe wird noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt und die klare, überstehende Lösung vom ausgefallenen Feststoff dekantiert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der dann verbleibende weiße Feststoff nach zweimaligem Umkondensieren im Vakuum destilliert. Ausbeute: 11.59 g (95%); Schmp.:  $50\text{--}52^\circ\text{C}$ ; Sdp.:  $110^\circ\text{C}/0.01$  hPa. Analysen: gef.: C, 38.51; H, 6.68; N, 6.33; Ga, 32.24;  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ClGaN}$  (1): ber.: C, 38.50; H, 6.92; N, 6.41; Ga, 31.92%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 2.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.96 (tr, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.70–1.30 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.48 (tr, 4H,  $\text{GaCH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20.15 MHz, BB,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 59.23 ( $\text{NCH}_2$ ), 43.98 ( $\text{CH}_3$ ), 24.00 ( $-\text{CH}_2-$ ), 11.17 ( $\text{GaCH}_2$ ); MS (EI,  $20^\circ\text{C}$ ,  $m/z$  (%)); \*Galliumisotopenmuster: 217\* (13.1)  $[\text{M}]^+$ , 182\* (34.2)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 113 (37.2)  $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}]^+$ , 84 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_{12}]^+$ , 69\* (4.7)  $[\text{Ga}]^+$ , 57 (10.6)  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}]^+$ .

##### 4.2. 1,5-Dimethyl-1-galla-5-azacyclooktan (2)

Eine nach Vorschrift 4.1. bereitete Lösung von 4.35 g (20 mmol) 1 in 100 ml Ether wird unter Eiskühlung mit 10.69 ml einer 1.87 molaren Lösung (20 mmol)  $\text{MeMgI}$  in Ether versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur, Abtrennen des ausgefallenen Niederschlages über eine G4-Fritte und Einengen der klaren Lösung wird der Rückstand fraktioniert destilliert. Die farblose, nach Vanille duftende Flüssigkeit erstarrt bei Raumtemperatur zu einem farblosen Feststoff. Ausbeute: 2.87 g (72%); Schmp.:  $34^\circ\text{C}$ ; Sdp.:  $90^\circ\text{C}/10$  hPa. Analysen: gef.: C, 48.84; H, 9.34; N, 7.25; Ga, 33.94;  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{GaN}$  (2): ber.: C, 48.54; H, 9.17; N, 7.08; Ga, 35.22%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 2.30–1.93 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.90–1.60 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.50 (tr, 4H,  $\text{GaCH}_2$ ),  $-0.21$  (s, 3H,  $\text{GaCH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20.15 MHz, BB,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 60.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 44.5 ( $\text{NCH}_3$ ), 25.5 ( $-\text{CH}_2-$ ), 10.4 ( $\text{GaCH}_2$ ),  $-7.7$  ( $\text{GaCH}_3$ ); MS (EI,  $20^\circ\text{C}$ ,  $m/z$  (%)); \*Galliumisotopenmuster: 197\* (2)  $[\text{M}]^+$ , 182\* (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 154 (6.7)  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ , 84

(41)  $[C_5H_{10}N]^+$ , 69\* (38)  $[Ga]^+$ , 57 (12)  $[C_3H_7N]^+$ , 42 (26)  $[C_2H_4N]^+$ .

#### 4.3. 1-Ethyl-5-methyl-1-galla-5-azacyclooktan (3)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.2. aus 9.15 g (42 mmol) **1** in 200 ml Ether und 32.73 ml einer 1.28 molaren Lösung (42 mmol) von EtMgBr in Ether. Ausbeute: 7.03 g (79%) farblose, fruchtig riechende Flüssigkeit; Sdp.: 85°C/13 hPa. Analysen: gef.: C, 51.28; H, 9.44; N, 7.90; Ga, 33.96;  $C_9H_{20}GaN$  (**3**): ber.: C, 50.99; H, 9.51; N, 6.61; Ga, 32.89%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 2.33–2.22 (m, 4H,  $NCH_2$ ), 2.15 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 2.18–1.78 (m, 4H,  $-CH_2-$ ), 1.60 (tr, 3H,  $CH_3(Et)$ ), 0.88–0.58 (m, 6H,  $GaCH_2$ );  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20.15 MHz, BB, 25°C):  $\delta$  (ppm) 59.7 ( $NCH_2$ ), 43.3 ( $NCH_3$ ), 24.0 ( $-CH_2-$ ), 10.3 ( $CH_3(Et)$ ), 7.3 ( $Ga(CH_2)_2$ ), 2.7 ( $GaCH_2(Et)$ ); MS (EI, 20°C,  $m/z$  (%)); \*Galliumisotopenmuster: 182\* (100)  $[M-CH_3]^+$ , 110 (8)  $[C_3H_5Ga]^+$ , 84 (37)  $[C_5H_{10}N]^+$ , 69\* (26)  $[Ga]^+$ .

#### 4.4. 1-Propyl-5-methyl-1-galla-5-azacyclooktan (4)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.2. aus 14.63 g (67 mmol) **1** in 300 ml Ether und 51 ml einer 1.32 molaren Lösung (67 mmol) von PrMgCl in Ether. Ausbeute: 7.41 g (49%) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 86°C/0.01 hPa. Analysen: gef.: C, 52.88; H, 9.70; N, 7.20; Ga, 31.92;  $C_{10}H_{22}GaN$  (**4**): ber.: C, 53.14; H, 9.81; N, 6.20; Ga, 30.84%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 2.30–2.00 (m, 4H,  $NCH_2$ ), 2.02 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 1.85–1.45 (m, 6H,  $-CH_2-$ ), 1.05 (tr, 3H,  $CH_3(Pr)$ ), 0.70–0.20 (m, 6H,  $GaCH_2$ );  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20.15 MHz, BB, 25°C):  $\delta$  (ppm) 60.45 ( $NCH_2$ ), 44.57 ( $NCH_3$ ), 25.60 ( $-CH_2-$ ), 21.05 ( $CH_2(Pr)$ ), 20.17 ( $CH_3(Pr)$ ), 15.45 ( $GaCH_2(Pr)$ ), 8.98 ( $Ga(CH_2)_2$ ); MS (EI, 60°C,  $m/z$  (%)); \*Galliumisotopenmuster: 225\* (9.0)  $[M]^+$ , 182\* (22.8)  $[M-C_3H_7]^+$ , 85 (41.4)  $[C_5H_{11}N]^+$ , 69\* (34.0)  $[Ga]^+$ , 57 (72.8)  $[C_3H_7N]^+$ .

