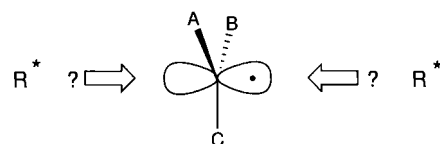


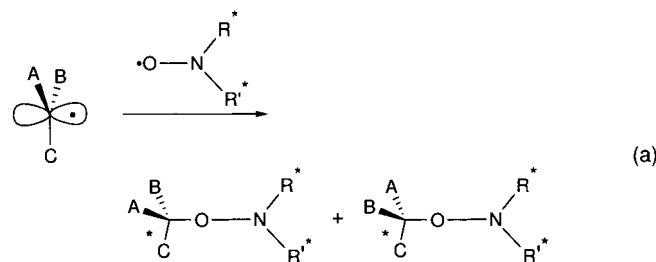
- [6] Die diastereoselektive Radikal-Radikal-Reaktion eines chiralen Nitroxyl-Radikals mit einem prochiralen Kohlenstoffradikal wurde kürzlich beschrieben: R. Braslau, L. Burrill, L. Mahal, T. Wedeking, *Abstr. Pap. 7th Int. Symp. Org. Free Radicals*, Bardolino, **1996**, S. 45.
- [7] Schumann et al. berichteten über die enantioselective Reduktion von tertiären Halogenalkanen mit chiralen Diorganoalkoxyzinnhydriden: H. Schumann, B. Pachaly, B. C. Schütze, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 265, 145–152.
- [8] Zinnhydride mit Zinn als einzigem Chiralitätszentrum racemisieren unter den Bedingungen einer Radikalkettenreaktion: a) M. Gielen, Y. Tondeur, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 169, 265–281; b) M. Gielen, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 657–667.
- [9] J. O. Metzger, K. Schwarzkopf, M. Blumenstein, 25. *Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker*, Münster, Kurzreferate, S. 403; J. O. Metzger, M. Blumenstein, A. Hayen, K. Schwarzkopf, *Abstr. Pap. 7th Int. Symp. Org. Free Radicals*, Bardolino, **1996**, S. 124.
- [10] Über die enantioselective Abstraktion von Wasserstoffatomen durch chirale Radikale von chiralen, racemischen Substraten wurde berichtet: H.-S. Dang, V. Diart, B. P. Roberts, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1039–1045, zit. Lit.
- [11] a) U.-M. Gross, M. Bartels, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 277–283; b) R. Noyori, M. Kitamura, K. Takemoto, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04 91,093*, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, 117, 171695u].
- [12] B. Wiedel, MOPAC61C, portierte Version des Originalprogrammes von J. J. P. Stewart, *J. Comput. Aided Mol. Design* **1990**, 4, 1–105.
- [13] Kürzlich wurde unabhängig von und gleichzeitig mit uns über die Synthese eines ähnlichen chiralen Zinnhydrids mit einem C_2 -symmetrischen Binaphthyl-substituenten auf einem anderen Weg und seinen Einsatz in der enantioselectiven Reduktion eines α -Bromketons (10–41% ee) berichtet: D. P. Curran, D. Nanni, *Abstr. Pap. 7th Int. Symp. Org. Free Radicals*, Bardolino, **1996**, S. 66.
- [14] a) N. Maigrot, J.-P. Mazaleyrat, *Synthesis* **1985**, 317–320; b) J. M. Chong, G. K. MacDonald, S. B. Park, S. H. Wilkinson, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1266–1268.
- [15] K. Miura, Y. Ichinose, K. Nozaki, K. Fugami, K. Oshima, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 143–147.
- [16] a) E. J. Corey, J. W. Suggs, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2554–2555; b) G. Stork, P. M. Sher, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 303–304.

