

- [1] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, W. A. Brett, *Angew. Chem.* 102 (1990) 318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 3; M. Yalpani, persönliche Mitteilung.
- [2] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* 19 (1980) 193; M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1919; Übersicht: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.*, im Druck.
- [3] Siehe z. B. Anwendungen auf Carbokationen: a) M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1020; b) M. Bremer, P. von R. Schleyer, K. Schötz, M. Kausch, M. Schindler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 761; c) P. von R. Schleyer, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, M. Saunders, M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 300; d) M. Saunders, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, P. von R. Schleyer, *ibid.* 110 (1988) 7652; e) P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch, K. Raghavachari, *ibid.* 111 (1989) 5475; f) M. Bremer, P. von R. Schleyer, *ibid.* 111 (1989) 1147; g) M. Bremer, K. Schötz, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, M. Schindler, W. Kutzelnigg, P. Pulay, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1042; h) P. von R. Schleyer, W. Koch, B. Liu, U. Fleischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1089; Anwendungen auf Bor-NMR-chemische Verschiebungen: P. von R. Schleyer, M. Bühl, U. Fleischer, W. Koch, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [4] Die Gaussian-Programmserie mit Standard-Prozeduren und Standard-Basisätzen wurde verwendet, siehe W. J. Hehre, A. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York 1986.
- [5] A. Haaland, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 992.
- [6] Übersicht: A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- [7] K. Wiberg, *Tetrahedron* 24 (1968) 1083.
- [8] A. Greenberg, R. Winkler, B. L. Smith, J. Liebman, *J. Chem. Educ.* 59 (1982) 367.
- [9] D. B. Chestnut, K. D. Moore, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 648.
- [10] H. Nöth, B. Wrackmeyer: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin 1978.
- [11] K. Maier, *Dissertation*, Universität Marburg 1971.
- [12] Wir untersuchten auch einen „Boronium-Ion“-Kandidaten ähnlich 3, jedoch mit C_{2v} -Symmetrie. Dieser war aber $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil als 3 und wies eine imaginäre Frequenz auf.

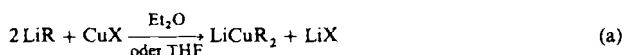
Synthese und Struktur eines dimeren Lithiumdiphenylcuprats: $\{[Li(OEt_2)](CuPh_2)_2\}^{**}$

Von Nis Peter Lorenzen und Erwin Weiss*

Professor Alfred Schmidpeter zum 60. Geburtstag gewidmet

Lithiumorganocuprate, speziell Lithiumdiorganocuprate (Gilman-Reagens), werden vielfach bei organischen Synthesen angewendet, so bei der Corey-Posner-Reaktion^[1] und bei der stereospezifischen 1,4-Addition von Alkyl-, Alkenyl- oder Aryl-Gruppen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen^[2]. Sie sind dabei in vielen Fällen den traditionellen Grignard- und Organolithium-Reagentien überlegen. Da sie jedoch sehr thermolabil sind, liegen nur wenige gesicherte Strukturinformationen vor^[3].

Besonders instabil sind Lithiumdialkylcuprate. Man erzeugt sie bei tiefen Temperaturen entsprechend der Brutto-gleichung (a) durch Umsetzung von Organolithium-Ver-



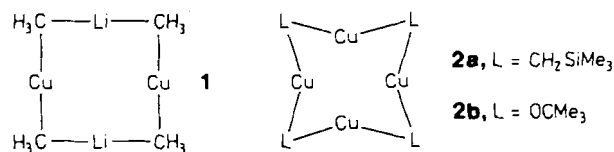
bindungen mit Suspensionen von Cu^{I} -Halogeniden oder besser mit löslichen Cu^{I} -Verbindungen und bringt sie in situ zur Reaktion.

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. N. P. Lorenzen
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 42. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 41. Mitteilung: K. Gregory, M. Bremer, W. Bauer, P. von R. Schleyer, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *Organometallics*, im Druck.