#### 4.5. 1-iso-Propyl-5-methyl-1-galla-5-azacyclooktan (5)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.2. unter Eiskühlung aus 8.08 g (37 mmol) **1** in 150 ml Ether und 33.41 ml einer 1.02 molaren Lösung (37 mmol) von  $^iPrMgCl$  in Ether. Ausbeute: 5.18 g (62%) farblose Flüssigkeit; Sdp.: 70–72°C/0.01 hPa. Analysen: gef.: C, 53.57; H, 10.13; N, 6.48; Ga, 30.95;  $C_{10}H_{22}GaN$  (**5**): ber.: C, 53.14; H, 9.81; N, 6.20; Ga, 30.84%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 2.30–2.10 (m, 4H,  $NCH_2$ ), 2.02 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 1.85–1.55 (m, 6H,  $-CH_2-$ ), 1.33 und 1.25 (d/d, 6H,  $CH_3(^iPr)$ ), 0.90–0.20 (m, 5H, CH,  $GaCH_2$ );  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20.15 MHz, BB, 25°C):  $\delta$  (ppm) 60.87 ( $NCH_2$ ), 44.60 ( $NCH_3$ ), 25.54 ( $-CH_2-$ ), 22.12 und 21.74 ( $CH_3(^iPr)$ ), 14.82 (CH), 7.10 ( $Ga(CH_2)_2$ ).

#### 4.6. 1-Butyl-5-methyl-1-galla-5-azacyclooktan (6)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.5. aus 8.29 g (38 mmol) **1** in 200 ml Ether und 23.18 ml einer 1.6 molaren Lösung (38 mmol) von BuLi in Hexan. Ausbeute: 7.48 g (82%) farblose, ölige Flüssigkeit; Sdp.: 111°C/0.01 hPa. Analysen: gef.: C, 54.75; H, 10.04; N, 6.76;  $C_{11}H_{24}GaN$  (**6**): ber.: C, 55.04; H, 10.08; N, 5.84%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 2.30–1.90 (m, 4H,  $NCH_2$ ), 2.08 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 1.80–1.30 (m, 8H,  $-CH_2-$ ), 0.91 (tr, 3H,  $CH_3(Bu)$ ), 0.35 (tr, 2H,  $GaCH_2(Bu)$ ), 0.30 (tr, 4H,  $GaCH_2$ );  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20.15 MHz, BB, 25°C):  $\delta$  (ppm) 60.92 ( $NCH_2$ ), 44.72 ( $NCH_3$ ), 30.11 ( $GaCH_2CH_2CH_2CH_3$ ), 28.60 ( $GaCH_2CH_2C_2H_5$ ), 25.67 ( $-CH_2-$ ), 14.42 ( $CH_3(Bu)$ ), 12.22 ( $GaCH_2(Bu)$ ), 8.96 ( $Ga(CH_2)_2$ ); MS (EI, 270°C,  $m/z$  (%)); \*Galliumisotopenmuster: 182\* (4.2)  $[M-C_4H_9]^+$ , 84 (4.2)  $[C_5H_{11}N]^+$ , 69\* (8.6)  $[Ga]^+$ , 57 (5.4)  $[C_3H_7N]^+$ .

#### 4.7. 1-<sup>t</sup>Butyl-5-methyl-1-galla-5-azacyclooktan (7)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.6. aus 11.14 g (51 mmol) **1** in 200 ml Ether und 31.87 ml einer 1.6 molaren Lösung (51 mmol) von  $^tBuLi$  in Hexan. Ausbeute: 8.83 g (72%) farblose, ölige Flüssigkeit; Sdp.: 99°/0.01 hPa. Analysen: gef.: C, 55.20; H, 9.86; N, 6.12;  $C_{11}H_{24}GaN$  (**7**): ber.: C, 55.04; H, 10.08; N, 5.84%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 2.35–1.85 (m, 4H,  $NCH_2$ ), 2.12 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 1.80–1.45 (m, 4H,  $-CH_2-$ ), 1.04 (s, 9H,  $CH_3C$ ), 0.26 (tr, 4H,  $GaCH_2$ );  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20.15 MHz, BB und  $^3J$ -DEPT, 25°C):  $\delta$  (ppm) 61.21 ( $NCH_2$ ), 45.35 ( $NCH_3$ ), 30.49 ( $GaCCH_3$ ), 25.30 ( $-CH_2-$ ), 19.87 ( $GaCCH_3$ ), 6.39 ( $-CH_2-$ ); MS (EI, 40°C,  $m/z$  (%)); \*Galliumisotopenmuster: 182\* (4.7)  $[M-C_4H_9]^+$ , 85 (5.6)  $[C_5H_{11}N]^+$ , 69\* (1.9)  $[Ga]^+$ , 57 (5.5)  $[C_3H_7N]^+$ .

#### 4.8. 1-Phenyl-5-methyl-1-galla-5-azacyclooktan (8)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.5. aus 8.73 g (40 mmol) **1** in 200 ml Ether und 27.8 ml einer 1.44 molaren Lösung (40 mmol) von PhLi in Hexan. Ausbeute: 7.49 g (72%) farblose Kristalle; Schmp.: 41.5–42°C; Sdp.: 76°C/0.01 hPa. Analysen: gef.: C, 59.15; H, 7.85; N, 8.47;  $C_{13}H_{20}GaN$  (**8**): ber.: C, 60.05; H, 7.75; N, 5.39%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 7.70–7.00 (m, 5H,  $C_6H_5$ ), 2.51 (tr, 4H,  $NCH_2$ ), 2.00 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 1.70–1.30 (m, 4H,  $-CH_2-$ ), 0.51 (tr, 4H,  $GaCH_2$ );  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20.15 MHz, BB, 25°C):  $\delta$  (ppm) 154.23 ( $GaC(Ph)$ ), 141.61, 129.19, 127.99 und 126.78 ( $C(Ph)$ ), 59.00 ( $NCH_2$ ), 43.90 ( $NCH_3$ ), 23.93 ( $-CH_2-$ ), 11.05 ( $-CH_2-$ ).