Reagens unter selektiver Bildung eines neuen stereogenen Zentrums reagiert. Wir haben uns daher mit der Fähigkeit nicht-gebundener optisch aktiver Reagentien beschäftigt, zwischen den beiden Seiten eines prochiralen Radikals zu unterscheiden (Schema 1). Nitroxylradikale sind kinetisch stabile Spezies,^[5]



Schema 1. Annäherung eines optisch aktiven Reagens R^* an die beiden enantiotopen Seiten eines prochiralen Kohlenstoffradikals.

die Kohlenstoffradikale sehr effektiv abfangen.^[6] Hier beschreiben wir die Stereoselektivität der Kupplung von optisch aktiven Nitroxylradikalen mit intermediär gebildeten prochiralen Kohlenstoffradikalen [Gl. (a)].^[7]



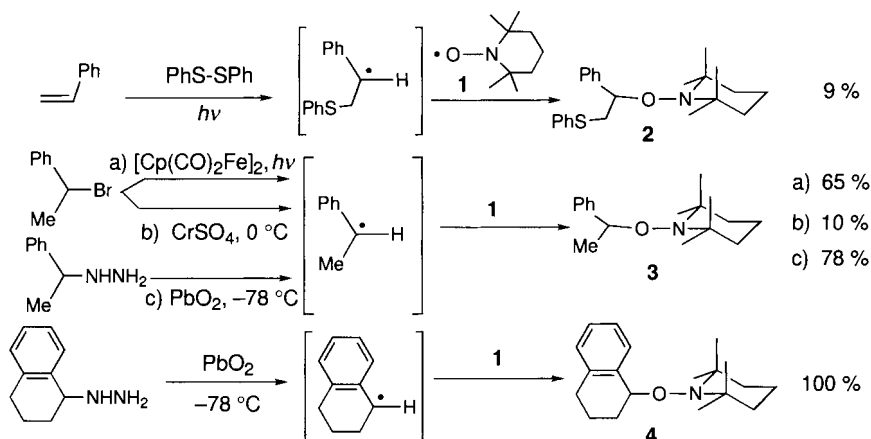
Ein völlig radikaler Zugang zur Stereoselektivitätskontrolle: Kupplung von prochiralen Radikalen mit chiralen Nitroxylradikalen**

Rebecca Braslau,* Leland C. Burrill II,
Lara K. Mahal und Todd Wedeking

Die Entwicklung von neuen, selektiven Methoden zur Herstellung optisch reiner Verbindungen ist eine der größten Herausforderungen für Organiker. Die Kontrolle der Konfiguration beim Einsatz von Radikalintermediaten wurde mit diastereoselektiven Reaktionen und die Kontrolle der absoluten Konfiguration mit vorübergehend angehängten chiralen Auxiliären erreicht.^[1] Eleganter sind enantioselective Reaktionen,^[2] bei denen ein prochirales Radikal^[3,4] ohne stereogene Zentren mit einem nichtkovalent gebundenen optisch aktiven

Zur Kupplung von Radikalen war die Bildung stöchiometrischer Mengen an Kohlenstoffradikalen in Gegenwart der Nitroxylverbindung erforderlich. Wir setzten zunächst achirales 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) **1** als Modellverbindung ein. Die Thiolradikal-Addition an Styrol, die Photolyse von Organohalogeniden mit dem Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen-Dimer^[8] und die Reaktion von Chrom(II)-sulfat mit Alkylhalogeniden^[9] lieferten mit TEMPO die jeweiligen Abfangprodukte in schlechten bis akzeptablen Ausbeuten (Schema 2). Erheblich bessere Ergebnisse wurden unter milden oxidativen Bedingungen mit Bleidioxid und Alkylhydrazinen^[10] in Toluol bei -78°C erzielt.

