

Synthese und Charakterisierung chiraler Organogallium- und  
-aluminiumalkoholate mit intramolekularer Stickstoffstabilisierung.  
Röntgenstrukturanalyse von  
Dimethylgallium-(*S*)-2-dimethylamino-3-methyl-1-butanolat,  
Dimethylgallium-(*S*)-2-dimethylamino-3-phenyl-1-propanolat und  
Dimethylgallium-(*R*)-2-dimethylamino-1-butanolat

Herbert Schumann \*, Sonja Wernik, Birgit C. Wassermann, Frank Girgsdies

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-10623 Berlin, Germany*

Eingegangen am 9 August 2000; akzeptiert am 9 September 2000

Professor Dr Henri Brunner zum 65. Geburtstag gewidmet

#### Abstract

The reactions of trimethylgallium and trimethylaluminium with optically active alcohols yield  $[\text{Me}_2\text{GaOCH}_2\text{CHRNMe}_2]_2$  [ $\text{R} = \text{Me}$  (*S*) **6**, *Pr* (*S*) **7**, *t*Bu (*S*) **8**, Bz (*S*) **9**, Et (*R:S* > 90:10) **10**] and  $[\text{Me}_2\text{AlOCH}_2\text{CHRNMe}_2]_2$  [ $\text{R} = \text{tBu}$  (*S*) **11**, Et (*R:S* > 90:10) **12**], respectively. The compounds have been characterized by  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR and mass spectroscopy. They undergo a dynamic process with respect to the dissociation and association of the Ga–N or Al–N dative bond resulting in equilibria between four- and five-coordinate metal atoms. The structures of **7**, **9** and **10** were determined by single crystal X-ray diffraction. The molecules exist as dimers containing a  $\text{M}_2\text{O}_2$  four-membered ring. **6**–**11** exclusively consist of dimers with enantiomerically equal ligands; **12**, on the contrary contains diastereomeric dimers featuring different NMR spectra. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Gallium; Aluminium; Amine alcoholate; Optically active ligand; X-ray structure

#### Zusammenfassung

Trimethylgallium und Trimethylaluminium reagieren mit optisch aktiven Alkoholen unter Bildung von  $[\text{Me}_2\text{GaOCH}_2\text{CHRNMe}_2]_2$  [ $\text{R} = \text{Me}$  (*S*) **6**, *Pr* (*S*) **7**, *t*Bu (*S*) **8**, Bz (*S*) **9**, Et (*R:S* > 90:10) **10**] beziehungsweise von  $[\text{Me}_2\text{AlOCH}_2\text{CHRNMe}_2]_2$  [ $\text{R} = \text{tBu}$  (*S*) **11**, Et (*R:S* > 90:10) **12**]. Die Verbindungen wurden durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR und Massenspektren charakterisiert. Sie zeigen ein dynamisches Verhalten bezüglich einer Dissoziation und Assoziation der koordinativen Ga–N- bzw. Al–N-Bindung, was zu einem Gleichgewicht zwischen vier- und fünffach koordiniertem Metallatom führt. Die Molekülstrukturen von **7**, **9** und **10** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Die Moleküle existieren als Dimere mit  $\text{M}_2\text{O}_2$ -Vierringen. **6**–**11** weisen ausschließlich Dimere mit enantiomerengleichen Liganden auf; **12** besteht hingegen aus NMR-spektroskopisch unterscheidbaren diastereomeren Dimeren. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

#### 1. Einleitung

\* Corresponding author. Tel.: +49-30-31423984; fax: +49-30-31422168.

*E-mail address:* schumann@chem.tu-berlin.de (H. Schumann).

Seit mehr als 50 Jahren zählen Aluminiumorganyle zu den wichtigsten metallorganischen Reagentien in der

synthetischen Organischen Chemie [1]. Ihr Einsatz zu regio- und stereospezifischen organischen Synthesen ist dagegen erst jüngeren Datums [2]. Dabei zeigte sich, daß optisch aktive Aluminiumorganyle vielversprechende Synthone für enantioselektive Synthesen darstellen [3]. Einige Vertreter der für diese Zwecke besonders interessanten chiralen Organoaluminiumalkoxide wurden inzwischen dargestellt und auch röntgenographisch charakterisiert [4]. Wir konnten kürzlich feststellen, daß Gallium- und Indiumorganyle in bestimmten Fällen ein von den analogen Aluminiumderivaten abweichendes Verhalten bei Alkylierungsreaktionen zeigen [5]. Um das näher zu untersuchen, haben wir neben wenigen bereits bekannten chiralen Organogalliumalkoxiden [4g,6] gezielt einige weitere Derivate synthetisiert und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert [4e,7]. Im Folgenden berichten wir über die Synthese und Strukturaufklärung neuer optisch aktiver Organogallium- und -aluminiumalkoholate mit intramolekularer Stickstoffstabilisierung.

## 2. Resultate und Diskussion

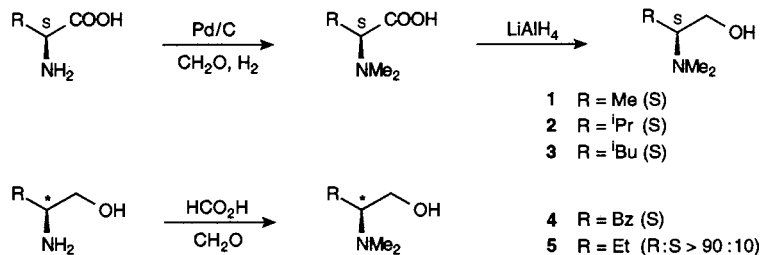
### 2.1. Synthese und Eigenschaften

Die enantiomerenreinen Liganden (*S*)-2-Dimethylamino-1-propanol (**1**), (*S*)-2-Dimethylamino-3-methyl-1-butanol (**2**) und (*S*)-2-Dimethylamino-4-methyl-1-pentanol (**3**) wurden ausgehend von den  $\alpha$ -Aminosäurederivaten (*S*)-Alanin, (*S*)-Valin und (*S*)-

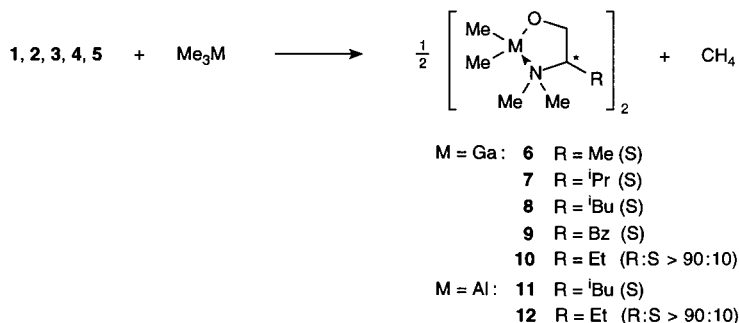
Leucin durch *N*-Methylierung [8] und nachfolgende Lithiumaluminiumhydridreduktion [9] dargestellt. Enantiomerenreines (*S*)-2-Dimethylamino-3-phenyl-1-propanol (**4**) wurde aus (*S*)-Phenylalaninol durch *N*-Methylierung erhalten [9] und (*R*)-2-Dimethylamino-1-butanol (ee > 80%) (**5**) aus dem entsprechenden Enantiomeregemisch von (*R*)-2-Amino-1-butanol [10] (Schema 1).