#### 4.9. 1-Trimethylsilylmethyl-5-methyl-1-galla-5-azacyclooktan (9)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.5. aus 8.52 g (39 mmol) **1** in 200 ml Ether und 3.67 g (39 mmol)

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$  [21], gelöst in 100 ml Ether. Ausbeute: 8.85 g (84%) farblose, ölige Flüssigkeit; Sdp.: 78–79° C/0.01 hPa. Analysen: gef.: C, 47.01; H, 9.97; N, 5.46;  $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{GaNSi}$  (9): ber.: C, 48.91; H, 9.70; N, 5.18%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 2.25–1.90 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.97 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.78–1.48 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.33 (tr, 4H,  $\text{GaCH}_2$ ), 0.07 (s, 9H,  $\text{SiCH}_3$ ),  $-0.67$  (s, 2H,  $\text{SiCH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20.15 MHz, BB und  $^3\text{J-DEPT}$ , 25°C):  $\delta$  (ppm) 60.60 ( $\text{NCH}_2$ ), 44.87 ( $\text{NCH}_3$ ), 25.35 ( $-\text{CH}_2-$ ), 10.82 ( $\text{Ga}(\text{CH}_2)_2$ ), 2.54 ( $\text{SiCH}_3$ ),  $-1.47$  ( $\text{SiCH}_2$ ); MS (EI, 60°C,  $m/z$  (%)); \*Galliumisotopenmuster: 269\* (1.5)  $[\text{M}]^+$ , 254\* (4.8)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 182\* (100)  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3]^+$ , 113 (12.7)  $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}]^+$ , 84 (32.7)  $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 69\* (22.4)  $[\text{Ga}]^+$ , 57 (3.9)  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}]^+$ .

#### 4.10. 1-(3-Dimethylamino)propyl]-5-methyl-1-galla-5-azacyclooktan (10)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.5. aus 7.42 g (34 mmol) **1** in 100 ml Ether und 3.16 g (34 mmol) (3-Dimethylamino)propyllithium [16,17], gelöst in 100 ml THF. Ausbeute: 6.58 g (72%) farblose, ölige Flüssigkeit; Sdp.: 103°C/0.01 hPa. Analysen: gef.: C, 53.69; H, 10.02; N, 10.52;  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{GaN}_2$  (10): ber.: C, 53.56; H, 10.11; N, 10.41%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 2.30–1.60 (m, 12H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.00 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.88 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.35 (tr, 6H,  $\text{GaCH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20.15 MHz, BB und  $^3\text{J-DEPT}$ , 25°C):  $\delta$  (ppm) 62.77 ( $\text{NCH}_2$ ), 59.16 ( $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 45.54 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.32 ( $\text{NCH}_3$ ), 25.24 ( $(-\text{CH}_2-)_2$ ), 24.36 ( $-\text{CH}_2-$ ), 9.32 ( $\text{Ga}(\text{CH}_2)_2$ ), 7.73 ( $\text{GaCH}_2$ ); MS (EI, 60°C,  $m/z$  (%)); \*Galliumisotopenmuster: 268\* (3.4)  $[\text{M}]^+$ , 225\* (20.9)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$ , 182\* (83.8)  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 112\* (10.9)  $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_2]^+$ , 85 (70.8)  $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}]^+$ , 69\* (24.5)  $[\text{Ga}]^+$ , 58 (81.1)  $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$ .

#### 4.11. 1-[(3-Diethylamino)propyl]-5-methyl-1-galla-5-azacyclooktan (11)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.5. aus 6.33 g (29 mmol) **1** in 150 ml Ether und 3.52 g (29 mmol) (3-Diethylamino)propyllithium [16], gelöst in 100 ml Ether. Ausbeute: 6.55 g (76%) farblose, ölige Flüssigkeit; Sdp.: 114°C/0.01 hPa. Analysen: gef.: C, 57.14; H, 10.64; N, 9.63;  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{GaN}_2$  (11): ber.: C, 56.59; H, 10.52; N, 9.43%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 2.41 (quart., 4H,  $\text{CH}_2(\text{Et})$ ), 2.25–2.05 (m, 6H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.00 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.90–1.50 (m, 6H,  $(-\text{CH}_2-)_2$ ), 0.75 (tr, 6H,  $\text{CH}_3(\text{Et})$ ), 0.33 (tr, 6H,  $\text{Ga}(\text{CH}_2)_2$ ), 0.27 (tr, 2H,  $\text{GaCH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20.15 MHz, BB und  $^3\text{J-DEPT}$ , 25°C):  $\delta$  (ppm) 59.52 ( $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 56.01 ( $\text{NCH}_2$ ), 44.52 ( $\text{NCH}_3$ ), 43.70 ( $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 25.40 ( $(-\text{CH}_2-)_2$ ), 23.65 ( $-\text{CH}_2-$ ), 9.95 ( $\text{Ga}(\text{CH}_2)_2$ ), 8.49 ( $\text{CH}_3(\text{Et})$ ), 7.60 ( $\text{GaCH}_2$ ); MS (EI, 40°C,  $m/z$  (%)); \*Galliumisotopenmuster: 297\* (2.8)

$[\text{M}]^+$ , 253\* (5.2)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}]^+$ , 182\* (55.3)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}]^+$ , 114 (21.1)  $[\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}]^+$ , 86 (100)  $[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 69\* (7.6)  $[\text{Ga}]^+$ , 58 (21.5)  $[\text{C}_4\text{H}_{10}]^+$ .