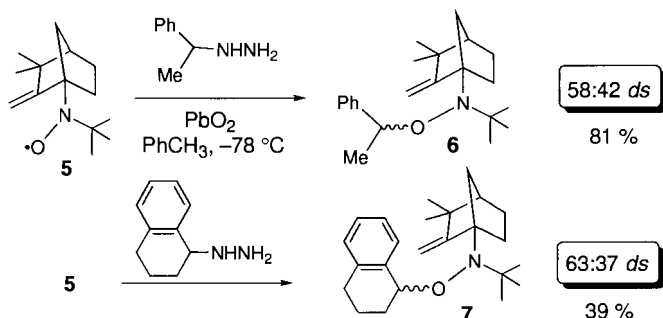
Das erste untersuchte chirale Nitroxylradikal war Rassats Campher-Derivat **5** (Schema 3),^[11] das mit dem 1-Phenethyl-



Schema 2. Bildung prochiraler Radikale und Abfangen mit TEMPO **1**.

[*] Prof. R. Braslau, L. C. Burrill II, L. K. Mahal, T. Wedeking
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Santa Cruz, CA 95064 (USA)
Telefax: Int. +408/459-2935
E-mail: braslau@chemistry.ucsc.edu

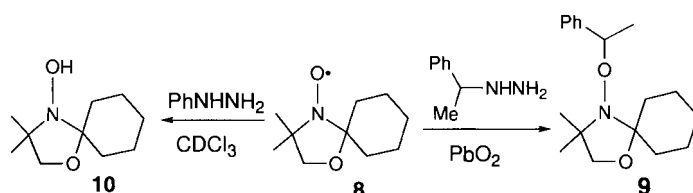
[**] Diese Arbeit wurde von der University of California, Santa Cruz (Faculty Research Funds) und der National Science Foundation (CHE-9527647) gefördert. Wir danken Dr. Michael Swartz (Waters Corporation) für die HPLC-Analysen.



Schema 3. Stereoselektivität der Kupplung prochiraler Kohlenstoffradikale mit 5.

radikal bei -78°C mit einer Diastereoselektivität von 58:42 kuppelte. Das Tetralinylradikal diskriminiert stärker ($ds = 63:37$).^[12] Ein Nachteil von 5 ist hier dessen konformative Flexibilität. Viel vorteilhafter wäre ein konformativ stabiles Nitroxylradikal in einer stereochemisch fixierten Umgebung.

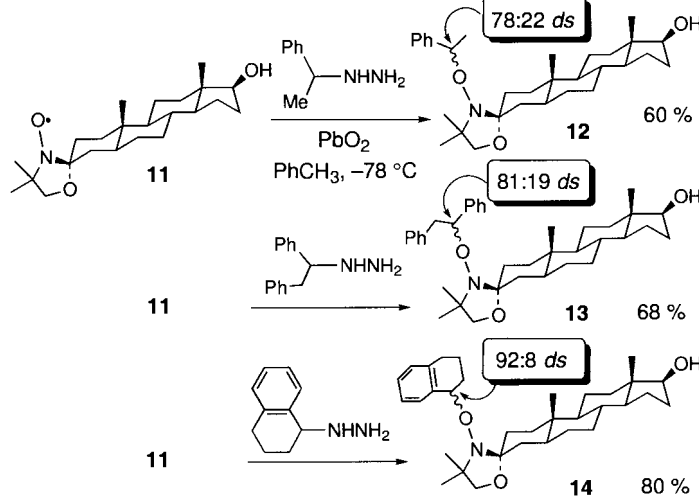
Wir wandten uns deshalb dem Steroid-Nitroxylradikal 11 zu.^[13] Zunächst wurde das 1-Phenethylradikal mit dem von Cyclohexanon abgeleiteten Radikal 8 als Modellverbindung gekuppelt (Schema 4). Das chromatographisch reine Kupplungs-



Schema 4. Reduktion sowie Radikalkupplung mit der Modellverbindung 8.

produkt 9 wurde erhalten, die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigten allerdings jeweils zwei Sätze von Signalen. Da das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum des durch Reduktion erhaltenen Hydroxylamins 10 aus jeweils einem Satz von Signalen bestand, ist davon auszugehen, sich das Stickstoffatom in 9 bezüglich der NMR-Zeitskala als stereogenes Zentrum verhält und somit Diastereomere vorliegen.^[14]

Die Kupplung mit 11 verlief glatt (Schema 5). Die NMR-Spektren der isolierten Produkte waren wegen der Inversion am



Schema 5. Stereoselektivität der Kupplung prochiraler Kohlenstoffradikale mit 11.