Die chiralen 2-Dimethylaminoalkohole **1–5** reagieren bei Zugabe zu einer äquimolaren Menge an Trimethylgallium bzw. Trimethylaluminium bei 0°C oder Raumtemperatur bzw. bei –20°C und nachfolgendem 12-stündigen Rühren bei Raumtemperatur zu den chiralen Dimethylgalliumalkoxiden **6–10** und Dimethylaluminiumalkoxiden **11** und **12** (Schema 2).

Mit Ausnahme des als weißer Feststoff anfallenden Dimethylgallium-(*S*)-2-dimethylamino-1-propanolats (**6**) konnten mit Dimethylgallium-(*S*)-2-dimethylamino-3-methyl-1-butanolat (**7**), Dimethylgallium- und Dimethylaluminium-(*S*)-2-dimethylamino-4-methyl-1-pentanolat (**8** und **11**), Dimethylgallium-(*S*)-2-dimethylamino-3-phenyl-1-propanolat (**9**) sowie Dimethylgallium- und Dimethylaluminium-(*R*)-2-dimethylamino-1-butanolat (**10** und **12**) alle dargestellten Derivate durch Kristallisation in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Die Löslichkeit der in 2-Position unterschiedlich substituierten Alkoxide in gängigen polaren und unpolaren Lösemitteln wie Diethylether oder Pentan nimmt mit größer werdendem Alkylsubstituenten deutlich zu; das benzylsubstituierte Derivat **9** ist nur in aromatischen Lösemitteln gut löslich. Die



Schema 1.



Schema 2.

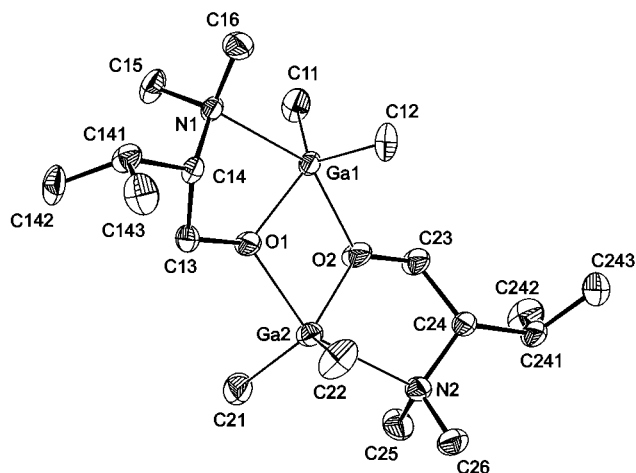


Abb. 1. ORTEP-Darstellung [11] mit Atombenennungen für **7**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

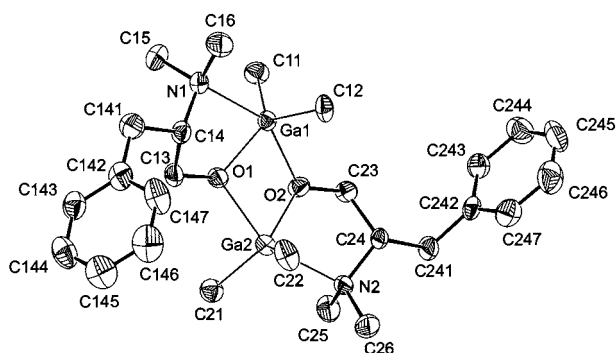


Abb. 2. ORTEP-Darstellung [11] mit Atombenennungen für **9**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Verbindungen zersetzen sich langsam an Luft; ihre verglichen mit den pyrophoren Aluminium- bzw. Galliumtriorganyle stark verminderte Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit indiziert eine erhöhte Koordinationszahl am lewissauren Metallzentrum. Das Aluminiumderivat **11** konnte bereits erfolgreich zur asymmetrischen Methylierung von racemischem 2,2'-Bis(trifluormethansulfonyloxy)-1,1'-binaphthyl eingesetzt werden [5c].

## 2.2. Röntgenstrukturanalysen

Die an Einkristallen der Verbindungen **7**, **9** und **10** durchgeführten Röntgenstrukturanalysen zeigen dimeric Verbindungen mit jeweils enantiomeren-gleichen Liganden (Abb. 1–3). Die absolute Konfiguration an den Stereozentren der 2-Dimethylaminoalkoholatliganden wurde für die Verbindungen **7** und **9** zu *S* und für

Verbindung **10** zu *R* bestimmt. Dies weist auf einen konfigurationsstreuen Verlauf der Methaneliminierungsreaktion zwischen Trimethylgallium und optisch aktivem Alkohol.

Die Festkörperstrukturen offenbaren pentakoor-dinierte Galliumatome, die im Zentrum stark verzerrter trigonaler Bipyramiden liegen. Die Metallatome erreichen unter Ausbildung eines zentralen Metall-Sauerstoff-Vierringes einerseits und der Bindung des Stickstoffatoms zum Metall andererseits eine Fünffachkoordination mit einer kürzeren äquatorialen und einer längeren axialen Metall-Sauerstoff-Bindung sowie einer axialen Metall-Stickstoff-Bindung. Dieses Verhalten ist nicht ungewöhnlich, sondern von verwandten dimethylaminsubstituierten Alkoholaten des Galliums [4g,7a,12] sowie zahlreichen analogen aminsubstituierten Aluminiumderivaten [4a,f,g,h,j,13,14,15] bereits bekannt, sofern sterische Gründe [4d,7a,b,16] oder Wasserstoffbrücken [17–19] dies nicht verhindern. Während Dimere mit achiralen oder racemischen Liganden bevorzugt inversionssymmetrisch kristallisieren (der zentrale Vier-ring ist damit planar), ist für Dimere mit zwei enantiomeren-gleichen Liganden bestenfalls eine  $C_2$ -Symmetrie möglich. Daher kann der Vierring hier mehr oder weniger stark gewinkelt sein. Tatsächlich wird die ideale  $C_2$ -Geometrie im Kristall jedoch nur selten verwirklicht, so z. B. in dem *N*-Methylephedrinderivat Dimethylgallium-(1*R*,2*S*)-2-dimethylamino-1-phenylpropanolat [7a] sowie dem verwandten Ephedraluminiumderivat [4a]. Die hier vorgestellten Verbindungen hingegen sind, wahrscheinlich durch Packungseffekte, alle gegenüber der zweizähligen Symmetrie verzerrt und damit kristallographisch unsymmetrisch; die stärkste Abweichung ist im Derivat **9** zu finden aufgrund der unterschiedlich orientierten Benzylsubstituenten. Betrachtet man die Winkelung

