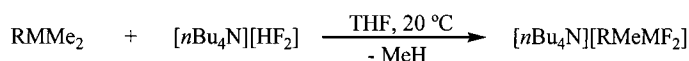


Eine einfache Synthese für Difluordiorganometallate der 13. Gruppe: [*n*Bu₄N][R₂MF₂] (M = Al, Ga, In)**

Herbert W. Roesky,* Andreas Stasch, Hagen Hatop,
Carsten Rennekamp, David H. Hamilton,
Mathias Noltemeyer und Hans-Georg Schmidt

Professor Armin de Meijere zum 60. Geburtstag gewidmet

Difluordiorganometallate der Elemente der 13. Gruppe sind seit 1955 bekannt,^[1] jedoch wurden erst wenige Verbindungen spektroskopisch und strukturell charakterisiert.^[2] Eine einfache Syntheseroute war nicht bekannt. Hier beschreiben wir die Herstellung der Metallate [*n*Bu₄N][R₂MF₂], die röntgenstrukturanalytisch,^[3] NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert wurden. Für die Synthese werden Trialkylmetallane der 13. Gruppe mit Tetra-*n*-butylammoniumhydrogendifluorid (TBADF)^[4] bei Raumtemperatur unter Methaneliminierung umgesetzt, wobei die Verbindungen **1–4** als farblose, rautenförmige Kristalle erhalten werden (Schema 1).



M = Al, Ga, In

1: M = Al R = Me
2: M = Al R = Tris
3: M = Ga R = Me
4: M = In R = Me

Schema 1. Synthese von **1–4**. Tris = (Me₃Si)₃C.

1, **3** und **4** sind isotyp und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*n* (Abbildung 1), **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*c* (Abbildung 2). Die Metallzentren der Anionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die mittleren Al-F-Bindungen in **1** (1.712 Å) und **2** (1.690 Å) sind etwas länger als typische Al-F-Einfachbindungen (1.65 Å). Trotz des sterisch anspruchsvollen Restes in **2** ist der C-Al-C-Bindungswinkel (117.2°) gegenüber dem in **1** (117.13°) nahezu unverändert und der F-Al-F-Bindungswinkel in **2** (106.0°) ist sogar größer als der in **1** (103.23°). Die Bindungslängen und -winkel von **3** (Ga-F 1.838 und 1.839 Å, F-Ga-F 98.74°, C-Ga-C 125.1°) stimmen mit denen in Cs[Me₂GaF₂]^[2] (Ga-F 1.827 und 1.838 Å, F-Ga-F 96.7°, C-Ga-C 127.8°) gut überein. In **4** liegt die mittlere In-F-Bindungslänge bei 2.044 Å und die F-In-F- und C-In-C-Bindungswinkel betragen 95.68° bzw. 132.09°.

Die ¹⁹F-NMR-Signale findet man für **1** mit δ = −154.8 ([D₈]THF) und für **2** mit δ = −145.9 (C₆D₆) im erwarteten Bereich. **3** zeigt im ¹⁹F-NMR-Spektrum ein Singulett (δ = −164.8, CD₃CN), während Cs[Me₂GaF₂]^[2] (CD₃CN) ein Signal bei δ = −149.6 gibt. Das ¹⁹F-NMR-Signal für **4** beob-