Stickstoffatom extrem komplex. Die Produktverhältnisse wurden daher durch HPLC bestimmt. Sie betrugen 78:22 bis 92:8.^[15]

Sekundäre Benzylradikale reagieren mit TEMPO ungefähr zehnmal langsamer als nichtstabilisierte Alkylradikale.^[16] Es ist möglich, daß die Diastereoselektivität das Ergebnis einer reversiblen Spaltung in einer thermodynamischen Äquilibrierung ist.^[17] Von einigen wenigen stabilisierten tertiären Radikalen ist bekannt, daß die Kupplung mit Nitroxylradikalen reversibel ist.^[18] Längeres Erhitzen führt zur Disproportionierung unter Bildung von Olefin und Hydroxylamin. Um die thermische Stabilität unserer Produkte zu testen, wurde das Kupplungsprodukt 9 in sauerstofffreiem CDCl_3 mehrere Tage auf 50°C erhitzt. Es wurde kein Hinweis auf die Bildung von Styrol erhalten, die Probe blieb völlig intakt. Auch führte die Zugabe von Thiophenol nicht zur Bildung von 1-Phenylethan. Dies legt nahe, daß diese Nitroxyl-Kupplungsprodukte unter kinetischer Kontrolle gebildet werden.

Experimentelles

6: Hydrazin (935 mg, 29 mmol) wurde zu (1-Bromethyl)benzol (270 mg, 1.45 mmol) gegeben und 30 min beschallt. Die Reaktionsmischung wurde mit 15 mL Diethylether verdünnt, die Phasen getrennt und die Hydrazinphase mit 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit je 5 mL 10proz. wäßriger KOH- und gesättigter wäßriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte 180.4 mg 1-Phenethylhydrazin als viskoses Öl. Bleidioxid (211.3 mg, 0.883 mmol) und D,L-Camphenyl-1-tert-butylnitroxid (98.1 mg, 0.441 mmol) wurden in 0.75 mL Toluol suspendiert und 30 min beschallt. Die Nitroxylmischung wurde auf -78°C abgekühlt und das in 0.5 mL Toluol suspendierte 1-Phenethylhydrazin portionsweise zugegeben. Das Hydrazin-Gefäß wurde mit 0.75 mL Toluol gespült und dieses ebenfalls zur gekühlten Nitroxylsuspension gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 14 h unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt, anschließend mit 10 mL Diethylether verdünnt, durch Celite filtriert und dieses mit 20 mL Diethylether gewaschen. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum hinterließ 196.1 mg eines gelben Öls. Reinigung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Ethylacetat 95/5) lieferte 125.5 mg (81%) des Haupt- und Nebendiastereomers im Verhältnis 1.4:1 als nichttrennbare Mischung (500MHz- ^1H -NMR, C_6D_6). Darüber hinaus wurden 9.5 mg unreines Produkt mit dem gleichen Diastereomerenverhältnis erhalten (ca. 6%). IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 3070, 2949$ (br.), 1458, 1365, 1066 cm^{-1} ; ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS; Haupt- und Nebendiastereomer (a bzw. b): $\delta = 7.24\text{--}7.42$ (m, 10H), 5.31 (a, s, 1H), 5.23 (b, q, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz), 4.76 (b, q, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz), 4.75 (9, s, 1H), 4.76 (b, q, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz), 4.75 (a, s, 1H), 4.76 (b, q, 1H, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz), 4.75 (a, s, 1H), 4.68 (b, s, 1H), 2.54–2.60 (m, 1H), 2.02–2.12 (m, 3H), 1.86 (a, br. s, 1H), 1.76 (b, br. s, 1H), 1.69 (a, br. s, 1H), 1.67 (b, br. s, 1H), 1.59 (b, d, 3H, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz), 1.51 (a, d, 3H, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz), 1.30–1.62 (m, 5H), 1.34–1.35 (m, 1H), 1.28 (b, s, 9H), 1.15 (a, s, 3H), 1.07 (b, s, 3H), 1.05 (b, s, 3H), 1.04 (a, s, 12H); ^{13}C -NMR (APT; 63 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ (Hauptdiastereomer) = 167.5(s), 143.7(s), 128.1(d), 127.6(d), 127.3(d), 101.5(t), 81.8(d), 78.5(s), 62.1(s), 45.3(d), 42.0(s), 39.8(t), 36.1(t), 29.5(q), 26.6(q), 23.5(t), 21.5(q); δ (Nebendiastereomer) = 167.5(s), 143.7(s), 128.1(d), 127.6(d), 127.2(d), 101.5(t), 80.9(d), 78.6(s), 61.8(s), 45.2(d), 42.0(s), 39.6(t), 35.5(t), 29.3(q), 26.6(q), 23.2(t), 21.9(q); Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}$: ber.: C 80.68, H 10.16, N 4.28; gef.: C 80.59, H 10.14, N 4.12.