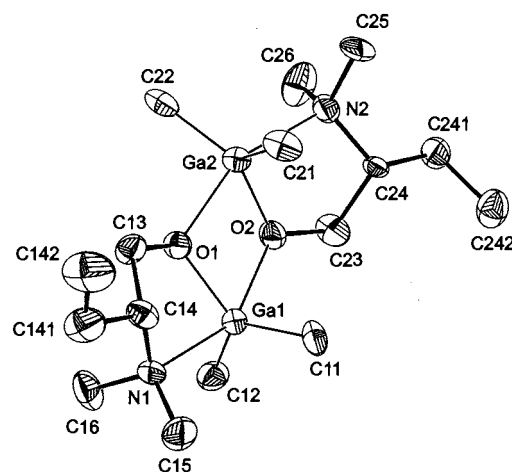


Abb. 3. ORTEP-Darstellung [11] mit Atombenennungen für **10**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

des Vierrings anhand des Schnittwinkels zwischen den Ebenen O(1)–Ga(1)–O(2) und O(1)–Ga(2)–O(2), so ergeben sich im einzelnen folgende Werte: 17.9(2)° für **7**, 28.44(9)° für **9** und 23.4(5)° für **10**. Ob dieser Winkel eher von intermolekularen Packungskräften oder von intramolekularen Erfordernissen der Konformation beeinflusst wird, ist unklar. Die durch die koordinative N→Ga-Bindung ausgebildeten fünfgliedrigen Chelatringe weisen in allen drei Verbindungen eine Envelope-Konformation auf, wobei das dem Stickstoffatom benachbarte chirale Kohlenstoffatom die apikale Position besetzt. Der Substituent R [R = <sup>i</sup>Pr (**7**), Bz (**9**), Et (**10**)] befindet sich jeweils in der für große Reste typischen äquatorialen Position. Die beobachteten Stickstoff-Gallium-Abstände von 2.40–2.48 (**7**), 2.42–2.43 (**9**) und 2.36–2.38 Å (**10**) liegen im Bereich der für weitere Dimethylgallium-2-dimethylamino-1-alkoholate gefundenen Werte: [Me<sub>2</sub>GaO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (2.47 Å) [12], [Me<sub>2</sub>GaOCHMeCH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (2.53 Å) [4g] und [Me<sub>2</sub>GaOCHPhCHMeNMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (2.36 Å) [7a]; lediglich die N→Ga-Bindung in dem entsprechenden Dihydridogalliumderivat [H<sub>2</sub>GaO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ist mit 2.28 Å deutlich kürzer, vermutlich aufgrund einer geringeren repulsiven sterischen Wechselwirkung zwischen dem R<sub>2</sub>Ga-Fragment und der Me<sub>2</sub>N-Gruppe [12,15].

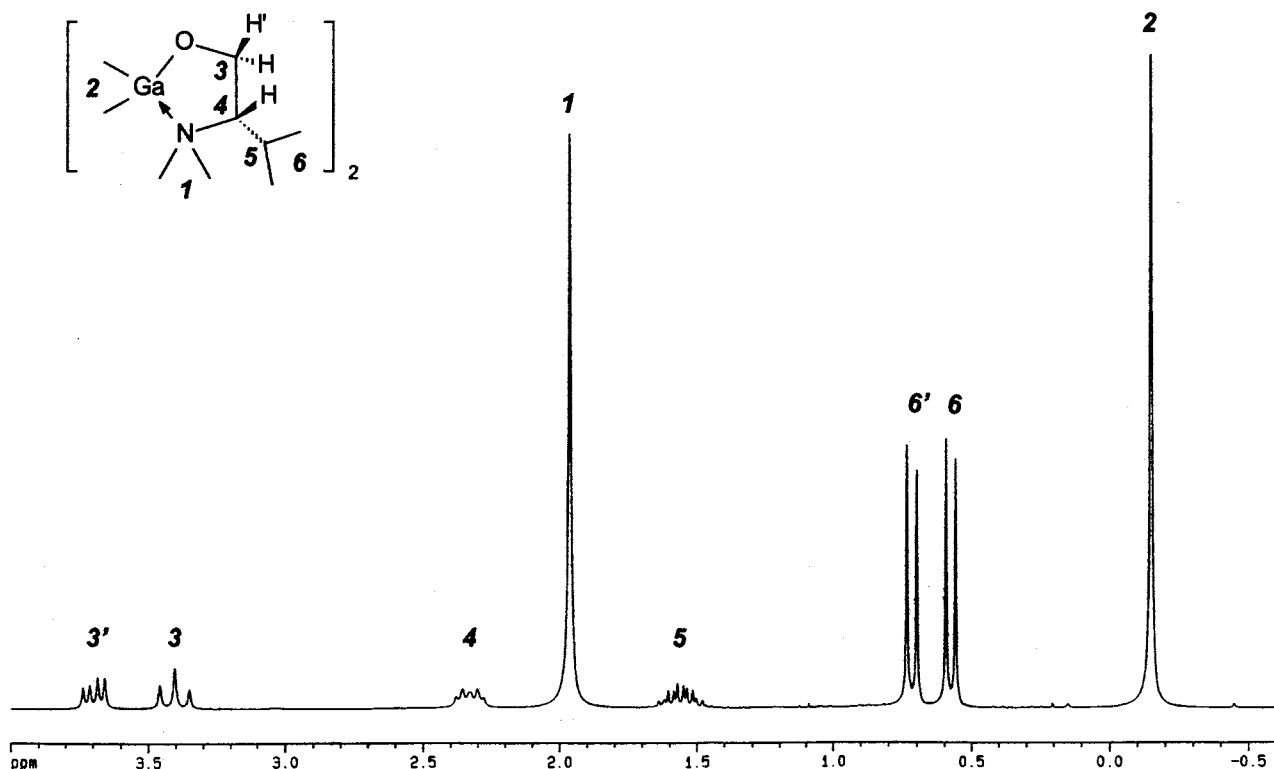
### 2.3. Spektroskopische Untersuchungen

Die im Festkörper röntgenographisch detektierte Ausbildung von dimeren O,N-Metallazyklen [Me<sub>2</sub>MOCH<sub>2</sub>CHRNMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> kann auch in Lösung beobachtet werden. Das für derartige Dimethylgallium- bzw. -aluminiumalkoxide ohne sterisch anspruchsvolle α-Substitution typische Vorliegen dimerer Verbindungen zeigt sich anhand der exemplarisch am Galliumderivat **6** durchgeführten kryoskopischen Molmassenbestimmung in Benzol sowie an den NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Diastereomeren (siehe unten) des Aluminiumderivates **12**.

Bei den unter Verwendung der enantiomerenreinen (S)-2-Dimethylaminoalkohole **1–4** dargestellten Dimethylgallium- und -aluminiumalkoholaten **6, 7, 8, 9** und **11** deuten die <sup>1</sup>H-NMR- sowie <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit der Abwesenheit von doppelten Resonanzen auf das ausschließliche Vorliegen von Dimeren mit enantiomerenreinen Liganden auch in Lösung. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der sich nur durch den Substituenten am Asymmetriezentrum unterscheidenden Derivate zeigen für die OCHH'CHRN-Protonen ein aufschlußreiches ABX-Signalmuster. Die dem Sauerstoffatom benachbarten diastereotopen Methylenprotonen bilden den AB-Teil; durch ihre geminale Kopplung – sie wird in den dargestellten Metallkomplexen mit fast identischen Werten von <sup>2</sup>J = 10.5–10.7 Hz beobachtet – sowie ihre vicinale Kopplung zum dem

Stickstoffatom benachbarten Methinproton erscheinen sie als zwei charakteristische Dublett–Dubletts: Das Signal bei höherem Feld wird aufgrund identischer <sup>2</sup>J- und <sup>3</sup>J-Kopplungskonstanten stets als Pseudotriplett detektiert; das Signal bei tieferem Feld erscheint aufgrund einer deutlich kleineren <sup>3</sup>J-Kopplungskonstanten (<sup>3</sup>J = 4.4–5.8 Hz) als gut aufgelöstes Doppeldublett. Für das Methinproton werden infolge der variierenden Substituenten am Chiralitätszentrum unterschiedliche Signalmuster detektiert. Abbildung 4 zeigt stellvertretend für die Verbindungen **6–9** und **11** das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Galliumderivates **7** (Abb. 4).