Bisher konnte noch keines der einfacheren Lithiumdialkylcuprate in Substanz isoliert und röntgenographisch untersucht werden, sondern sie wurden im allgemeinen nur in Lösung studiert (NMR-Methoden^[4] und Molmassenbestimmungen). In Abhängigkeit vom Molverhältnis LiR/CuX wurden verschiedene Spezies (z. B. LiCuMe_2 , LiCu_2Me_3 , Li_2CuMe_3 ^[4a-c]), aber auch kompliziertere Gleichgewichte nachgewiesen, z. B. $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Me}_4 \rightleftharpoons \text{LiMe} + \text{LiCu}_2\text{Me}_3$ ^[5].

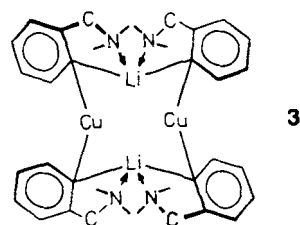
Schon früher hatte man Dimere der Form $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{R}_4$ angenommen^[6]. Nach EXAFS-Untersuchungen an der gelösten Methylverbindung $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Me}_4$ ^[6] 1 erschien hierfür eine cyclische Struktur wie in $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_4$ 2a^[7] oder $[\text{Cu}(\text{OCMe}_3)]_4$ 2b^[8] (planare Achtringe) wahrscheinlicher als eine tetraedrische Struktur ähnlich der von $(\text{LiCH}_3)_4$ ^[9].



In diesem Zusammenhang seien auch neuere Untersuchungen erwähnt, in denen erstmals Salze mit isolierten Diorganocuprat-Ionen hergestellt und röntgenographisch charakterisiert wurden. Man erhielt sie entweder durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste wie in $[\text{Cu}(\text{dppe})_2][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6)_2]$ ^[10] (dppe = Bis(diphenylphosphino)ethan) und $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Cu}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$ ^[11] oder durch Komplexierung der Li-Ionen mit Kronenethern, z. B. in den Verbindungen aus $[\text{Li}(\text{[12-Krone-4]}_2)]^\oplus$ und den monomeren, linearen Anionen $[\text{CuMe}_2]^\ominus$, $[\text{CuPh}_2]^\ominus$ und $[\text{Cu}(\text{Br})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]^\ominus$ ^[12].

Die thermisch etwas stabileren Lithiumarylcuprate sind in struktureller Hinsicht gleichfalls noch ungenügend erforscht. Aus der Reaktion von CuBr mit LiPh wurden seit 1966^[13] Lithiumphenylcuprate unterschiedlicher Stöchiometrie erhalten. Spätere NMR-spektroskopische^[14] und besonders röntgenographische Untersuchungen erbrachten unter anderem den Nachweis polynuclearer (Lithium-)Cuprat-Ionen wie $[\text{Cu}_3\text{Ph}_6]^\ominus$ ^[15a], $[\text{LiCu}_4\text{Ph}_6]^\ominus$ ^[15b] und $[\text{Li}_2\text{Cu}_3\text{Ph}_6]^\ominus$ ^[16a]. Letztere lassen sich als trigonal-bipyramidale Metallcluster beschreiben, in denen die äquatorialen Positionen stets von Cu, die axialen von Li und Cu besetzt werden; die Ph-Gruppen bilden Brücken zwischen axialen und äquatorialen Metallatomen. Bemerkenswert ist die kürzlich bestimmte Struktur von $[\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{Ph}_5(\text{SMe}_2)_4]^\ominus$ ^[16b]; das hierin enthaltene Anion $[\text{Cu}_2\text{Ph}_5]^{3\ominus}$ kann man sich aus den Einheiten $[\text{CuPh}_2]^\ominus$ und $[\text{CuPh}_3]^{2\ominus}$ aufgebaut denken.