Eingegangen am 2. September,
veränderte Fassung am 23. Oktober 1996 [Z 9517]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Nitroxide Radikale · Stereoselektivität

- [1] Ausgewählte Beispiele für chirale Auxiliare in Radikalreaktionen: a) N. A. Porter, B. Giese, D. P. Curran, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 296–304; b) G. S. Miracle, S. M. Cannizzaro, N. A. Porter, *Chemtracts: Org. Chem.* **1993**, 6, 147–171; c) D. P. Curran, N. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1995**; d) B. Klotz-Berendes, H. J. Schäfer, M. Grehl, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 218–220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 189–191.
- [2] Enantioselektive Radikalreaktionen: a) D. Nanni, D. P. Curran, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 2417–2422; b) Diastereoselektivität durch vorübergehende Chelatbildung: M. Murakata, H. Tsutsui, O. Hoshino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 481–482; c) J. H. Wu, R. Radinov, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11029–11030.

- [3] Dimerisierungen prochiraler Radikale unter Bildung von D,L- oder meso-Verbindungen: A. Peyman, H.-D. Beckhaus, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 541–550, zit. Lit.
- [4] Dimerisierungen über prochirale Radikale: a) N. A. Porter, I. J. Rosenstein, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7865–7868; b) N. A. Porter, Q. Su, J. J. Harp, I. J. Rosenstein, A. T. McPhail, *ibid.* **1993**, *34*, 4457–4460; c) T. Langer, M. Illich, G. Helmchen, *ibid.* **1995**, *36*, 4409–4412.
- [5] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *8*, 13–19.
- [6] Geschwindigkeitskonstanten von 10^7 bis $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$: V. M. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4992–4996.
- [7] Zur Reaktion von stabilen mit intermediär gebildeten Radikalen siehe H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3925–3927.
- [8] B. Giese, G. Thoma, *Helv. Chem. Acta* **1991**, *74*, 1143–1155, zit. Lit.
- [9] a) C. E. Castro, W. C. J. Kray, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2768–2773; b) R. Sustmann, R. Altevogt, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 5165–5166; c) A. Peyman, K. Peters, H. G. von Schnering, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1899–1904.
- [10] E. J. Corey, A. W. Gross, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5391–5393.
- [11] Y. Brunel, H. Lemaire, A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 1895–1899.
- [12] Die Diastereomerenverhältnisse für **3** und **4** wurden durch Integration der ^1H -NMR-Spektren in C_6D_6 bestimmt.
- [13] a) W. L. Hubbell, H. M. McConnell, *Proc. Natl. Acad., Sci. USA* **1969**, *63*, 16–22; b) **11** ist diastereomerenrein: A. Rassat, P. Michon, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2121–2124.
- [14] a) W. K. Busfield, I. D. Jenkins, S. H. Thang, G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1249–1250; b) T. M. Brown, C. J. Cooksey, D. Crich, A. T. Dronsfield, R. Ellis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 2131–2136; c) W. K. Busfield, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, I. D. Jenkins, S. H. Thang, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 357–365.
- [15] Durch HPLC isolierte Proben der beiden Diastereomere von **14** gaben identische Massenspektren sowie gleiche exakte Massen für $(M + \text{H})^+$.
- [16] I. W. C. E. Arends, P. Mulder, K. B. Clark, D. D. M. Wayner, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8182–8189.
- [17] „Lebende Polymerisation“ auf der Basis reversibler Radikal-TEMPO-Kupplung: C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10763–10764.
- [18] D. W. Grattan, D. J. Carlsson, J. A. Howard, D. M. Wiles, *Can. J. Chem.* **1979**, *2834*–2842, zit. Lit.