Die für die OCHH'CHRN-Protonen ermittelten vicinalen Kopplungskonstanten korrelieren gemäß der Karplus-Beziehung mit einer *trans*-Stellung des hochfeldverschobenen Methylenprotons und einer *gauche*-Stellung des tieffeldverschobenen Methylenprotons zum Methinproton. Dies entspricht auch in Lösung einer Konformation, wie sie bei den Festkörperstrukturen von **7, 9** und **10** innerhalb des Ga–O–C–C–N-Chelatringes mit den zu 168–178° bzw. 49–59° berechneten Torsionswinkeln H–C(3)–C(4)–H bzw. H'–C(3)–C(4)–H beobachtet wird. Eine bezüglich der NMR-Zeitskala stabile Stickstoff→Metall-Koordination bedeutete allerdings eine Diastereotopie der beiden metallgebundenen sowie der beiden stickstoffgebundenen Methylgruppen. Für die Galliumderivate **6–9** werden jedoch sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum jeweils magnetisch äquivalente Methylgruppen der Me<sub>2</sub>M- und Me<sub>2</sub>N-Einheit beobachtet, wobei im isobutylsubstituierten Derivat **8** die Dimethylgallium-Resonanz vergleichsweise verbreitert ist. Für das zu **8** analoge Aluminiumderivat **11** werden die Protonen der Dimethylaminogruppe als stark verbreitertes Signal detektiert, und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum deuten sich im Grundrauschen zwei sehr breite Signale für die Me<sub>2</sub>N-Gruppe an. Dies indiziert einen dynamischen Prozeß einer schnellen Stickstoff-Metall-Bindungsdissoziation und -assoziation in Lösung. Hierbei scheint das isobutylsubstituierte **8** eine höhere Koaleszenztemperatur als die übrigen Galliumderivate zu besitzen, und das Aluminiumanalogon **11** weist die deutlich höchste Koaleszenztemperatur auf. Dies steht in Einklang mit einer im Vergleich zur N→Ga- stabileren N→Al-Bindung, wie sie beispielsweise auch bei Vergleich der homologen Verbindungen [Me<sub>2</sub>MOCHPhCHMeNRMe]<sub>2</sub> (M = Al [4a], Ga [7a]) beobachtet wird. Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen am Metallatom fünffach und vierfach koordinierten dimeren Organometallspezies wurde bereits an ähnlichen intramolekular stabilisierten Dialkylaluminiumalkoxiden mittels variabler Temperatur-NMR-Untersuchungen verifiziert [4a,d,20]. Dabei konnte für [Me<sub>2</sub>AlOCHR-2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sub>2</sub> ein Anstieg der Koaleszenztemperatur mit zunehmendem sterischen Anspruch des Restes R nachgewiesen werden [21].

Abb. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7.

Die Verwendung von 2-Dimethylamino-1-butanol (**5**) in Form eines Enantiomergemisches ( $R:S > 90:10$ ) bei der Darstellung der beiden Dimethylgallium- und -aluminiumderivate **10** und **12** ermöglichte prinzipiell die Ausbildung von diastereomeren Dimeren, d. h. Dimeren mit enantiomergleichen Liganden sowie Dimeren mit entgegengesetzt konfigurierten Liganden. Die NMR-Spektren des Galliumalkoholates **10** – sowohl des Rohproduktes als auch des durch Kristallisation erhaltenen Reinproduktes – zeigen nur einen Signalsatz, der auf die Bildung von zwei NMR-spektroskopisch ununterscheidbaren Enantiomeren schließen läßt: das röntgenographisch detektierte  $R,R$ -Isomere und das  $S,S$ -Isomere. Die  $^1\text{H}$ - sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren entsprechen mit den für die diastereotopen Methylenprotonen sowie die enantiotopen stickstoff- bzw. galliumgebundenen Methylgruppen charakteristischen Signalen denen der zuvor beschriebenen Galliumderivate **6–9**.

In den für das Rohprodukt sowie das Kristallisat identischen NMR-Spektren des Aluminiumderivates **12** können hingegen zwei Diastereomere unterschieden werden: die  $R,R$ - bzw.  $S,S$ -Isomere und die  $R,S$ - bzw.  $S,R$ -Isomere. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **12** werden auffälligerweise für die  $\text{OCHH}'$ -Protonen zwei Pseudotriplets und ein Multiplett, für die  $\text{CH}_3$ -Protonen des Ethylsubstituenten zwei Pseudotriplets und für die

aluminiumgebundenen Methylgruppen zwei dicht beieinanderliegende Singulets ungleichen Verhältnisses von ca. 4:1 beobachtet (Abb. 5). Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die Methylgruppe des Ethylsubstituenten und für das Methinkohlenstoffatom doppelt. Die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stark und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sehr stark verbreiterte Dimethylamino-Resonanz – das Galliumhomologe **10** zeigt hierfür jeweils ein scharfes Signal – deutet wiederum auf eine im Vergleich zum Galliumderivat stabilere koordinative Metall-Stickstoff-Bindung im Aluminiumanalogon.

Die Ausbildung zweier enantiomerer Paare von diastereomeren Dimeren in ähnlichem Verhältnis wie beim Aluminiumkomplex **12** wurde bereits für die chiralen Dimethylaluminiumderivate  $[\text{Me}_2\text{AlOCHMePhCH}=\text{N}'\text{Bu}]_2$  und  $[\text{Me}_2\text{AlOCHR-2-C}_5\text{H}_4\text{N}]_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) detektiert; bei den  $R,R$ - bzw.  $S,S$ -Dimeren konnte dabei ebenfalls ein fluktuierendes Verhalten beobachtet werden, während sich die sterisch ungünstigeren  $R,S$ - bzw.  $S,R$ -Dimeren in der am Metallatom fünffach koordinierten Konformation deutlich stabilisiert zeigten [21].

Charakteristisch für die Massenspektren der dargestellten Organometallalkoholate sind die den dimeren Verbindungen entsprechenden Signale. Mit Ausnahme von **8** lassen sich für **6–12** als Signale höch-

ster Masse die  $[M - CH_3]^+$ -Ionen detektieren, die aus den Dimeren unter Abspaltung einer Methylgruppe gebildet werden. Bei den Galliumderivaten weisen diese Signale nur geringe Intensität auf; die entsprechenden um eine Methylgruppe verminderten Monomer-Signale sind mit deutlich höherer Intensität zu beobachten. Bei den Aluminiumderivaten hingegen bilden die aus den Dimeren stammenden  $[M - CH_3]^+$ -Signale den Basispeak und indizieren eine höhere Stabilität des  $Al_2O_2$ -Vierrings im Vergleich zum  $Ga_2O_2$ -Vierring in der Gasphase. Die Abwesenheit von Dimeren zuzuordnenden Peaks im Massenspektrum des isobutylsubstituierten Galliumderivates **8** korreliert möglicherweise mit der sich NMR-spektroskopisch andeutenden höheren Stabilität seiner  $N \rightarrow Ga$ -Bindung im Vergleich zu den übrigen Galliumverbindungen. In den Massenspektren aller dargestellten Komplexe ist der aus einer  $\alpha$ -Spaltung resultierende  $[CHRNMe_2]^+$ -Peak anzutreffen; bei den Galliumverbindungen **6**, **7**, **8** und **10** tritt er mit höchster Intensität auf. Für die Peaks galliumhaltiger Ionen konnte eine gute Übereinstimmung ihrer relativen Intensitäten mit den aus der Isotopenverteilung des Metallatoms erwarteten [ $^{69}Ga$  (60), 60.4%;  $^{71}Ga$  (40), 39.6%] beobachtet werden.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Allgemeines

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenktechnik in einer Schutzgasatmosphäre von trockenem, sauerstoff-freiem Argon unter Verwendung getrockneter, frisch destillierter Lösemittel durchgeführt. Elementaranalysen wurden mit einem Perkin–Elmer Gerät CHNS/O Analyzer 2400 durchgeführt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Bruker Geräten ARX 200 ( $^1H$ : 200 MHz;  $^{13}C$ : 50.32 MHz) und ARX 400 ( $^1H$ : 400 MHz;  $^{13}C$ : 100.64 MHz); die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als Standard. Die Zuordnung der  $^{13}C$ -NMR-Signale wurde bei Bedarf durch zusätzlich zu den  $^1H$ -Breitband-entkoppelten  $^{13}C$ -NMR-Spektren aufgenommene DEPT 135- und DEPT 90-Spektren verifiziert. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem Varian MAT 311A Gerät mittels Elektronenstoß-Ionisation.