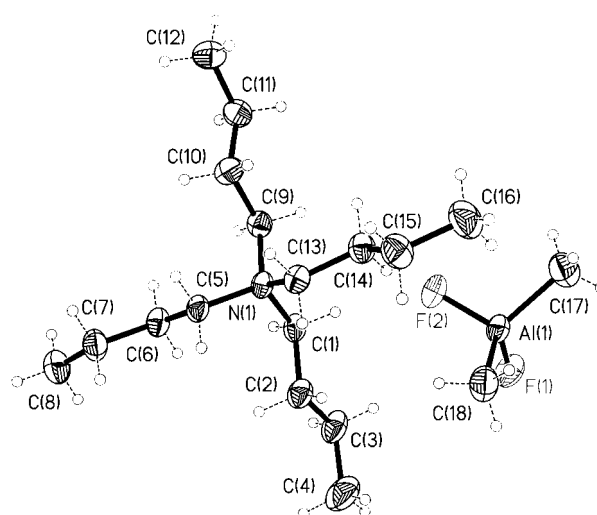


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. **3** und **4** sind isotyp. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **1**: Al(1)-F(1) 1.7109(13), Al(1)-F(2) 1.7130(13), Al(1)-C(17) 1.965(2), Al(1)-C(18) 1.972(2); F(1)-Al(1)-F(2) 103.23(7), F(1)-Al(1)-C(17) 108.60(10), F(2)-Al(1)-C(17) 108.64(9), F(1)-Al(1)-C(18) 108.74(9), F(2)-Al(1)-C(18) 109.60(8), C(17)-Al(1)-C(18) 117.13(10); **3**: Ga(1)-F(2) 1.838(2), Ga(1)-F(1) 1.839(2), Ga(1)-C(18) 1.966(4), Ga(1)-C(17) 1.972(4); F(2)-Ga(1)-F(1) 98.74(10), F(2)-Ga(1)-C(18) 107.2(2), F(1)-Ga(1)-C(18) 108.27(14), F(2)-Ga(1)-C(17) 107.4(2), F(1)-Ga(1)-C(17) 107.0(2), C(18)-Ga(1)-C(17) 125.1(2); **4**: In(1)-F(1) 2.040(2), In(1)-F(2) 2.047(2), In(1)-C(18) 2.148(4), In(1)-C(17) 2.152(4); F(1)-In(1)-F(2) 95.68(8), F(1)-In(1)-C(18) 105.61(13), F(2)-In(1)-C(18) 105.47(15), F(1)-In(1)-C(17) 106.71(12), F(2)-In(1)-C(17) 105.45(14), C(18)-In(1)-C(17) 132.09(15).

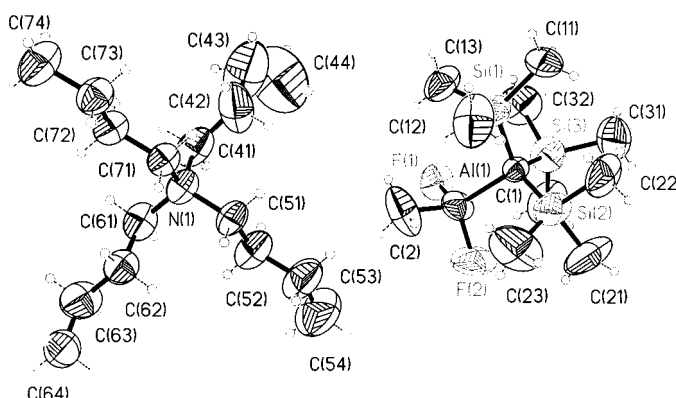


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Al(1)-F(2) 1.680(5), Al(1)-F(1) 1.702(5), Al(1)-C(2) 1.945(11), Al(1)-C(1) 2.010(6); F(2)-Al(1)-F(1) 106.0(3), F(2)-Al(1)-C(2) 106.4(5), F(1)-Al(1)-C(2) 107.0(4), F(2)-Al(1)-C(1) 109.0(3), F(1)-Al(1)-C(1) 110.6(3), C(2)-Al(1)-C(1) 117.2(4).

achtet man bei δ = −180.9. In der Reihe Al, Ga, In sind damit die ¹⁹F-NMR-Verschiebungen wie erwartet zunehmend hochfeldverschoben. Das ²⁷Al-NMR-Signal für **1** (δ = 123.8) liegt im Bereich für Verbindungen mit vierfach koordiniertem Aluminium. Nach Gauß-Multiplikation kann das Signal als Triplet (J = 120 Hz) aufgelöst werden.