#### 4.12. 1-[(3-Dimethylamino)-2-methylpropyl]-5-methyl-1-galla-5-azacyclooktan (12)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.5. aus 8.52 g (39 mmol) **1** in 100 ml Ether und 4.19 g (39 mmol) (3-Dimethylamino)-2-methylpropyllithium [18], gelöst in 50 ml THF. Ausbeute: 8.87 g (80%) farblose, ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit; Sdp.: 112°C/0.01 hPa. Analysen: gef.: C, 55.09; H, 10.09; N, 10.17;  $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{GaN}_2$  (12): ber.: C, 55.15; H, 10.32; N, 9.89%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 270 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 2.30–1.50 (m, 11H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 2.02 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.92 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.96 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 0.60 (m, 2H,  $\text{GaCH}_2$ ), 0.22 (tr, 4H,  $\text{Ga}(\text{CH}_2)_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 67.89 MHz, BB und  $^3\text{J-DEPT}$ , 25°C):  $\delta$  (ppm) 70.14 ( $\text{NCH}_2$ ), 59.57 und 58.96 ( $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 46.45 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.52 ( $\text{NCH}_3$ ), 31.00 ( $\text{CH}$ ), 25.29 und 25.23 ( $(-\text{CH}_2-)_2$ ), 24.68 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 19.29 ( $\text{GaCH}_2$ ), 10.25 und 8.60 ( $\text{Ga}(\text{CH}_2)_2$ ); MS (EI, 40°C,  $m/z$  (%)); \*Galliumisotopenmuster: 239\* (4.2)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$ , 182\* (15.7)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}]^+$ , 110 (3.0)  $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}]^+$ , 85 (7.8)  $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}]^+$ , 69\* (4.4)  $[\text{Ga}]^+$ , 58 (7.5)  $[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$ .

#### 4.13. 1-[(2-Dimethylamino)methyl]phenyl]-5-methyl-1-galla-5-azacyclooktan (13)

Die Synthese erfolgt entsprechend 4.5. aus 6.55 g (30 mmol) **1** in 100 ml THF und 4.23 g (30 mmol) [(2-Dimethylamino)methyl]phenyllithium [19,20], gelöst in 100 ml THF. Ausbeute: 5.14 g (54%) farblose, ölige Flüssigkeit; Sdp.: 161–165°C/0.01 hPa. Analysen: gef.: C, 59.93; H, 8.25; N, 8.92;  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{GaN}_2$  (13): ber.: C, 60.60; H, 8.58; N, 8.83%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 7.75–6.80 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.14 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ), 2.19 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.10–1.85 (m, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 1.73 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.60–1.20 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.28 (tr, 4H,  $\text{Ga}(\text{CH}_2)_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 67.89 MHz, BB und  $^3\text{J-DEPT}$ , 25°C):  $\delta$  (ppm) 154.93 ( $\text{GaC}(\text{Ph})$ ), 145.27 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})$ ), 136.89, 126.22, 126.13 und 125.63 ( $\text{C}(\text{Ph})$ ), 66.43 ( $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 59.39 ( $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 46.45 ( $\text{NCH}_3$ ), 44.68 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.93 ( $(-\text{CH}_2-)_2$ ), 8.23 ( $\text{Ga}(\text{CH}_2)_2$ ); MS (EI, 40°C,  $m/z$  (%)); \*Galliumisotopenmuster: 316\* (6.6)  $[\text{M}]^+$ , 301\* (37.4)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 273\* (65.1)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}]^+$ , 204\* (16.3)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}]^+$ , 182\* (46.6)  $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}]^+$ , 113 (24.4)  $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}]^+$ , 84 (100)  $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 69\* (42.6)  $[\text{Ga}]^+$ , 57 (21.1)  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}]^+$ , 42 (26.8)  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}]^+$ .

#### 4.14. 5-Methyl-1-galla-5-azacyclooktan (14) und 5-Methyl-1-galla-5-azacyclooktyl-1-formiat (15)

Eine nach Vorschrift 4.1. bereitete Lösung von 8.88 g (40 mmol) **1** in 200 ml Ether wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt

und dann schnell mit einer Suspension von 1.27 g (160 mmol) Lithiumhydrid in 100 ml Ether versetzt. Nach Rühren über Nacht bei 0°C, Abtrennen des ausgefallenen Niederschlages über eine G4-Fritte und Einengen der klaren Lösung bei 0°C wird aus dem Rückstand unter gelindem Erwärmen auf 30 bis 35°C eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben kondensiert. Ausbeute: 1.85 g (25%); Zersetzung ab 50°C. Analysen: gef.: C, 45.80; H, 8.60; N, 7.93; Ga, 38.54;  $C_7H_{16}GaN$  (**14**): ber.: C, 45.71; H, 8.77; N, 7.61; Ga, 37.91%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 4.74 (s, 1H, GaH) 2.14 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 2.03 (tr/d, 4H,  $NCH_2$ ), 0.85–0.45 (m, 4H,  $-CH_2-$ ), 0.75–0.20 (m, 4H,  $GaCH_2$ );  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20.15 MHz, BB, 25°C):  $\delta$  (ppm) 60.67 ( $NCH_2$ ), 46.07 ( $NCH_3$ ), 26.05 ( $-CH_2-$ ), 9.72 ( $GaCH_2$ ). Beim Kühlen einer mit **14** gesättigten Lösung in Diethylether in einem mit festem Kohlendioxid gefüllten Dewargefäß kristallisierten nach längerem Stehen der Lösung in dem versehentlich geöffneten Gefäß wenig farblose Kristalle von **15** aus, die sich bereits oberhalb  $-30^\circ C$  unter Schwarzfärbung zersetzen.

#### 4.15. 1-Chlor-5-methyl-1-inda-5-azacyclooktan (**16**)

In einem 500 ml Schlenkkolben mit aufgesetztem Tropftrichter werden 1.52 g (220 mmol) Lithiumpulver in 300 ml THF suspendiert. Dazu werden langsam unter kräftigem Rühren 10.0 g (54 mmol)  $MeN(CH_2CH_2CH_2Cl)_2$  getropft. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 9.5 g (43 mmol)  $InCl_3$ , gelöst in 100 ml THF, bei 0°C zugegeben. Es wird noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösemittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand mit Pentan extrahiert; nach Abdampfen des Pentan verbleiben farblose Kristalle. Ausbeute: 7.9 g (70%); Schmp.:  $84^\circ C$ ; Analysen: gef.: C, 31.23, H, 5.32; N, 4.78;  $C_7H_{15}ClInN$  (**16**): ber.: C, 31.91; H, 5.74; N, 5.32%;  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 2.10 (tr, 4H,  $NCH_2$ ), 2.01 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 1.74 (tr/tr, 4H,  $-CH_2-$ ), 0.72 (tr, 4H,  $InCH_2$ );  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20.15 MHz, BB, 25°C):  $\delta$  (ppm) 47.4 ( $NCH_2$ ), 41.0 ( $CH_3$ ), 23.0 ( $-CH_2-$ ), 13.0 ( $InCH_2$ ).