#### 3.2. $[Me_2GaOCH_2-(S)-CHMeNMe_2]_2$ (**6**)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von Trimethylgallium (1.95 g, 17.0 mmol) in 10 ml Diethylether wird

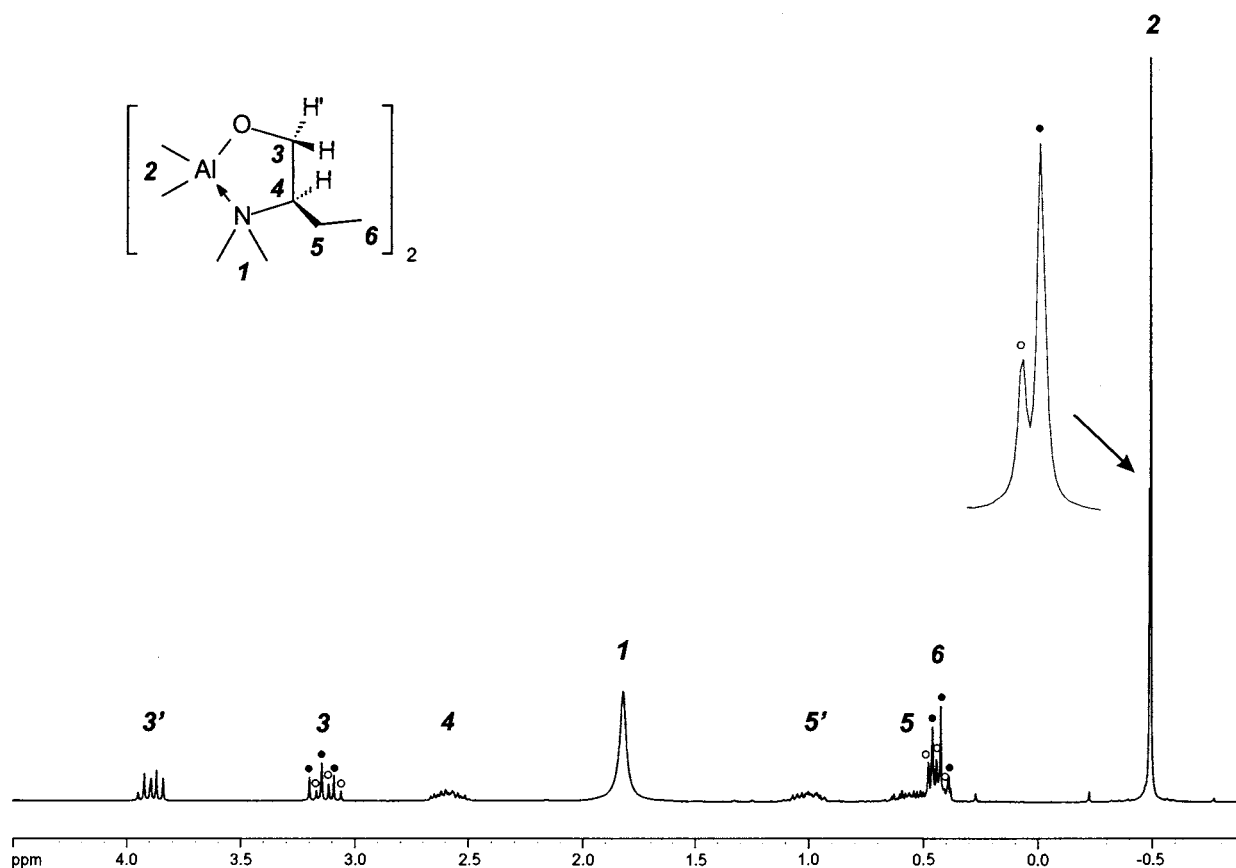


Abb. 5.  $^1H$ -NMR-Spektrum (200 MHz,  $C_6D_6$ ) von **12**. Anhand der unterschiedlich gekennzeichneten Signale können die diastereomeren Dimere unterschieden werden.

unter kräftigem Rühren **1** (1.75 g, 17.0 mmol) [9] in 15 ml Diethylether so zugetropft, daß eine Methanentwicklung beobachtet werden kann. Nach beendeter Zugabe wird weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrfach mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. **6** wird als weißes Pulver isoliert (3.23 g, 94%). Schmp.: 110°C. Anal. ber. für  $C_{14}H_{36}Ga_2N_2O_2$  (403.89 g mol<sup>-1</sup>): C, 41.63; H, 8.98; N, 6.94. Gef.: C, 40.42; H, 9.39; N, 8.05%; Molmasse (kryoskopisch in Benzol), 368 g mol<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR ( $C_6D_6$ , 200 MHz, ppm):  $\delta$  -0.18 (s, 6H, GaCH<sub>3</sub>), 0.39 (d, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.55 (m, 1H, NCH), 3.17 (dd, <sup>2</sup>J = 10.5, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.49 (dd, <sup>2</sup>J = 10.5, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $C_6D_6$ , 50.32 MHz, ppm):  $\delta$  -6.71 (GaCH<sub>3</sub>), 6.72 (CH<sub>3</sub>), 39.05 (NCH<sub>3</sub>), 60.12 (OCH<sub>2</sub>), 63.37 (NCH). MS (70 eV, RT): *m/z* (%) 387/389/391(6) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 300/302/304 (5) [M - C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>NO]<sup>+</sup>, 186/188 (79) [M<sub>monomer</sub> - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 102 (31) [C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>NO]<sup>+</sup>, 99/101 (14) [Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 72 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>, 69/71(7) [Ga]<sup>+</sup>.