In den FAB-Negativ-Ionen-Massenspektren findet man für **1–4** neben Signalen der Matrix (3-Nitrobenzylalkohol (NBA)) die aller Metallationen in unterschiedlichen Intensitäten. Das IR-Spektrum von **1** zeigt die Al-F-Valenzschwingungsbanden bei 742 und 651 cm^{−1}. Die IR-Banden von **3** bei 518 und 494 cm^{−1} und von **4** bei 450 und 430 cm^{−1} wurden

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, A. Stasch, Dipl.-Chem. H. Hatop, Dipl.-Chem. C. Rennekamp, Dr. D. H. Hamilton, Dr. M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Witco GmbH, von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

analog zugeordnet. Innerhalb der Gruppe (Al, Ga, In) nehmen, wie erwartet, die Wellenzahlen der Metall-Fluor-Valenzschwingungsbanden ab.

Während **1** mit Wasser unter Gasentwicklung reagiert, sind **3** und **4** stabil gegenüber Feuchtigkeit und zersetzen sich mit Wasser nicht. So erkennt man einen Tag nach Zugabe von D₂O im Überschuss im ¹H-NMR-Spektrum keine Abnahme der Intensität der Signale der Methylgruppen am Metallzentrum. Cs[Me₂GaF₂] wird als hydrolyseempfindlich beschrieben.^[2]

Die Fluoridübertragung mit TBADF ist einfach durchzuführen und sollte sich, wie die Fluorierung von trisubstituierten Silanen zeigt,^[5] auch auf metallorganische Verbindungen der Übergangsmetalle anwenden lassen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in ausgeheizten und im Vakuum abgekühlten Apparaturen unter getrocknetem und sauerstofffreiem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet, mit Stickstoff gesättigt und frisch destilliert. Entstehende Gase wurden durch ein Quecksilberüberdruckmanometer abgeleitet. Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren unter Stickstoff bestimmt und sind nicht korrigiert.

1: Zu einer Lösung von AlMe₃ (1.95 g einer 15-proz. Lösung in Hexan, 4.06 mmol) in THF (5 mL) wurde eine Lösung von TBADF (1.09 g, 3.86 mmol) in THF (4 mL) bei Raumtemperatur getropft und 30 min gerührt. Bei –24 °C kristallisierte **1** innerhalb von zwei Wochen in Form rautenförmiger Kristalle aus (1.16 g, 3.44 mmol, 89 %). Schmp. 90 °C; ¹H-NMR (250 MHz, [D₈]THF, TMS): δ = –1.25 (t, *J* = 2.4 Hz, 6H, AlCH₃), 1.00 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H, CH₃), 1.41 (qt, *J* = 7.5 Hz, 8H, C^{3/7/11/15}H₂), 1.71 (tt, *J* = 7.5 Hz, 8H, C^{2/6/10/14}H₂), 3.35 (m, 8H, C^{1/5/9/13}H₂); ¹³C-NMR (126 MHz, [D₈]THF, TMS): δ = –10 bis –9.5 (br., AlCH₃), 14.01 (CH₃), 20.56 (C^{3/7/11/15}H₂), 24.69 (C^{2/6/10/14}H₂), 59.19 (C^{1/5/9/13}H₂); ¹⁹F-NMR (235 MHz, [D₈]THF, CFCl₃): δ = –154.82 (s); ²⁷Al-NMR (65.2 MHz, CD₃CN, AlCl₃): δ = 123.8 (s, *W*_{1/2} = 327 Hz, nach Gauß-Multiplikation: t, *J* = 120 Hz); IR (KBr, Nujol): ν̄ = 1571, 1491, 1308, 1261, 1172, 1154, 1095, 887, 802, 742, 651, 466 cm^{–1}; EI-MS: *m/z* (%): 242 (17, Bu₄N), 142 (100, Bu₂NCH₂); Negativ-Ionen-FAB-MS (NBA-Matrix): *m/z* (%): 95 (70, Me₂AlF₂); Elementaranalyse (%): ber. für C₁₈H₄₂AlF₂N (337.51): C 64.1, H 12.5, N 4.2; gef.: C 62.8, H 12.1, N 4.2.

