

## Eine einfache Synthese für Difluordiorganometallate der 13. Gruppe: $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{R}_2\text{MF}_2]$ ( $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$ )\*\*

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,<sup>[1]</sup> jedoch wurden erst wenige Verbindungen spektroskopisch und strukturell charakterisiert.<sup>[2]</sup> Eine einfache Syntheseroute war nicht bekannt. Hier beschreiben wir die Herstellung der Metallate  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{R}_2\text{MF}_2]$ , die röntgenstrukturanalytisch,<sup>[3]</sup> NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert wurden. Für die Synthese werden Trialkylmetallane der 13. Gruppe mit Tetra-*n*-butylammoniumhydrogendifluorid (TBADF)<sup>[4]</sup> bei Raumtemperatur unter Methaneliminierung umgesetzt, wobei die Verbindungen **1**–**4** als farblose, rautenförmige Kristalle erhalten werden (Schema 1).



$\text{M} = \text{Al, Ga, In}$

**1:**  $\text{M} = \text{Al}$   $\text{R} = \text{Me}$   
**2:**  $\text{M} = \text{Al}$   $\text{R} = \text{Tris}$   
**3:**  $\text{M} = \text{Ga}$   $\text{R} = \text{Me}$   
**4:**  $\text{M} = \text{In}$   $\text{R} = \text{Me}$

Schema 1. Synthese von **1**–**4**. Tris =  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ .

**1**, **3** und **4** sind isotyp und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Abbildung 1), **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (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  $\text{Cs}[\text{Me}_2\text{GaF}_2]$ <sup>[2]</sup> (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  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale findet man für **1** mit  $\delta = -154.8$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) und für **2** mit  $\delta = -145.9$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) im erwarteten Bereich. **3** zeigt im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Singulett ( $\delta = -164.8$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ), während  $\text{Cs}[\text{Me}_2\text{GaF}_2]$ <sup>[2]</sup> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) ein Signal bei  $\delta = -149.6$  gibt. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal für **4** beob-

[\*] 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.

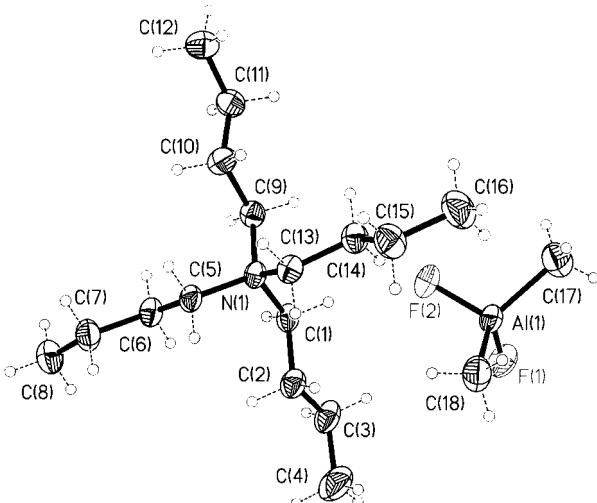


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. **3** und **4** sind isotyp. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **1:** Al(1)-F(1) 1.7109(13), Al(1)-F(2) 1.7130(13), Al(1)-C(17) 1.965(2), Al(1)-C(18) 1.972(2); F(1)-Al(1)-F(2) 103.23(7), F(1)-Al(1)-C(17) 108.60(10), F(2)-Al(1)-C(17) 108.64(9), 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).

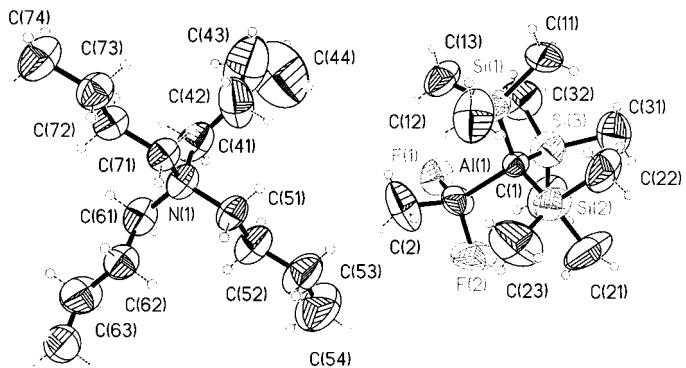


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Al(1)-F(2) 1.680(5), Al(1)-F(1) 1.702(5), Al(1)-C(2) 1.945(11), Al(1)-C(1) 2.010(6); F(2)-Al(1)-F(1) 106.0(3), F(2)-Al(1)-C(2) 106.4(5), F(1)-Al(1)-C(2) 107.0(4), F(2)-Al(1)-C(1) 109.0(3), F(1)-Al(1)-C(1) 110.6(3),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