### 3.3. [Me<sub>2</sub>GaOCH<sub>2</sub>-(S)-CH<sup>i</sup>PrNMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**7**)

Die Verbindung wird analog zu **6** aus Trimethylgallium (1.68 g, 14.6 mmol) in 10 ml Diethylether und einer Lösung von **2** (1.91 g, 14.6 mmol) [9] in 10 ml Diethylether dargestellt. Aus einer auf 6°C gekühlten, etherischen Lösung des erhaltenen Rückstandes wird **7** als farblose Kristalle erhalten (2.97 g, 88%). Schmp.: 104°C. Anal. ber. für  $C_{18}H_{44}Ga_2N_2O_2$  (460.00 g mol<sup>-1</sup>): C, 47.00; H, 9.64; N, 6.09. Gef.: C, 46.61; H, 9.16; N, 6.48%. <sup>1</sup>H-NMR ( $C_6D_6$ , 200 MHz, ppm):  $\delta$  -0.15 (s, 6H, GaCH<sub>3</sub>), 0.58 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.72 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.56 (m, 1H, CH), 1.96 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.33 (ddd, <sup>3</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 5.0, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 1H, NCH), 3.40 (dd, <sup>2</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.70 (dd, <sup>2</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $C_6D_6$ , 100.64 MHz, ppm):  $\delta$  -6.63 (GaCH<sub>3</sub>), 19.46 (CH<sub>3</sub>), 23.68 (CH<sub>3</sub>), 23.99 (CH), 40.64 (NCH<sub>3</sub>), 58.69 (OCH<sub>2</sub>), 70.36 (NCH). MS (70 eV, 40°C): *m/z* (%) 443/445/447(2) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 328/330/332 (4) [M - C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>NO]<sup>+</sup>, 214/216 (60) [M<sub>monomer</sub> - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 130 (26) [C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>NO]<sup>+</sup>, 100 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N]<sup>+</sup>, 99/101 (11) [Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 69/71 (5) [Ga]<sup>+</sup>, 58 (7) [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>.

### 3.4. [Me<sub>2</sub>GaOCH<sub>2</sub>-(S)-CH<sup>i</sup>BuNMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**8**)

Die Verbindung wird analog zu **6** bei Raumtemperatur aus Trimethylgallium (2.99 g, 26.0 mmol) in 15 ml Diethylether und **3** (3.78 g, 26.0 mmol) [9] in 15 ml Diethylether dargestellt. Der verbleibende Rückstand wird in wenig Pentan gelöst, wobei das Produkt nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur zu kristallisieren

beginnt. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Pentan bei 6°C wird **8** in Form farbloser Kristalle isoliert (5.12 g, 81%). Schmp.: 111°C. Anal. ber. für  $C_{20}H_{48}Ga_2N_2O_2$  (488.05 g mol<sup>-1</sup>): C, 49.22; H, 9.91; N, 5.74. Gef.: C, 49.40; H, 9.72; N, 5.45%. <sup>1</sup>H-NMR ( $C_6D_6$ , 200 MHz, ppm):  $\delta$  -0.01 (s, 6H, GaCH<sub>3</sub>), 0.61 (ddd, <sup>2</sup>J = 13.3, <sup>3</sup>J = 9.8, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 0.68 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.73 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (ddd, <sup>2</sup>J = 13.3, <sup>3</sup>J = 9.7, <sup>3</sup>J = 2.6 Hz, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 1.19 (m, 1H, CH), 1.80 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.64 (dddd, <sup>3</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 9.8, <sup>3</sup>J = 5.2, <sup>3</sup>J = 2.6 Hz, 1H, NCH), 3.28 (dd, <sup>2</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.85 (dd, <sup>2</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $C_6D_6$ , 50.32 MHz, ppm):  $\delta$  -6.63 (GaCH<sub>3</sub>), 21.70 (CH<sub>3</sub>), 24.00 (CH<sub>3</sub>), 25.92 (CH), 31.56 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 39.28 (NCH<sub>3</sub>), 62.18 (OCH<sub>2</sub>), 63.30 (NCH). MS (70 eV, RT): *m/z* (%) 228/230 (16) [M<sub>monomer</sub> - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 114 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N]<sup>+</sup>, 99/101 (41) [Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 72 (43) [C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>, 69/71 (7) [Ga]<sup>+</sup>, 58 (19) [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>.

### 3.5. [Me<sub>2</sub>GaOCH<sub>2</sub>-(S)-CHBzNMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**9**)

Die Verbindung wird analog zu **6** aus Trimethylgallium (1.15 g, 10.0 mmol) in 10 ml Pentan und **4** (1.79 g, 10.0 mmol) [9] in 25 ml Pentan dargestellt. Aus einer auf 6°C gekühlten toluolischen Lösung des Rückstandes wird **9** nach einigen Wochen in Form farbloser Kristalle erhalten (1.70 g, 61%). Schmp.: 128°C. Anal. ber. für  $C_{26}H_{44}Ga_2N_2O_2$  (556.09 g mol<sup>-1</sup>): C, 56.16; H, 7.98; N, 5.04. Gef.: C, 56.60; H, 7.71; N, 5.24%. <sup>1</sup>H-NMR ( $C_6D_6$ , 200 MHz, ppm):  $\delta$  -0.15 (s, 6H, GaCH<sub>3</sub>), 1.84 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.55 (m, 3H, NCH und CH<sub>2</sub>Ph), 3.38 (dd, <sup>2</sup>J = 10.6, <sup>3</sup>J = 10.6 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.76 (dd, <sup>2</sup>J = 10.6, <sup>3</sup>J = 4.4 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>), 6.82–7.18 (m, 5H, H<sub>aryl</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $C_6D_6$ , 50.32 MHz, ppm):  $\delta$  -6.76 (GaCH<sub>3</sub>), 29.97 (CH<sub>2</sub>Ph), 39.77 (NCH<sub>3</sub>), 61.43 (OCH<sub>2</sub>), 67.19 (NCH), 126.36, 128.69, 128.94 (C<sub>aryl</sub>), 138.45 (C<sub>q</sub>). MS (70 eV, 120°C): *m/z* (%) 539/541/543 (1) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 262/264 (100) [M<sub>monomer</sub> - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 178 (20) [C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NO]<sup>+</sup>, 148 (48) [C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N]<sup>+</sup>, 99/101 (5) [Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 91 (5) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 69/71 (4) [Ga]<sup>+</sup>.

### 3.6. [Me<sub>2</sub>GaOCH<sub>2</sub>-(R)-CHEtNMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**10**)

Die Verbindung wird analog zu **6** aus Trimethylgallium (2.30 g, 20.0 mmol) in 10 ml Diethylether und **5** (2.34 g, 20.0 mmol) [22] in 15 ml Diethylether dargestellt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleibt ein öliger Rückstand, der nach einigen Stunden bei Raumtemperatur zu einem kristallinen Feststoff erstarrt. Durch Kristallisation aus Diethylether bei -30°C wird **10** nach mehreren Tagen in Form farbloser Kristalle erhalten, die mit wenig kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden

(2.16 g, 50%). Schmp.: 90°C. Anal. ber. für  $C_{16}H_{40}Ga_2N_2O_2$  (431.95 g mol<sup>-1</sup>): C, 44.49; H, 9.33; N, 6.49. Gef.: C, 43.84; H, 9.73; N, 6.27%. <sup>1</sup>H-NMR ( $C_6D_6$ , 200 MHz, ppm):  $\delta$  -0.06 (s, 6H, GaCH<sub>3</sub>), 0.61 (m, 4H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.11 (m, 1H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.83 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.37 (m, 1H, NCH), 3.23 (dd, <sup>2</sup>J = 10.5, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.84 (dd, <sup>2</sup>J = 10.5, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $C_6D_6$ , 50.32 MHz, ppm):  $\delta$  -6.77 (GaCH<sub>3</sub>), 11.66 (CH<sub>3</sub>), 15.70 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 39.51 (NCH<sub>3</sub>), 61.15 (OCH<sub>2</sub>), 66.85 (NCH). MS (70 eV, RT): *m/z* (%) 415/417/419 (6) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 314/316/318 (6) [M - C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>NO]<sup>+</sup>, 200/202 (55) [M<sub>monomer</sub> - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 116 (28) [C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>NO]<sup>+</sup>, 99/101 (11) [Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 86 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>, 69/71(10) [Ga]<sup>+</sup>.