#### 4.16. 5-Methyl-1-inda-5-azacyclooktan (**17**)

Zu einer Lösung von 6.3 g (24 mmol) **16** in 70 ml THF gibt man 0.21 g (26 mmol) Lithiumhydrid. Nach 2 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird auf  $-10^\circ C$  gekühlt und der dann ausfallende Niederschlag über eine G4-Fritte abgetrennt. Nach Abziehen des Lösemittels im Vakuum verbleibt ein farbloses Öl, das sich rasch unter Schwarzfärbung zersetzt. Ausbeute: 2.2 g (40%) **17**.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 80 MHz, 25°C):  $\delta$  (ppm) 2.18 (tr, 4H,  $NCH_2$ ), 2.03 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 1.85–

1.65 (m, 4H,  $-CH_2-$ ), 0.68 (tr, 4H,  $InCH_2$ ),  $-0.1$  (s, 1H,  $InH$ ).

#### 4.17. Röntgenstrukturanalysen von **1**, **12**, **14** und **15**

Farblose Einkristalle von **1** ( $0.45 \times 0.27 \times 0.25 \text{ mm}^3$ ) und **12** ( $0.35 \times 0.35 \times 0.30 \text{ mm}^3$ ) wurden ausgewählt, auf einem Glasfaden befestigt und für die gesamte Datensammlung in einen 210(4) (**1**) bzw. 137(5)K (**12**) kalten Stickstoffstrom plaziert. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte anhand von 25 genau zentrierten Reflexen im Bereich  $23^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$  (**1**) bzw.  $20.5^\circ \leq 2\theta \leq 29^\circ$  (**12**). Die maximale Fluktuation dieser Reflexe betrug 7.4% bei **1** bzw. 1.2% bei **12**; eine entsprechende Korrektur des Datensatzes wurde für **1** vorgenommen. Die Position des Galliumatoms wurde jeweils durch Anwendung einer Patterson-Synthese erhalten; anschließende Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die Lage der restlichen Nichtwasserstoffatome. Nach isotroper Verfeinerung des Strukturmodells wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS [29]) durchgeführt (min. und max. Korrekturfaktor 0.774, 1.708 für **1** bzw. 0.941 und 1.043 für **12**). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden bei **12** lokalisiert, verfeinert und bei **1** mit konstantem Temperaturfaktor ( $U_{iso} = 0.08 \text{ \AA}^2$ ,  $d_{C-H} = 95 \text{ pm}$ ) berechnet. Nach beendeter Verfeinerung ergaben sich Residualwerte von  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.073$  für **1** und  $R = 0.018$ ,  $R_w = 0.020$  für **12** sowie max. bzw. min. Restelektronendichten von 0.92,  $-0.47 \text{ e \AA}^{-3}$  für **1** und 0.34,  $-0.21 \text{ e \AA}^{-3}$  für **12**.

Entsprechend wurde mit einem  $0.43 \times 0.19 \times 0.19 \text{ mm}^3$  großen Einkristall von **14** und einem  $0.30 \times 0.25 \times 0.40 \text{ mm}^3$  großen Einkristall von **15** bei 160(4) bzw. 210(6) K verfahren. Die Gitterparameter wurden ausgehend von 25 genau zentrierten Reflexen im Bereich  $11^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$  (**14**) bzw.  $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  (**15**) bestimmt. Die maximale Fluktuation der während des Meßvorganges detektierten Kontrollreflexe betrug bei **14** 1.8%, bei **15** 2.5%; entsprechende Korrekturen der Datensätze wurden nicht vorgenommen. Die Positionsbestimmung der Galliumatome erfolgte in beiden Fällen mit einer Patterson-Synthese; die Lagen der restlichen Nichtwasserstoffatome wurden aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen erhalten. Bei **15** wurde eine Fehlordnung der Kohlenstoffatome C2, C3, C4, C5 und C6 beobachtet. Durch gekoppelte Verfeinerung des "site occupation Faktor" konnte eine Verteilung von annähernd 0.5/0.5 für C2–C6/C2a–C6a festgestellt werden. Nach isotroper Verfeinerung des Strukturmodells wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS [29]) durchgeführt (min. und max. Korrekturfaktor 0.928 und 1.111 für **14** bzw. 0.949 und 1.073 für **15**). Die Positionen der Wasserstoffatome in **14** wurden lokalisiert und isotrop verfein-

TABELLE 1. Kristallographische Daten für **1**, **12**, **14** und **15**

Formel	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ClGaN	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> GaN <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> GaN	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> GaNO <sub>2</sub>
Formelmass (g mol <sup>-1</sup> )	218.38	283.11	183.93	227.94
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (No. 61)	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i> (No. 14)
<i>a</i> (pm)	1046.7(8)	746.1(2)	947.0(1)	818.7(1)
<i>b</i> (pm)	782.9(4)	940.6(2)	665.1(1)	1146.7(4)
<i>c</i> (pm)	2265.0(6)	1179.1(2)	1366.9(2)	1065.5(1)
$\alpha$ (Grad)		104.48(2)		
$\beta$ (Grad)		90.28(2)	91.32(1)	106.5(1)
$\gamma$ (Grad)		110.84(2)		
<i>V</i> (pm <sup>3</sup> )	1856(2) × 10 <sup>6</sup>	744.6(3) × 10 <sup>6</sup>	855.5(2) × 10 <sup>6</sup>	995.8(4) × 10 <sup>6</sup>
<i>Z</i>	8	2	4	4
$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.563	1.263	1.428	1.520
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	32.17	18.4	31.6	27.1
<i>F</i> (000)	1127	745	384	448
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD 4			
Strahlung, $\lambda$ (pm)	MoK $\alpha$ , 71.069			
Scan-Methode	$\omega$ -2 $\theta$	$\omega$ -2 $\theta$	$\omega$ -2 $\theta$	$\omega$ -2 $\theta$
Gemessene Reflexe	2906	2530	1748	2906
Unabhängige Reflexe	1551	2309	1457	1935
Zur Verfeinerung benutzte <i>I</i> <sup>a</sup>	1316	2195	1325	1324
Korrekturen	Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte			
$R = \sum \ F_o\  -  F_c  / \sum \ F_o\ $	0.054	0.018	0.021	0.043
Parameterzahl	91	174	146	185
Restelektronendichte, <i>e</i> (pm <sup>-3</sup> )	0.92	0.39	0.29	0.65