achtet man bei  $\delta = -180.9$ . In der Reihe Al, Ga, In sind damit die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen wie erwartet zunehmend hochfeldverschoben. Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Signal für **1** ( $\delta = 123.8$ ) 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-Valenzschwingsbanden bei 742 und 651 cm<sup>-1</sup>. Die IR-Banden von **3** bei 518 und 494 cm<sup>-1</sup> und von **4** bei 450 und 430 cm<sup>-1</sup> wurden

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  $D_2O$  im Überschuss im  $^1H$ -NMR-Spektrum keine Abnahme der Intensität der Signale der Methylgruppen am Metallzentrum.  $Cs[Me_2GaF_2]$  wird als hydrolyseempfindlich beschrieben.<sup>[2]</sup>

Die Fluoridübertragung mit TBADF ist einfach durchzuführen und sollte sich, wie die Fluorierung von trisubstituierten Silanen zeigt,<sup>[5]</sup> 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  $AlMe_3$  (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  $-24^\circ C$  kristallisierte **1** innerhalb von zwei Wochen in Form rautenförmiger Kristalle aus (1.16 g, 3.44 mmol, 89%). Schmp.  $90^\circ C$ ;  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $[D_8]THF$ , TMS):  $\delta = -1.25$  (t,  $J = 2.4$  Hz, 6 H,  $AlCH_3$ ), 1.00 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12 H,  $CH_3$ ), 1.41 (qt,  $J = 7.5$  Hz, 8 H,  $C^{3/7/11/15}H_2$ ), 1.71 (tt,  $J = 7.5$  Hz, 8 H,  $C^{2/6/10/14}H_2$ ), 3.35 (m, 8 H,  $C^{1/5/9/13}H_2$ );  $^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $[D_8]THF$ , TMS):  $\delta = -10$  bis  $-9.5$  (br.,  $AlCH_3$ ), 14.01 ( $CH_3$ ), 20.56 ( $C^{3/7/11/15}H_2$ ), 24.69 ( $C^{2/6/10/14}H_2$ ), 59.19 ( $C^{1/5/9/13}H_2$ );  $^{19}F$ -NMR (235 MHz,  $[D_8]THF$ ,  $CFCl_3$ ):  $\delta = -154.82$  (s);  $^{27}Al$ -NMR (65.2 MHz,  $CD_3CN$ ,  $AlCl_3$ ):  $\delta = 123.8$  (s,  $W_{1/2} = 327$  Hz, nach Gauß-Multiplikation: t,  $J = 120$  Hz); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} = 1571$ , 1491, 1308, 1261, 1172, 1154, 1095, 887, 802, 742, 651, 466  $cm^{-1}$ ; EI-MS:  $m/z$  (%): 242 (17,  $Bu_4N$ ), 142 (100,  $Bu_2NCH_2$ ); Negativ-Ionen-FAB-MS (NBA-Matrix):  $m/z$  (%): 95 (70,  $Me_2AlF_2$ ); Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{18}H_{42}AlF_2N$  (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  $TrisAlMe_2 \cdot THF$  (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  $0^\circ C$  innerhalb von 3 d in Form rautenförmiger Kristalle aus (4.20 g, 7.00 mmol, 84%). Schmp.  $108^\circ C$ ;  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ , TMS):  $\delta = -0.29$  (t,  $J = 2.8$  Hz, 3 H,  $AlCH_3$ ), 0.69 (s, 27 H,  $Me_3Si$ ), 0.91 (t,  $J = 6.5$  Hz, 12 H,  $CH_3$ ), 1.12–1.31 (m, 16 H,  $C^{3/7/11/15}H_2$ ,  $C^{2/6/10/14}H_2$ ), 2.91 (m, 8 H,  $C^{1/5/9/13}H_2$ );  $^{19}F$ -NMR (235 MHz,  $C_6D_6$ ,  $CFCl_3$ ):  $\delta = -145.93$  (s);  $^{29}Si$ -NMR (79.5 MHz,  $C_6D_6$ , TMS):  $\delta = -3.71$  (t,  $J = 1.5$  Hz,  $Me_3Si$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2965$ , 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,  $Bu_4N$ ), 100 (4,  $Bu(Me)NCH_2$ ); Negativ-Ionen-FAB-MS (NBA-Matrix):  $m/z$  (%): 311 (100,  $Tris(Me)AlF_2$ ), 231 (9,  $Tris$ ); Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{30.5}H_{70}AlF_2NSi_3$  (600.13; kristallisiert mit 0.5 Molekülen  $C_7H_8$ ): 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:**  $GaMe_3$  (1.71 g, 14.9 mmol) wurde auf  $-196^\circ C$  gekühlt und mit THF (10 mL) versetzt. Anschließend wurde bei  $-30^\circ C$  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  $4^\circ C$  kristallisierte **3** innerhalb von 3 d in Form rautenförmiger Kristalle aus (4.35 g, 11.4 mmol, 79%). Schmp.  $132^\circ C$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ , TMS):  $\delta = -0.74$  (s, 6 H,  $GaCH_3$ ), 0.96 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12 H,  $CH_3$ ), 1.34 (qt,  $J = 7.5$  Hz, 8 H,  $C^{3/7/11/15}H_2$ ), 1.60 (tt,  $J = 7.5$  Hz, 8 H,  $C^{2/6/10/14}H_2$ ), 3.09 (m, 8 H,  $C^{1/5/9/13}H_2$ );  $^{13}C$ -