### 3.7. [Me<sub>2</sub>AlOCH<sub>2</sub>-(S)-CH<sup>i</sup>BuNMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**11**)

Zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von Trimethylaluminium (0.53 g, 7.4 mmol) in 6 ml Diethylether wird langsam **3** (1.07 g, 7.4 mmol) [9] in 10 ml Diethylether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels verbleibt ein schwach gelbliches, hochviskoses Öl. Durch fraktionierte Kristallisation des in Pentan gelösten Öls bei 6°C wird **11** in Form farbloser Kristalle erhalten (1.05 g, 70%). Schmp.: 138°C. Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(402.58 g mol<sup>-1</sup>): C, 59.67; H, 12.02; N, 6.96. Gef.: C, 59.46; H, 11.81; N, 7.20%. <sup>1</sup>H-NMR ( $C_6D_6$ , 200 MHz, ppm):  $\delta$  -0.46 (s, 6H, AlCH<sub>3</sub>), 0.60 (ddd, <sup>2</sup>J = 13.2, <sup>3</sup>J = 10.0, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 0.62 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.67 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.85 (ddd, <sup>2</sup>J = 13.2, <sup>3</sup>J = 9.7, <sup>3</sup>J = 2.7 Hz, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 1.09 (m, 1H, CH), 1.85 (s, br, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.85 (dddd, <sup>3</sup>J = 10.5, <sup>3</sup>J = 10.0, <sup>3</sup>J = 5.8, <sup>3</sup>J = 2.7 Hz, 1H, NCH), 3.20 (dd, <sup>2</sup>J = 10.5, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.88 (dd, <sup>2</sup>J = 10.5, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $C_6D_6$ , 50.32 MHz, ppm):  $\delta$  -10.29 (s, br, AlCH<sub>3</sub>), 21.51 (CH<sub>3</sub>), 23.99 (CH<sub>3</sub>), 25.54 (CH), 31.53 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 35 (s, br, NCH<sub>3</sub>), 42 (s, br, NCH<sub>3</sub>), 60.96 (OCH<sub>2</sub>), 61.66 (NCH). MS (70 eV, 80°C): *m/z* (%) 387 (100) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 315 (19) [M - 2 × CH<sub>3</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 186 (54) [M<sub>monomer</sub> - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 128 (68) [C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N]<sup>+</sup>, 114 (51) [C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N]<sup>+</sup>.

### 3.8. [Me<sub>2</sub>AlOCH<sub>2</sub>-(R)-CHEtNMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**12**)

Die Verbindung wird analog zu **11** aus Trimethylaluminium (1.24 g, 17.2 mmol) in 10 ml Diethylether und **5** (2.01 g, 17.2 mmol) [22] in 15 ml Diethylether dargestellt. Durch Kristallisation des verbleibenden Rückstands aus Diethylether bei -30°C wird **12** in Form farbloser Kristalle erhalten (2.14 g, 72%). Schmp.: 134°C. Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>40</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (346.47

Tabelle 1  
Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **7**, **9** und **10**

	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>44</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>40</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i> (g mol <sup>-1</sup> )	459.99	556.07	431.94
Kristallsystem	Monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 4)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 4)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>2</sub> 1 (Nr. 18)
<i>a</i> (Å)	8.489(3)	10.346(4)	8.180(3)
<i>b</i> (Å)	14.312(3)	12.131(4)	9.760(4)
<i>c</i> (Å)	9.777(3)	11.790(3)	28.120(11)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	91.95(3)	108.05(3)	90
$\gamma$ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1187.2(6)	1407.0(8)	2245(2)
<i>Z</i>	2	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.287	1.313	1.278
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.281	1.938	2.408
<i>F</i> (000)	488	584	912
Kristallgröße (mm)	0.24 × 0.36 × 0.72	0.48 × 0.48 × 0.60	0.30 × 0.36 × 0.42
2 $\theta$ -Meßbereich (°)	4.16–54.90	4.14–54.94	4.18–54.86
Reflexe (gemessen)	5771	6782	5765
Reflexe (unabhängig)	5417	6437	5137
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0226	0.0274	0.1031
Reflexe (beobachtet) mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	5414	6430	5064
verfeinerte Parameter	229	297	209
GOF für <i>F</i> <sup>2</sup>	1.057	1.064	1.045
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0362	0.0590	0.0762
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0868	0.1451	0.1642
Flack-Parameter	0.004(13)	0.01(2)	-0.04(5)
Restelektronendichte (max./min.) (e Å <sup>-3</sup> )	1.165/-1.420	1.521/-2.114	1.040/-1.534



g mol<sup>-1</sup>): C, 55.47; H, 11.64; N, 8.09. Gef.: C, 55.07; H, 11.13; N, 7.96%. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz, ppm): δ [-0.494 (s, AlCH<sub>3</sub>), -0.487 (s, AlCH<sub>3</sub>), 6H], 0.51 (m, 4H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.10 (m, 1H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.82 (s, br, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.58 (m, 1H, NCH), [3.11 (dd, <sup>2</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 3.15 (dd, <sup>2</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 10.7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1H] 3.90 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50.32 MHz, ppm): δ -10.39 (s, br, AlCH<sub>3</sub>), 10.95 (CH<sub>3</sub>), 11.02 (CH<sub>3</sub>), 15.63 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 30–45 (NCH<sub>3</sub>), 60.31 (OCH<sub>2</sub>), 65.09 (NCH), 65.20 (NCH). MS (70 eV, 80°C): *m/z* (%) 331 (100) [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 259 (21) [M - C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>AlO]<sup>+</sup>, 158 (39) [M<sub>monomer</sub> - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100 (46) [C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N]<sup>+</sup>, 86 (26) [C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>.

### 3.9. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **7**, **9** und **10**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **7**, **9** und **10** wurden durch Umkristallisation aus Diethylether (**7**) bzw. Toluol (**9**, **10**) erhalten. Die Messung der Röntgendaten erfolgte mit einem PC-gesteuerten Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω-2θ-Scan), welches mit einer Tieftemperaturanlage ausgestattet ist. Die Meßtemperatur betrug 163 K. Die Zellparameter wurden anhand von jeweils 25 Reflexen in 2θ-Bereichen von ca. 16 bis 29° bestimmt. An den Rohdatensätzen wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS 86 [23]) gelöst und mit dem Programm SHELXL 93 [24] im Vollmatrixverfahren bezüglich *F*<sup>2</sup> optimiert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome in idealisierten Positionen mit festem isotropen Temperaturfaktor (*U*<sub>iso</sub> = 0.08 Å<sup>2</sup>) hinzugefügt. Die kristallographischen Daten und weitere Angaben sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten Bindungsabstände und Winkel der Verbindungen.