2: Zu einer Lösung von TBADF (2.34 g, 8.32 mmol) in THF (40 mL) wurde bei Raumtemperatur TrisAlMe₂·THF (3.00 g, 8.32 mmol) getropft und die Mischung 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (30 mL) versetzt. Nach Abfiltrieren eines unlöslichen Rückstandes kristallisierte **2** bei 0 °C innerhalb von 3 d in Form rautenförmiger Kristalle aus (4.20 g, 7.00 mmol, 84 %). Schmp. 108 °C; ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, TMS): δ = –0.29 (t, *J* = 2.8 Hz, 3H, AlCH₃), 0.69 (s, 27H, Me₂Si), 0.91 (t, *J* = 6.5 Hz, 12H, CH₃), 1.12–1.31 (m, 16H, C^{3/7/11/15}H₂, C^{2/6/10/14}H₂), 2.91 (m, 8H, C^{1/5/9/13}H₂); ¹⁹F-NMR (235 MHz, C₆D₆, CFCl₃): δ = –145.93 (s); ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆, TMS): δ = –3.71 (t, *J* = 1.5 Hz, Me₂Si); IR (KBr): ν̄ = 2965, 2898, 2878, 1488, 1466, 1382, 1243, 1179, 1029, 869, 787, 754, 741, 709, 680, 664, 640, 575, 316 cm^{–1}; EI-MS: *m/z* (%): 242 (100, Bu₄N), 100 (4, Bu(Me)NCH₂); Negativ-Ionen-FAB-MS (NBA-Matrix): *m/z* (%): 311 (100, Tris(Me)AlF₂), 231 (9, Tris); Elementaranalyse (%): ber. für C_{30.5}H₇₀AlF₂NSi₃ (600.13; kristallisiert mit 0.5 Molekülen C₇H₈): C 61.0, H 11.8, Al 4.5, F 6.3, N 2.3; gef.: C 61.8, H 11.5, Al 3.4, F 5.5, N 2.8.

3: GaMe₃ (1.71 g, 14.9 mmol) wurde auf –196 °C gekühlt und mit THF (10 mL) versetzt. Anschließend wurde bei –30 °C eine Lösung von TBADF (4.08 g, 14.5 mmol) in THF (10 mL) zugetropft, die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min gerührt. Bei 4 °C kristallisierte **3** innerhalb von 3 d in Form rautenförmiger Kristalle aus (4.35 g, 11.4 mmol, 79 %). Schmp. 132 °C; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN, TMS): δ = –0.74 (s, 6H, GaCH₃), 0.96 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H, CH₃), 1.34 (qt, *J* = 7.5 Hz, 8H, C^{3/7/11/15}H₂), 1.60 (tt, *J* = 7.5 Hz, 8H, C^{2/6/10/14}H₂), 3.09 (m, 8H, C^{1/5/9/13}H₂); ¹³C-

NMR (126 MHz, CD₃CN, TMS): δ = –6.63 (s, GaCH₃), 13.80 (CH₃), 20.35 (C^{3/7/11/15}H₂), 24.42 (C^{2/6/10/14}H₂), 59.36 (C^{1/5/9/13}H₂); ¹⁹F-NMR (235 MHz, CD₃CN, CFCl₃): δ = –164.76 (s); IR (KBr, Nujol): ν̄ = 1576, 1494, 1261, 1181, 1152, 1109, 1024, 887, 802, 563, 518, 494 cm^{–1}; EI-MS: *m/z* (%): 242 (34, Bu₄N), 142 (100, Bu₂NCH₂), 101 (19, Me₂Ga), 99 (29, Me₂Ga); Negativ-Ionen-FAB-MS (NBA-Matrix): *m/z* (%): 139 (25, Me₂GaF₂), 137 (38, Me₂GaF₂); Elementaranalyse (%): ber. für C₁₈H₄₂F₂GaN (380.25): C 56.9, H 11.1, Ga 18.3, N 3.7; gef.: C 57.0, H 10.6, Ga 18.3, N 3.7.