<sup>a</sup> (*I* ≥ 4 $\sigma$ (*I*))

ert. Die Wasserstoffatome an C1 und C7 in **15** wurden mit konstantem Temperaturfaktor ( $U_{\text{iso}} = 0.08 \text{ \AA}^2$ ,  $d_{\text{C-H}} = 95 \text{ pm}$ ) berechnet, jene an den fehlgeordneten Kohlenstoffatomen konnten zum Teil lokalisiert und isotrop verfeinert werden; auf eine Berechnung der noch fehlenden Positionen in diesem Bereich wurde verzichtet. Nach beendeter Verfeinerung ergaben sich Residualwerte von  $R = 0.021$ ,  $R_w = 0.022$  für **14** und  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.047$  für **15** sowie max. bzw. min Restelektronendichten von 0.29,  $-0.27 \text{ e \AA}^{-3}$  für **14** und 0.60,  $-0.57 \text{ e \AA}^{-3}$  für **15**.

Die Atomformfaktoren der Neutralatome sind den Auflistungen von Cromer und Mann [30], für Wasserstoff von Stewart, Davidson und Simpson [31] entnom-

men. Korrekturfaktoren für die anomale Dispersion wurden auf alle Atomformfaktoren der Nichtwasserstoffatome angewendet [32]. Die Datenreduktionen erfolgten mit Hilfe der SDP-Programmbibliothek [33], die Differenz-Fourier-Synthesen und Verfeinerungsrechnungen mit dem Programm SHELX-76 [34]. Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Atompositionen und äquivalen-

TABELLE 2. Atomparameter für **1**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub> <sup>a</sup>
Ga	0.1089(1)	0.0258(1)	0.1166(0)	1.62
C(1)	0.0226(2)	-0.2343(2)	0.1110(1)	2.21
N	-0.0473(5)	0.1941(7)	0.1262(2)	1.64
C(1)	0.1696(6)	0.0849(8)	0.1963(3)	2.92
C(2)	0.0596(7)	0.1879(9)	0.2236(3)	2.99
C(3)	-0.0042(6)	0.2997(8)	0.1776(3)	2.36
C(4)	-0.1736(6)	0.1181(9)	0.1378(4)	3.39
C(5)	-0.0480(6)	0.2926(8)	0.0701(4)	2.64
C(6)	0.0861(6)	0.3094(8)	0.0450(3)	2.23
C(7)	0.1513(6)	0.1354(8)	0.0415(3)	2.29

<sup>a</sup>  $B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ .TABELLE 3. Atomparameter für **12**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub>
Ga	0.32325(3)	0.47577(2)	0.73286(2)	1.15
N(1)	0.4270(2)	0.2610(2)	0.6563(1)	1.53
N(2)	0.2139(2)	0.6851(2)	0.8134(1)	1.31
C(1)	0.2400(3)	0.3634(2)	0.8604(2)	1.98
C(2)	0.3405(3)	0.2456(2)	0.8548(2)	2.43
C(3)	0.3345(3)	0.1532(2)	0.7286(2)	1.88
C(4)	0.6345(3)	0.2944(3)	0.6618(2)	2.57
C(5)	0.3397(3)	0.2016(2)	0.5339(2)	2.10
C(6)	0.1470(3)	0.2209(2)	0.5239(2)	2.12
C(7)	0.1680(3)	0.3923(2)	0.5778(2)	1.74
C(8)	0.5790(3)	0.6529(2)	0.7598(2)	1.48
C(9)	0.5559(3)	0.8127(2)	0.7828(2)	1.54
C(10)	0.7410(3)	0.9538(2)	0.8340(2)	2.00
C(11)	0.3977(3)	0.8145(2)	0.8642(2)	1.44
C(12)	0.1212(3)	0.7214(2)	0.7203(2)	1.76
C(13)	0.0822(3)	0.6602(2)	0.9054(2)	1.95

TABELLE 4. Atomparameter für 14

Atom	x	y	z	$B_{eq}$
Ga	0.18574(3)	0.10876(4)	0.15987(2)	1.37
N	0.2103(2)	-0.1954(3)	0.1178(1)	1.27
C(1)	0.2943(3)	0.1885(4)	0.0428(2)	1.71
C(2)	0.2849(3)	0.0041(4)	0.0242(2)	1.63
C(3)	0.3099(3)	-0.1872(4)	0.0347(2)	1.60
C(4)	0.0778(3)	-0.2972(4)	0.0876(2)	1.95
C(5)	0.2760(3)	-0.2953(4)	0.2052(2)	1.75
C(6)	0.3705(3)	-0.1465(4)	0.2602(2)	1.94
C(7)	0.2861(3)	0.0436(4)	0.2848(2)	1.92

ten isotropen Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 2–5, die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel in den Tabellen 6–9 aufgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische In-

TABELLE 5. Atomparameter für 15

Atom *	x	y	z	$B_{eq}$
Ga	0.6748(1)	0.1054(1)	0.7653(1)	1.80
O(1)	0.8275(5)	0.1924(4)	0.9031(4)	2.28
O(2)	0.9721(5)	0.2810(4)	0.7878(4)	2.53
N	0.8845(6)	-0.0135(5)	0.7344(5)	2.52
C(1)	0.6008(7)	-0.0337(6)	0.8385(6)	2.82
C(2)	0.7298(13)	-0.1399(12)	0.8302(13)	3.99
C(3)	0.8001(13)	-0.1210(9)	0.7225(12)	3.31
C(4)	1.0561(14)	0.0002(12)	0.8251(12)	4.38
C(5)	0.8903(13)	0.0326(11)	0.6004(11)	3.47
C(6)	0.7245(12)	0.0820(12)	0.5256(11)	3.34
C(7)	0.6494(7)	0.1568(6)	0.5923(5)	2.69
C(8)	0.9392(7)	0.2623(6)	0.8880(6)	2.22
C(2a)	0.6677(12)	-0.1366(9)	0.8027(11)	2.52
C(3a)	0.8522(13)	-0.1270(9)	0.8056(11)	3.10
C(4a)	1.0674(11)	0.0052(12)	0.7818(10)	2.86
C(5a)	0.8221(12)	-0.0320(10)	0.6030(10)	2.76
C(6a)	0.7881(12)	0.0858(12)	0.5420(10)	3.43

\* Index a bezeichnet fehlgeordnete Atomlagen.