## 4. Kristallographische Daten

Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) wurden als 'supplementary publications' No. CCDC 148017 (**7**), CCDC 148018 (**9**) bzw. CCDC 148 019 (**10**) beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Telefax: Int. +44-1223-336033 oder E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Tabelle 2  
Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Winkel (°) für **7**, **9** und **10**

	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<i>Bindungsabstände</i>			
Ga(1)–C(11)	1.967(3)	1.969(5)	1.989(12)
Ga(1)–C(12)	1.974(3)	1.989(5)	1.992(12)
Ga(2)–C(21)	1.961(4)	1.962(6)	1.952(12)
Ga(2)–C(22)	1.966(4)	1.987(6)	1.970(13)
Ga(1)–O(1)	1.917(2)	1.908(3)	1.913(7)
Ga(2)–O(2)	1.904(2)	1.916(3)	1.905(8)
Ga(1)–O(2)	2.075(2)	2.075(3)	2.097(8)
Ga(2)–O(1)	2.070(2)	2.098(4)	2.080(7)
Ga(1)–N(1)	2.400(3)	2.431(4)	2.383(10)
Ga(2)–N(2)	2.482(3)	2.419(4)	2.364(9)
Ga1...Ga2	3.161(1)	3.138(1)	3.144(2)
O1...O2	2.378(3)	2.355(5)	2.389(10)
<i>Winkel</i>			
C(11)–Ga(1)–C(12)	122.6(2)	121.8(3)	124.7(6)
C(21)–Ga(2)–C(22)	124.0(2)	121.1(3)	124.9(5)
O(1)–Ga(1)–O(2)	73.01(9)	72.34(14)	73.0(3)
O(2)–Ga(2)–O(1)	73.39(10)	71.66(14)	73.5(3)
O(1)–Ga(1)–N(1)	76.55(10)	76.60(14)	76.4(3)
O(2)–Ga(2)–N(2)	75.78(10)	76.71(14)	76.2(3)
C(11)–Ga(1)–O(1)	121.9(2)	118.1(2)	114.0(5)
C(21)–Ga(2)–O(2)	118.0(2)	122.8(2)	115.0(5)
C(12)–Ga(1)–O(1)	115.51(14)	120.1(2)	121.3(4)
C(22)–Ga(2)–O(2)	118.0(2)	116.1(2)	120.1(4)
O(2)–Ga(1)–N(1)	149.54(10)	148.58(13)	149.4(3)
O(1)–Ga(2)–N(2)	149.16(9)	148.32(14)	149.7(3)

## Anerkennung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF 03 D 0021 A3) und der Merck KGaA für finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- [1] (a) H. Lehmkuhl, K. Ziegler, H.G. Gellert, in: E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein, K. Ziegler (Eds.), Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Thieme, Stuttgart, 4.Aufl., Teil 4, 1970. (b) J.J. Eisch, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, London, 1/6, 1982. (c) J.J. Eisch, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), Comprehensive Organometallic Chemistry II, Pergamon Press, London, 1/6, 1995.
- [2] (a) E.C. Ashby, L.C. Chao, J. Laemmle, J. Org. Chem. 39 (1974) 3258. (b) E.I. Negishi, S. Baba, A.O. King, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1976) 17. (c) G. Boireau, D. Abenheim, E. Henry-Basch, Tetrahedron 35 (1979) 1457. (d) R. Noyori, I. Tomino, M. Yamada, M. Nishizawa, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 6717. (e) K. Maruoka, H. Banno, H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 7791. (f) K. Ishihara, N. Hanaki, H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 10695.
- [3] (a) Y. Hayakawa, T. Fueno, J. Furukawa, J. Polym. Sci., Part A-1 5 (1967) 2099. (b) S. Hashimoto, N. Komeshima, K. Koga, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1979) 437. (c) F. Bigi, G.

- Casiraghi, G. Casnati, G. Sartori, L. Zetta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 1210.
- [4] (a) M.L. Sierra, V. Srinii J. de Mel, J.P. Oliver, *Organometallics* 8 (1989) 2486. (b) J.P. Oliver, R. Kumar, *Polyhedron* 9 (1990) 409. (c) M.L. Sierra, R. Kumar, V. Srinii J. de Mel, J.P. Oliver, *Organometallics* 11 (1992) 206. (d) R. Kumar, M.L. Sierra, J.P. Oliver, *Organometallics* 13 (1994) 4285. (e) H. Schumann, M. Frick, B. Heymer, F. Girgsdies, *J. Organomet. Chem.* 512 (1996) 117. (f) D.A. Atwood, F.G. Gabbai, J. Lu, M.P. Remington, D. Rutherford, M.P. Sibi, *Organometallics* 15 (1996) 2308. (g) K.-H. Thiele, E. Hecht, T. Gelbrich, U. Dümichen, *J. Organomet. Chem.* 540 (1997) 89. (h) E. Hecht, T. Gelbrich, K.-H. Thiele, J. Sieler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624 (1998) 315. (i) T. Gelbrich, E. Hecht, K.-H. Thiele, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* 595 (2000) 21. (j) E. Hecht, T. Gelbrich, K.-H. Thiele, J. Sieler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 180.
- [5] (a) W. Baidossi, J. Blum, M. Frick, D. Gelman, B. Heymer, H. Schumann, S. Schutte, E. Shakh, in: G. Helmchen, J. Dibo, D. Flubacher, B. Wiese (Eds.), *Organic Synthesis via Organometallics*, OSM 5A, Vieweg, Braunschweig, 1997, 51. (b) J. Blum, D. Gelman, W. Baidossi, E. Shakh, A. Rosenfeld, *Z. Aizenshtat, J. Org. Chem.* 62 (1997) 8681. (c) J. Blum, D. Gelman, *Z. Aizenshtat, S. Wernik, H. Schumann, Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 5611. (d) J. Blum, O. Berlin, D. Milstein, Y. Ben-David, B.C. Wassermann, S. Schutte, H. Schumann, *Synthesis* (2000) 571. (e) J. Blum, J.A. Katz, N. Jaber, M. Michman, H. Schumann, S. Schutte, J. Kaufmann, B.C. Wassermann, *J. Mol. Catal. im Druck.* (f) D. Gelman, H. Schumann, J. Blum, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 7555.
- [6] K.R. Breakell, S.J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 4174.
- [7] (a) H. Schumann, S. Wernik, F. Girgsdies, R. Weimann, *Main Group Met. Chem.* 19 (1996) 331. (b) E. Hecht, T. Gelbrich, S. Wernik, R. Weimann, K.-H. Thiele, J. Sieler, H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624 (1998) 1061.
- [8] R.E. Bowman, H.H. Stroud, *J. Chem. Soc.* (1950) 1342.
- [9] T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, K. Kanehira, T. Hioki, M. Kumada, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2195.
- [10] M.L. Moore, *Org. React.* 5 (1949) 301.
- [11] L. Zsolnai, H. Pritzkow, ZORTEP, ORTEP Program for PC, University of Heidelberg, 1994.
- [12] S.J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 58.
- [13] F.H. van der Stehen, G.P.M. van Mier, A.L. Spek, J. Kroon, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5742.
- [14] J.A. Francis, C.N. McMahon, S.G. Bott, A.R. Barron, *Organometallics* 18 (1999) 4399.
- [15] F. Girgsdies, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1999.
- [16] C.N. McMahon, S.G. Bott, A.R. Barron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 3129.
- [17] K.S. Chong, S.J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 586.
- [18] S.J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 1349.
- [19] G.D. Gracey, S.J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 2469.
- [20] M.R.P. van Vliet, P. Buysingh, G. van Koten, K. Vrieze, B. Kojic-Prodic, A.L. Spek, *Organometallics* 4 (1985) 1701.
- [21] M.R.P. van Vliet, G. van Koten, M.S. de Keijser, K. Vrieze, *Organometallics* 6 (1987) 1652.
- [22] A. Steudel, E. Siebel, R.D. Fischer, G. Paolucci, V. Lucchini, *J. Organomet. Chem.* 556 (1998) 229.
- [23] G.M. Sheldrick, SHELXS 86, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, 1986.
- [24] G.M. Sheldrick, SHELXL 93, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, 1993.