NMR (126 MHz,  $CD_3CN$ , TMS):  $\delta = -6.63$  (s,  $GaCH_3$ ), 13.80 ( $CH_3$ ), 20.35 ( $C^{3/7/11/15}H_2$ ), 24.42 ( $C^{2/6/10/14}H_2$ ), 59.36 ( $C^{1/5/9/13}H_2$ );  $^{19}F$ -NMR (235 MHz,  $CD_3CN$ ,  $CFCl_3$ ):  $\delta = -164.76$  (s); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} = 1576$ , 1494, 1261, 1181, 1152, 1109, 1024, 887, 802, 563, 518, 494  $cm^{-1}$ ; EI-MS:  $m/z$  (%): 242 (34,  $Bu_4N$ ), 142 (100,  $Bu_2NCH_2$ ), 101 (19,  $Me_2Ga$ ), 99 (29,  $Me_2Ga$ ); Negativ-Ionen-FAB-MS (NBA-Matrix):  $m/z$  (%): 139 (25,  $Me_2GaF_2$ ), 137 (38,  $Me_2GaF_2$ ); Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{18}H_{42}F_2GaN$  (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.

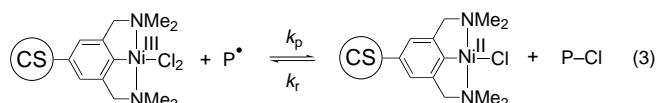
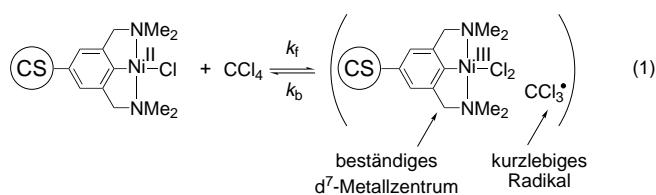
**4:** Zu einer Lösung von  $InMe_3$  (1.06 g einer 50-proz. Lösung in Diethylether, 3.30 mmol) in THF (5 mL) wurde eine Lösung von TBADF (0.931 g, 3.31 mmol) in THF (5 mL) bei Raumtemperatur getropft, wobei ein weißer Feststoff ausfiel, der sich bei weiterem Zutropfen wieder löste. Anschließend wurde 30 min gerührt. Bei Raumtemperatur kristallisierte **4** innerhalb von 3 h in Form rautenförmiger Kristalle aus (0.470 g, 1.10 mmol, 33%). Schmp.  $147^\circ C$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $[D_8]THF$ , TMS):  $\delta = -0.56$  (s, 6 H,  $InCH_3$ ), 0.99 (t,  $J = 7.4$  Hz, 12 H,  $CH_3$ ), 1.41 (qt,  $J = 7.4$  Hz, 8 H,  $C^{3/7/11/15}H_2$ ), 1.73 (tt,  $J = 7.5$  Hz, 8 H,  $C^{2/6/10/14}H_2$ ), 3.47 (m, 8 H,  $C^{1/5/9/13}H_2$ );  $^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $[D_8]THF$ , TMS):  $\delta = -7.35$  (br.,  $InCH_3$ ), 14.08 ( $CH_3$ ), 20.66 ( $C^{3/7/11/15}H_2$ ), 24.84 ( $C^{2/6/10/14}H_2$ ), 59.22 ( $C^{1/5/9/13}H_2$ );  $^{19}F$ -NMR (235 MHz,  $[D_8]THF$ ,  $CFCl_3$ ):  $\delta = -180.87$  (s); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} = 1582$ , 1495, 1306, 1262, 1153, 1144, 1107, 1053, 1025, 888, 803, 738, 693, 507, 450, 430  $cm^{-1}$ ; EI-MS:  $m/z$  (%): 242 (50,  $Bu_4N$ ), 142 (100,  $Bu_2NCH_2$ ), 115 (14, In); Negativ-Ionen-FAB-MS (NBA-Matrix):  $m/z$  (%): 183 (18,  $Me_2InF_2$ ); Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{18}H_{42}F_2InN$  (425.35): C 50.8, H 9.9; gef.: C 50.8, H 9.6.

Eingegangen am 28. Juni 1999 [Z 13637]

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Kristallstrukturanalysen: Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung an im Öl tropfen schockgekühlten Kristallen mit profiloptimierter  $2\theta/\omega$ -Abtastung gesammelt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-97).