TABELLE 6. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 14

Ga–Cl	223.2(2)	N–C(5)	148.6(9)
Ga–N	211.2(5)	C(1)–C(2)	154(1)
Ga–C(1)	196.9(7)	C(2)–C(3)	152(1)
Ga–C(7)	195.7(7)	C(5)–C(6)	152.0(9)
N–C(3)	149.7(8)	C(6)–C(7)	152.6(8)
N–C(4)	147.3(8)		
C(1)–Ga–Cl	113.4(2)	C(3)–N–Ga	101.0(4)
N–Ga–Cl	105.2(1)	C(4)–N–Ga	117.5(4)
N–Ga–C(1)	90.5(2)	C(4)–N–C(3)	110.9(5)
C(7)–Ga–Cl	116.3(2)	C(5)–N–Ga	103.8(4)
C(7)–Ga–C(1)	128.4(3)	C(5)–N–C(3)	112.3(5)
C(7)–Ga–N	89.5(2)	C(5)–N–C(4)	110.9(5)
C(2)–C(1)–Ga	104.5(5)	C(6)–C(5)–N	111.1(5)
C(3)–C(2)–C(1)	110.9(6)	C(7)–C(6)–C(5)	110.8(5)
N–C(3)–C(2)	110.4(5)	C(6)–C(7)–Ga	104.1(4)

TABELLE 7. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 12

Ga–N(1)	239.2(1)	N(2)–C(12)	146.6(3)
Ga–N(2)	237.5(1)	N(2)–C(13)	147.3(2)
Ga–C(1)	200.4(2)	C(1)–C(2)	153.3(3)
Ga–C(7)	199.8(2)	C(2)–C(3)	151.5(3)
Ga–C(8)	199.8(2)	C(5)–C(6)	152.0(3)
N(1)–C(3)	147.5(2)	C(6)–C(7)	152.7(3)
N(1)–C(4)	146.4(2)	C(8)–C(9)	153.1(2)
N(1)–C(5)	146.6(3)	C(9)–C(10)	152.3(3)
N(2)–C(11)	147.0(2)	C(9)–C(11)	152.7(2)
N(1)–Ga–C(1)	82.5(1)	C(5)–N(1)–C(3)	112.8(2)
C(7)–Ga–C(1)	119.9(1)	C(5)–N(1)–C(4)	110.9(2)
C(7)–Ga–N(1)	81.9(1)	C(6)–C(5)–N(1)	111.1(2)
C(8)–Ga–C(1)	119.6(1)	C(7)–C(6)–C(5)	110.9(2)
C(8)–Ga–N(1)	98.5(1)	C(6)–C(7)–Ga	109.9(1)
C(8)–Ga–C(7)	120.0(1)	C(9)–C(8)–Ga	111.3(1)
N(2)–Ga–C(1)	96.6(1)	C(10)–C(9)–C(8)	113.9(2)
N(2)–Ga–N(1)	178.8(0)	C(11)–C(9)–C(8)	109.0(1)
N(2)–Ga–C(7)	97.8(1)	C(11)–C(9)–C(10)	110.2(2)
N(2)–Ga–C(8)	82.7(1)	N(2)–C(11)–C(9)	111.4(2)
C(2)–C(1)–Ga	109.6(1)	C(11)–N(2)–Ga	100.6(1)
C(3)–C(2)–C(1)	110.7(2)	C(12)–N(2)–Ga	111.3(1)
N(1)–C(3)–C(2)	110.5(2)	C(12)–N(2)–C(11)	110.8(1)
C(3)–N(1)–Ga	101.4(1)	C(13)–N(2)–Ga	115.3(1)
C(4)–N(1)–Ga	118.0(1)	C(13)–N(2)–C(11)	110.1(2)
C(4)–N(1)–C(3)	110.4(2)	C(13)–N(2)–C(12)	108.6(2)
C(5)–N(1)–Ga	103.0(1)		

TABELLE 8. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 14

Ga–N	211.7(2)	N–C(5)	149.1(3)
Ga–C(1)	199.4(2)	C(2)–C(1)	153.2(4)
Ga–C(7)	198.3(3)	C(3)–C(2)	152.1(4)
N–C(3)	149.4(3)	C(6)–C(5)	152.1(4)
N–C(4)	147.6(3)	C(7)–C(6)	153.8(4)
Ga–H(1)	147(2)		
N–Ga–C(1)	88.4(1)	C(4)–N–Ga	114.6(2)
C(7)–Ga–N	88.5(1)	C(4)–N–C(3)	110.9(2)
C(1)–Ga–C(7)	120.2(1)	C(4)–N–C(5)	110.9(2)
C(2)–C(1)–Ga	104.0(2)	C(3)–N–C(5)	111.5(2)
C(1)–C(2)–C(3)	110.3(2)	C(5)–N–Ga	104.8(1)
C(2)–C(3)–N	109.9(2)	N–C(5)–C(6)	109.6(2)
C(3)–N–Ga	104.3(1)	C(5)–C(6)–C(7)	109.9(2)
C(1)–Ga–H(1)	114.6(9)	C(6)–C(7)–Ga	103.4(2)
C(7)–Ga–H(1)	123.2(9)	N–Ga–H(1)	107(1)

formation mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58107, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Dank

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderungsnummer 01 BT 107), der Fa. E. Merck (Darmstadt) und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs Synthese und Struk-

TABELLE 9. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für 15<sup>a</sup>