4: Zu einer Lösung von InMe₃ (1.06 g einer 50-proz. Lösung in Diethylether, 3.30 mmol) in THF (5 mL) wurde eine Lösung von TBADF (0.931 g, 3.31 mmol) in THF (5 mL) bei Raumtemperatur getropft, wobei ein weißer Feststoff ausfiel, der sich bei weiterem Zutropfen wieder löste. Anschließend wurde 30 min gerührt. Bei Raumtemperatur kristallisierte **4** innerhalb von 3 h in Form rautenförmiger Kristalle aus (0.470 g, 1.10 mmol, 33 %). Schmp. 147 °C; ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]THF, TMS): δ = –0.56 (s, 6H, InCH₃), 0.99 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H, CH₃), 1.41 (qt, *J* = 7.4 Hz, 8H, C^{3/7/11/15}H₂), 1.73 (tt, *J* = 7.5 Hz, 8H, C^{2/6/10/14}H₂), 3.47 (m, 8H, C^{1/5/9/13}H₂); ¹³C-NMR (126 MHz, [D₈]THF, TMS): δ = –7.35 (br., InCH₃), 14.08 (CH₃), 20.66 (C^{3/7/11/15}H₂), 24.84 (C^{2/6/10/14}H₂), 59.22 (C^{1/5/9/13}H₂); ¹⁹F-NMR (235 MHz, [D₈]THF, CFCl₃): δ = –180.87 (s); IR (KBr, Nujol): ν̄ = 1582, 1495, 1306, 1262, 1153, 1144, 1107, 1053, 1025, 888, 803, 738, 693, 507, 450, 430 cm^{–1}; EI-MS: *m/z* (%): 242 (50, Bu₄N), 142 (100, Bu₂NCH₂), 115 (14, In); Negativ-Ionen-FAB-MS (NBA-Matrix): *m/z* (%): 183 (18, Me₂InF₂); Elementaranalyse (%): ber. für C₁₈H₄₂F₂InN (425.35): C 50.8, H 9.9; gef.: C 50.8, H 9.6.

Eingegangen am 28. Juni 1999 [Z13637]

- a) K. Ziegler, E. Holzkamp, R. Köster, H. Lehmkuhl, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 213; b) K. Ziegler, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 608, 1; c) B. Neumüller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 69; d) B. R. Jagirdar, E. F. Murphy, H. W. Roesky, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, 48, 351.
- a) B. Neumüller, F. Gahlmann, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1579; b) M. R. Kopp, T. Kräuter, B. Werner, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 881; c) M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1393.
- Kristallstrukturanalysen: Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit MoK_α-Strahlung an im Öltropfen schockgekühlten Kristallen mit profiloptimierter 2θ/ω-Abtastung gesammelt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und gegen F² verfeinert (SHELXL-97).^[6] Bei **3** und **4** erfolgte die Absorptionskorrektur durch azimutale Abtastung. – **1:** C₁₈H₄₂AlF₂N, *M*_r = 337.51, monoklin, Raumgruppe P₂₁/n, *a* = 10.744(2), *b* = 12.124(2), *c* = 17.203(3) Å, β = 96.09(3)°, *V* = 2228.1(7) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.006 Mg m^{–3}, *F*(000) = 752, λ = 0.71073 Å, μ(MoK_α) = 0.105 mm^{–1}, *T* = –123 °C, Kristallabmessungen 0.7 × 0.7 × 0.2 mm³. Von den 9616 im Bereich 7.0 ≤ 2θ ≤ 50.0° gesammelten Reflexen waren 3921 unabhängig; max./min. Restelektronendichte 237/–187 e nm^{–3}, *R*1 = 0.0431 (*I* > 2σ(*I*)) und *wR*2 = 0.1187 (alle Daten). – **2:** C_{30.5}H₇₀AlF₂NSi₃ (inkl. 0.5 Mol. Toluol), *M*_r = 600.13, monoklin, Raumgruppe P₂₁/c, *a* = 17.618(3), *b* = 12.917(2), *c* = 17.681(3) Å, β = 101.32(2)°, *V* = 3945.1(12) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.010 Mg m^{–3}, *F*(000) = 1332, λ = 0.71073 Å, μ(MoK_α) = 0.170 mm^{–1}, *T* = –60 °C, Kristallabmessungen 0.8 × 0.8 × 0.6 mm³, 9891 gesammelte Reflexe (7.0 ≤ 2θ ≤ 45.0°), davon 5134 unabhängig, max./min. Restelektronendichte 1373/–426 e nm^{–3}, *R*1 = 0.1204 (*I* > 2σ(*I*)), *wR*2 = 0.3726 (alle Daten). – **3:** C₁₈H₄₂F₂GaN, *M*_r = 380.25, monoklin, Raumgruppe P₂₁/n, *a* = 10.8088(11), *b* = 12.0465(11), *c* = 17.336(2) Å, β = 96.73(1)°, *V* = 2241.7(4) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.127 Mg m^{–3}, *F*(000) = 824, λ = 0.71073 Å, μ(MoK_α) = 1.241 mm^{–1}, *T* = –70 °C, 0.7 × 0.6 × 0.2 mm³, 3265 gesammelte Reflexe (7.0 ≤ 2θ ≤ 45.0°), davon 2924 unabhängig, max./min. Restelektronendichte 499/–387 e nm^{–3}, *R*1 = 0.0398 (*I* > 2σ(*I*)), *wR*2 = 0.1156 (alle Daten). – **4:** C₁₈H₄₂F₂InN, *M*_r = 425.35, monoklin, Raumgruppe P₂₁/n, *a* = 10.8943(12), *b* = 11.984(2), *c* = 17.483(3) Å, β = 96.20(1)°, *V* = 2269.2(6) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.245 Mg m^{–3}, *F*(000) = 896, λ = 0.71073 Å, μ(MoK_α) = 1.055 mm^{–1}, *T* = –70 °C, Kristallabmessungen 0.90 × 0.80 × 0.40 mm³, 6863 gesammelte Reflexe (7.0 ≤ 2θ ≤ 45.0°), davon 3985 unabhängig, max./min. Restelektronendichte 666/–722 e nm^{–3}, *R*1 = 0.0371 (*I* > 2σ(*I*)), *wR*2 = 0.0960 (alle Daten). – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser

Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-127535 bis CCDC-127538 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[4] D. Landini, H. Molinari, M. Penso, A. Rampoldi, *Synthesis* **1988**, 953.

[5] D. Albanese, D. Landini, M. Penso, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8865.

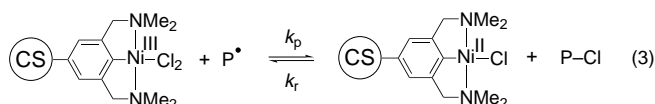
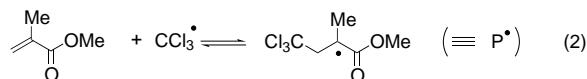
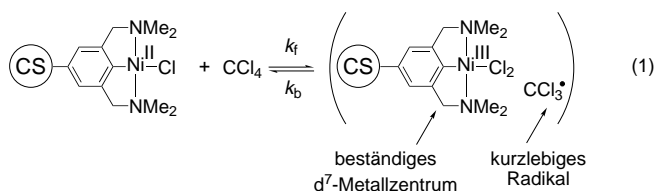
[6] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Programme zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.

Der „dendritische Effekt“ in der homogenen Katalyse mit Arylnickel(II)-Katalysatoren auf Carbosilanträgern: Naheinflüsse des aktiven Zentrums bei Atomtransfer-Radikaladditionen**

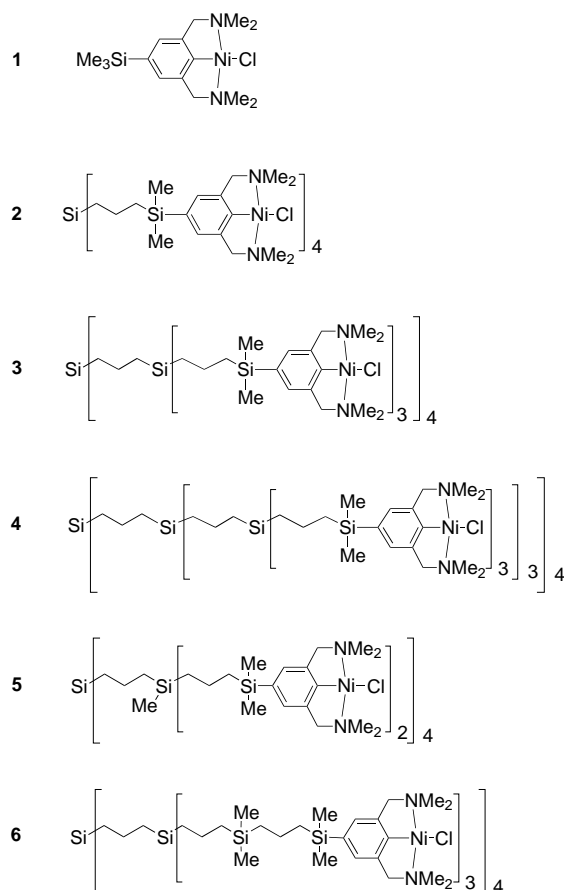
Arjan W. Kleij, Robert A. Gossage,
Johann T. B. H. Jastrzebski, Jaap Boersma und
Gerard van Koten*