<sup>[6]</sup> Bei **3** und **4** erfolgte die Absorptionskorrektur durch azimutale Abtastung. – **1:**  $C_{18}H_{42}AlF_2N$ ,  $M_r = 337.51$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.744(2)$ ,  $b = 12.124(2)$ ,  $c = 17.203(3)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 96.09(3)^\circ$ ,  $V = 2228.1(7)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.006 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 752$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 0.105 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = -123^\circ C$ , Kristallabmessungen  $0.7 \times 0.7 \times 0.2 \text{ mm}^3$ . Von den 9616 im Bereich  $7.0 \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$  gesammelten Reflexen waren 3921 unabhängig; max./min. Restelektronendichte  $237/-187 \text{ e nm}^{-3}$ .  $R1 = 0.0431$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $wR2 = 0.1187$  (alle Daten). – **2:**  $C_{30.5}H_{70}AlF_2NSi_3$  (inkl. 0.5 Mol. Toluol),  $M_r = 600.13$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 17.618(3)$ ,  $b = 12.917(2)$ ,  $c = 17.681(3)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 101.32(2)^\circ$ ,  $V = 3945.1(12)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.010 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 1332$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 0.170 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = -60^\circ C$ , Kristallabmessungen  $0.8 \times 0.8 \times 0.6 \text{ mm}^3$ , 9891 gesammelte Reflexe ( $7.0 \leq 2\theta \leq 45.0^\circ$ ), davon 5134 unabhängig, max./min. Restelektronendichte  $1373/-426 \text{ e nm}^{-3}$ ,  $R1 = 0.1204$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.3726$  (alle Daten). – **3:**  $C_{18}H_{42}F_2GaN$ ,  $M_r = 380.25$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.8088(11)$ ,  $b = 12.0465(11)$ ,  $c = 17.336(2)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 96.73(1)^\circ$ ,  $V = 2241.7(4)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.127 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 824$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 1.241 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = -70^\circ C$ ,  $0.7 \times 0.6 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , 3265 gesammelte Reflexe ( $7.0 \leq 2\theta \leq 45.0^\circ$ ), davon 2924 unabhängig, max./min. Restelektronendichte  $499/-387 \text{ e nm}^{-3}$ ,  $R1 = 0.0398$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.1156$  (alle Daten). – **4:**  $C_{18}H_{42}F_2InN$ ,  $M_r = 425.35$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.8943(12)$ ,  $b = 11.984(2)$ ,  $c = 17.483(3)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 96.20(1)^\circ$ ,  $V = 2269.2(6)$   $\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.245 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 896$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 1.055 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = -70^\circ C$ , Kristallabmessungen  $0.90 \times 0.80 \times 0.40 \text{ mm}^3$ , 6863 gesammelte Reflexe ( $7.0 \leq 2\theta \leq 45.0^\circ$ ), davon 3985 unabhängig, max./min. Restelektronendichte  $666/-722 \text{ e nm}^{-3}$ ,  $R1 = 0.0371$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.0960$  (alle Daten). – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser

Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-127535 bis CCDC-127538 beim Cambridge Crystalllographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (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**.



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

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

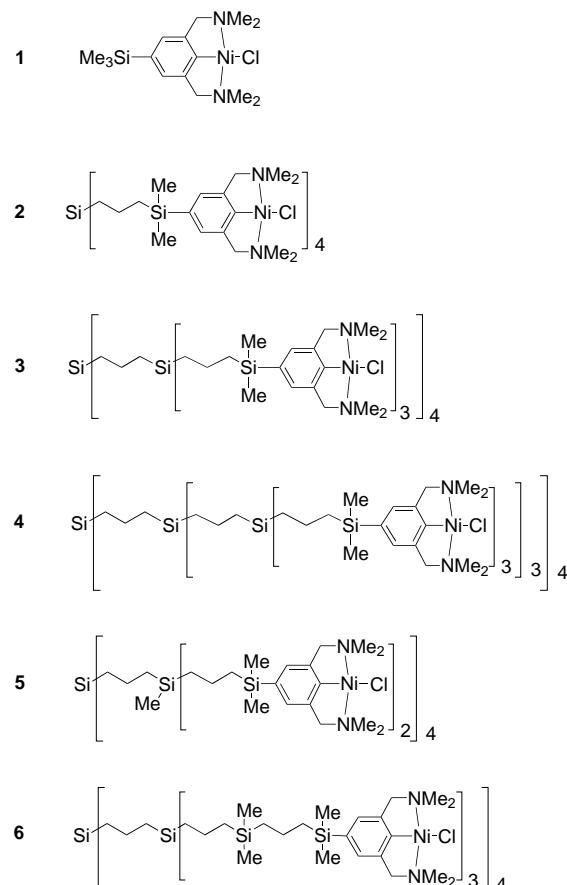
Arjan W. Kleij, Robert A. Gossage, Johann T. B. H. Jastrzebski, Jaap Boersma und Gerard van Koten\*

Eine viel versprechende Anwendung von (metallo)dendritischen Makromolekülen<sup>[1]</sup> ist ihr Einsatz in der homogenen Katalyse.<sup>[2]</sup> 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,<sup>[2a, 3, 4]</sup> indem wir potentiell N,C,N-chelatisierende Aryldiaminliganden  $[\text{C}_6\text{H}_3\{\text{CH}_2\text{NMe}_2\}_2\text{2,6}]^-$  (im Folgenden NCN abgekürzt)<sup>[5]</sup> mit verschiedensten Übergangsmetallen metalliert und an der Außenseite von Carbosilan-Dendrimeren angebracht haben. Die nickelhaltigen Katalysatoren sind in Atomtransfer-Radikaladditionen (ATRA)<sup>[6]</sup> aktiv, z. B. der Kharasch-Addition.<sup>[7]</sup> Bei unserem ursprünglichen Konzept<sup>[2a]</sup> waren die katalytischen d<sup>8</sup>- $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NCN})]$ -Stellen durch langketige Carbamat-Linker an die Carbosilanträger (CS-Träger) gebunden, und jedes Ni-Zentrum fungierte als Einzentren-Katalysator (Schema 1).<sup>[8]</sup>

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

[\*] 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 Versluis und Anca van der Kerk für spektrometrische Untersuchungen sowie Dr. Martin Lutz und Dr. Anthony L. Spek für die kristallographischen Untersuchungen.



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<sup>[9]</sup> mit Metallkatalysatoren auf CS-Trägern vor.

Die Nickeldendrimere<sup>[10]</sup> (Schema 2) wurden durch Polykondensierung der CS-Ligandenverbindung und anschließende Transmetallierung mit  $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  hergestellt. Man erhielt