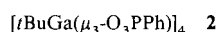
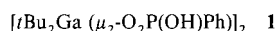
Cyclische und kubische Organophosphonate des Galliums und ihre Beziehung zu Strukturelementen von Gallophosphat-Molekularsieben**

Mark R. Mason,* Mark S. Mashuta und John F. Richardson

Die Synthese des großporigen Molekularsiebs Cloverit^[1] war der Auslöser für die Erforschung neuer Gallophosphat-(GaPO₄)-Materialien mit potentiell katalytischen und sorptiven Eigenschaften. Dies führte zur Synthese mehrerer einzigartiger GaPO₄-Phasen mit den unterschiedlichsten Strukturen, zu denen keine Aluminophosphat- oder Aluminosilicat-Pendants existieren.^[2–5] Die Verwendung von Fluoriden als mineralisierenden Agentien hat sich für die Synthese einiger dieser Phasen als hilfreich erwiesen. Der Einbau von Fluorid in das entstehende Produkt führte zu sekundären Struktureinheiten (secondary building units, SBUs),^[6] in denen Fluoridionen Galliumatome μ_2 -verbrücken^[7,8] oder in Doppel-4-Ringe (D4Rs), wie sie in

Cloverit, ULM-5^[9] und Gallophosphat-A^[10] auftreten, eingeschlossen sind. Nachdem man ursprünglich davon ausgegangen war, daß Fluorid eine hohe Tendenz zur Bildung von D4R-Strukturen in GaPO₄-Phasen aufweist, ergaben sich aus dem Auftreten von SBUs mit μ_2 -F-Brücken sowie aus der Tatsache, daß Fluorid nicht immer im GaPO₄-Endprodukt eingebaut wird,^[11] interessante Fragestellungen bezüglich der Rolle des Fluorids als Templat und Spekulationen über die mögliche Vielfalt bislang noch nicht entdeckter Struktur motive im Fluorid/GaPO₄-System.