Eine viel versprechende Anwendung von (metallo)dendritischen Makromolekülen^[1] ist ihr Einsatz in der homogenen Katalyse.^[2] Sie weisen eine gut definierte Molekülarchitektur auf und können wegen ihrer Größe leicht aus Reaktionsgemischen wiedergewonnen werden; sie vereinen somit die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse. Wir haben solche viele Metallzentren enthaltenden katalytischen Materialien erhalten,^[2a, 3, 4] indem wir potentiell N₂C₂N-chelatierende Aryldiaminliganden [C₆H₃{CH₂NMe₂}_{2-2,6}]⁻ (im Folgenden NCN abgekürzt)^[5] mit verschiedensten Übergangsmetallen metalliert und an der Außenseite von Carbosilan-Dendrimern angebracht haben. Die nickelhaltigen Katalysatoren sind in Atomtransfer-Radikaladditionen (ATRA)^[6] aktiv, z. B. der Kharasch-Addition.^[7] Bei unserem ursprünglichen Konzept^[2a] waren die katalytischen d⁸-[Ni^{II}(NCN)]-Stellen durch langkettige Carbamat-Linker an die Carbosilanträger (CS-Träger) gebunden, und jedes Ni-Zentrum fungierte als Einzentren-Katalysator (Schema 1).^[8]

Um die Einflüsse der Art des Linkers und seiner Länge auf die katalytische Aktivität zu untersuchen, haben wir die Nickel(NCN)-Komplexe direkt an die Siliciumatome des CS-Trägers gebunden und die Struktur des Trägers variiert (Schema 2). Wir stellen hier den ersten direkten Beweis für



Schema 1. Vorgeschlagene Schlüssel(zwischen)schritte in der Kharasch-Addition, die durch [NiCl(NCN)]-Komplexe katalysiert wird. k_f = Hinreaktion, k_b = Rückreaktion, k_p = Hinreaktion zur Produktbildung, k_r = Rückreaktion zur „Wiederherstellung des Radikals“.



Schema 2. Strukturen der einkernigen Referenzverbindung **1** und der verschiedenen Generationen der katalytisch aktiven, nickelhaltigen Carbosilan-Dendrimere **2–6**.

die Existenz eines „dendritischen Effekts“ in der Redoxkatalyse^[9] mit Metallkatalysatoren auf CS-Trägern vor.

Die Nickeldendrimere^[10] (Schema 2) wurden durch Polythiierung der CS-Ligandenverbindung und anschließende Transmetallierung mit [NiCl₂(PEt₃)₂] hergestellt. Man erhielt

[*] Prof. G. van Koten, A. W. Kleij, Dr. R. A. Gossage,
Dr. J. T. B. H. Jastrzebski, Dr. J. Boersma
Debye Institute, Department of Metal-Mediated Synthesis
Utrecht University
Padualaan 8, 3584 CH Utrecht (Niederlande)
Fax: (+31)30-2523615
E-mail: g.vankoten@chem.uu.nl

[**] Diese Arbeit wurde vom Rat für Chemische Wissenschaften (CW) der Niederländischen Organisation für Wissenschaftliche Forschung (NWO) unterstützt (Stipendium für A.W.K.). Wir danken Cees Versluijs und Anca van der Kerk für spektrometrische Untersuchungen sowie Dr. Martin Lutz und Dr. Anthony L. Spek für die kristallographischen Untersuchungen.