Ga-O(1)	195.1(4)	C(2)-C(3)	148(2)
Ga-N	229.1(5)	C(5)-C(6)	149(1)
Ga-C(1)	195.7(7)	C(6)-C(7)	138(1)
Ga-C(7)	195.7(6)	N-C(3a)	158(1)
O(1)-C(8)	126.3(7)	N-C(4a)	146(1)
O(2)-C(8)	122.9(7)	N-C(5a)	141(1)
N-C(3)	140(1)	C(1)-C(2a)	141(1)
N-C(4)	149(1)	C(7)-C(6a)	162(1)
N-C(5)	159(1)	C(2a)-C(3a)	151(1)
C(1)-C(2)	163(1)	C(5a)-C(6a)	150(2)
Ga-O(2')	218.2(4)		
N-Ga-C(1)	85.1(3)	C(4)-N-C(5)	109.2(8)
N-Ga-C(1)	85.0(2)	Ga-N-C(5)	99.3(5)
C(1)-Ga-C(7)	133.7(3)	N-C(5)-C(6)	112.4(9)
N-Ga-C(7)	84.9(2)	O(1)-C(8)-O(2)	125.6(6)
C(1)-Ga-O(1)	107.4(2)	C(6)-C(7)-Ga	113.0(6)
N-Ga-O(1)	94.6(2)	Ga-C(1)-C(2a)	111.8(6)
O(1)-Ga-C(7)	118.4(2)	Ga-N-C(3a)	100.1(5)
C(2)-C(1)-Ga	107.7(6)	Ga-N-C(4a)	125.9(6)
C(1)-C(2)-C(3)	110.0(9)	C(3a)-N-C(4a)	104.8(7)
C(2)-C(3)-N	110(1)	Ga-N-C(5a)	100.0(5)
C(7)-C(6)-C(5)	114(1)	C(3a)-N-C(5a)	109.2(7)
C(8)-O(1)-Ga	123.3(4)	C(4a)-N-C(5a)	115.3(7)
Ga-N-C(4)	116.8(6)	Ga-C7-C(6a)	107.1(5)
C(3)-N-C(4)	119.3(8)	C(1)-C(2a)-C(3a)	113.5(9)
Ga-N-C(3)	99.5(5)	C(2a)-C(3a)-N	110.9(8)
C(3)-N-Ga	100.1(6)	N-C(5a)-C(6a)	107.2(9)
C(3)-N-C(5)	110.7(8)	C(7)-C(6a)-C(5a)	110.8(8)
N-Ga-O(2')	178.1(2)	O(2')-Ga-C(1)	96.0(2)
O(1)-Ga-O(2')	86.7(2)	O(2')-Ga-C(7)	93.2(2)

<sup>a</sup> Die Symmetrieequivalente Position O(2') kann über die Transformation:  $0.5 + x$ ,  $0.5 - y$ ,  $z$  erhalten werden.

turaufklärung niedermolekularer Verbindungen (Doktorandenstipendium für T.D.S.) finanziell unterstützt.

## Literatur

- 1 H. Welker, *Z. Naturforsch., Teil A*, 7 (1952) 744.
- 2 H. Schumann, U. Hartmann, A. Dietrich und J. Pickardt, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1119; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1077.
- 3 H. Schumann, U. Hartmann und W. Wassermann, *Polyhedron*, 9 (1990) 353.
- 4 H. Schumann, U. Hartmann und W. Wassermann, A. Dietrich, F.H. Görlitz, L. Pohl und M. Hostalek, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2093.
- 5 L. Pohl, M. Hostalek, H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, A. Brauers, G.K. Regel, R. Hövel, P. Balk und F. Scholz, *J. Cryst. Growth*, 107 (1990) 309.
- 6 H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, O. Just, A. Dietrich, L. Pohl, M. Hostalek und M. Lokai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1113.
- 7 H. Schumann, F.H. Görlitz und T.D. Seuß, W. Wassermann, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 3.
- 8 H. Schumann, T.D. Seuß und H. Hemling, *Eur. J. Solid State, Inorg. Chem.*, 29 (1992) 81.
- 9 H. Schumann, O. Just, T. Seuß, F.H. Görlitz und R. Weimann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 10 V. Freese, G.K. Regel, H. Hardtdegen, A. Bauers, P. Balk, M. Hostalek, M. Lokai und L. Pohl, *J. Cryst. Growth*, 102 (1990) 290.
- 11 A. Molassioti, M. Moser, A. Stapor, F. Scholz, M. Hostalek und L. Pohl, *Appl. Phys. Lett.*, 54 (1989) 857.
- 12 A. Dobrowsky, *Monatsh. Chem.*, 83 (1952) 443.
- 13 A. Tzschach, K. Jurkschat und M. Scheer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 507 (1983) 196.
- 14 K. Jurkschat und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C13.
- 15 M. Hostalek, L. Pohl, A. Brauers, P. Balk, V. Freese, H. Hardtdegen, R. Hövel, G.K. Regel, A. Molassioti, M. Moser, F. Scholz, H. Schumann, U. Hartmann und W. Wassermann, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 145 (1989) 205.
- 16 K.H. Thiele, E. Langguth und G.E. Müller, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 462 (1980) 152.
- 17 V.V. Bashilov, E.V. Maskaeva, T.V. Petrovskii und V.I. Sokulov, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 89.
- 18 H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 241.
- 19 A.C. Cope und R.N. Gourley, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 527.
- 20 L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) C6.
- 21 H.L. Lewis und T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4664.
- 22 C.K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1976.
- 23 L.M. Golubinskaya, A.V. Golubinskii, V.S. Mastryukov, L.V. Vilkov und V.I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.*, 117 (1976) C4.
- 24 H. Krause, K. Sille, H.D. Huasen und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 253.
- 25 H. Schmidbaur, S. Lautenschläger und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 25.
- 26 S.J. Rettig, A. Storr und J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 58.
- 27 M.J. Henderson, C.H.L. Kennard, C.L. Raston und G. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 1203.
- 28 E.C. Onyiriuka, S.J. Rettig, A. Storr und J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 65 (1987) 782.
- 29 N. Walker und D. Stewart, *Acta Crystallogr. A*, 39 (1983) 158.
- 30 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A*, 24 (1968) 3175.
- 31 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 32 D.T. Cromer und D. Liebermann, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 33 B.N. Frenz, *Enraf-Nonius, SDP-Plus Structure Determination Package*, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft 1985.
- 34 G.M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, UK, 1976.