Wir haben uns daraufhin der Synthese von in organischen Lösungsmitteln löslichen Derivaten der Gallophosphat-SBUs zugewandt, um an ihnen Wechselwirkungen mit Fluorid zu studieren und sie als mögliche Vorstufen für neuartige GaPO₄-Materialien einzusetzen. Unsere ersten Zielmoleküle waren welche mit einem kubischen Ga₄P₄O₁₂-Kern analog den D4Rs in Cloverit, ULM-5 und Gallophosphat-A. Dieser Kern ist isoelektronisch zu und strukturverwandt mit dem Si₈O₁₂-Kern der octameren Organosiliciumsesquioxane [RSiO_{1.5}]₈,^[12,13] und er ist strukturverwandt mit den Al₄Si₄O₁₂- und Ga₄Si₄O₁₂-Kernen löslicher Aluminosiloxane,^[14,15] Aluminosilicate^[15] und Gallosiloxane,^[16] die von Roesky et al. als Modellverbindungen und mögliche Vorstufen für zeolithische Materialien eingeführt worden sind. Dieser Kern ist außerdem analog zu den Al₄P₄O₁₂-Kernen von in organischen Lösungsmitteln löslichen Aluminophosphaten^[17] und Aluminophosphonaten.^[18,19] Wir möchten nun über die Synthese und Charakterisierung des cyclischen Gallophosphonats **1** und des ersten Gallophosphat-D4R-Derivats **2** berichten.



Die äquimolare Umsetzung von tBu_3Ga mit Phenylphosphonsäure lieferte Verbindung **1** problemlos in 79% Ausbeute als weißen, kristallinen Feststoff. Laut ^1H -NMR-Spektrum ist das Verhältnis von *tert*-Butyl- zu Phenylsubstituenten in **1** 2:1, was mit einer Formulierung $[\text{tBu}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{P}(\text{OH})\text{Ph})]_n$ in Einklang ist. Das Vorliegen freier Hydroxygruppen wird im ^1H -NMR-Spektrum durch ein breites OH-Resonanzsignal bei $\delta = 8.00$ und im IR-Spektrum durch eine breite, intensive O-H-Streckschwingungsbande bei 3300 cm^{-1} bestätigt. Auch die Elementaranalyse paßt zur Formel $[\text{tBu}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{P}(\text{OH})\text{Ph})]_n$, und ein hochaufgelöstes Massenspektrum belegt die Existenz einer dimeren Spezies ($n = 2$) in der Gasphase. Dimere Strukturen mit achthgliedrigen Ga₂P₂O₄-Ringen waren bereits aufgrund spektroskopischer Daten für Phosphonate des Galliums $[\text{R}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{PR}')_2]_2$ mit R = Me, Et und R' = Me, Ph, F, Cl vorgeschlagen^[20–23] und im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bei $[\text{tBu}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$ ^[24] und $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$ ^[25] bestätigt worden.

Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 dargestellt. In dem zentrosymmetrischen Ga₂P₂O₄-Ring verbrücken zwei μ_2 - η^2 -O₂P(OH)Ph-Einheiten die verzerrt tetraedrisch umgebenen Galliumzentren. Alle Winkel am Gallium liegen zwischen 102.6(3) und 107.7(2)°, mit Ausnahme des großen C-Ga-C-Winkels von 130.2(3)°. Die Ga-O- und P-O-Abstände im Ring ähneln in etwa denen der Heterocyclen $[\text{tBu}_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$ (Ga-O 1.950(8), 1.969(7) Å; P-O 1.485(8), 1.497(8) Å) und $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_2$ (Ga-O 1.9384(12), 1.9295(12) Å; P-O 1.5204(12), 1.5095(12) Å).

Das faszinierendste Strukturmerkmal von **1** ist die ausschließliche *trans*-Orientierung der Hydroxysubstituenten im Kristall, obwohl in Lösung eindeutig eine 1:1-Mischung der *cis*- und

[*] Prof. M. R. Mason, Dr. M. S. Mashuta, Prof. J. F. Richardson
Department of Chemistry and Center for Chemical Catalysis
University of Louisville, Louisville, KY 40292 (USA)
Telefax: Int. + 502/852-8149
E-mail: mrmaso01@homer.louisville.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch den Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) unterstützt (Grant 29723-G3). Die hochaufgelösten massenspektrometrischen Analysen wurden am Nebraska Center for Mass Spectrometry und die Elementaranalyse durch das Schwarzkopf Microanalytical Laboratory, Woodside, NY, durchgeführt.