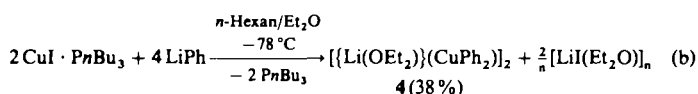
Bei Verwendung aromatischer Liganden mit chelatisierenden Amino-Gruppen in o-Position, z. B. [2-(Dimethylamino)methyl]phenyl, ließen sich bereits früher eindeutig Dimere mit cyclischer Struktur, $[(\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)_4)]$ 3 und verwandte Verbindungen, zunächst NMR-spektroskopisch^[17], später auch röntgenographisch^[18] charakterisie-



ren. Aus Analogiegründen wurde eine derartige Struktur auch für $[\text{Li}_2\text{Cu}_2(4\text{-tolyl})_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ vorgeschlagen^[19].

Für die Struktur der Cuprate mit aminosubstituierten Phenyl-Gruppen spielen die N-Donor-Substituenten sicherlich eine wichtige Rolle. Daher eignen sich diese Strukturen nicht zum direkten Vergleich mit denen einfacher Methyl- oder unsubstituierter Phenylcuprate wie sie bei den präparativ interessanten Verbindungen vorliegen^[16].

Üblicherweise werden Lithiumphenylcuprate durch Umsetzung einer Phenyllithium-Lösung mit einer Suspension oder Lösung der Cu^{I} -Ausgangsverbindung in Et_2O , THF oder *n*-Hexan bei tieferen Temperaturen erhalten. Vorteilhaft werden an Stelle der reinen Kupfer(I)-halogenide deren besser lösliche Solvate eingesetzt. Bei unseren Versuchen^[20] zur Synthese von Lithiumphenylcupraten zeigte sich, daß neben der Reaktionstemperatur auch die Lösungsmittelzusammensetzung ein wesentlicher Reaktionsparameter ist. Aus $\text{CuI} \cdot \text{PnBu}_3$ in Ether-Hexan-Gemischen als Reaktionsmedium konnten wir die Titelverbindung **4** gemäß (b) herstellen und kristallin isolieren.



In geringerer Ausbeute (25%) entsteht **4** auch aus $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ (0.05 M in reinem Et_2O) unter sonst ähnlichen Reaktionsbedingungen. Ausführung der Reaktion (b) mit von 2/4 abweichenden Molverhältnissen $\text{CuI} \cdot \text{PnBu}_3/\text{LiPh}$ ergab andere Produkte.

Die Strukturanalyse von **4** ergab folgendes^[21a]: Die Zelle enthält vier Dimere, von denen zwei die asymmetrische Einheit bilden (Molekül 1 und 2). Nur eines davon (Molekül 1) ist in Abbildung 1 dargestellt. Molekül 1 und 2 sind annähernd spiegelbildlich zueinander, ihre Atomabstände und Winkel unterscheiden sich jedoch signifikant. Die Unterschiede lassen sich am besten durch Packungseffekte erklären.

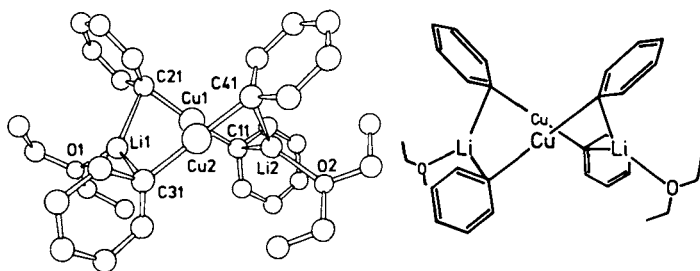


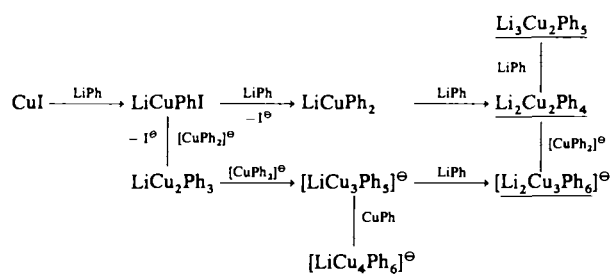
Abb. 1. SCHAKAL-Plot und Strichzeichnung von **4** (Molekül 1). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] (die Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf Molekül 2): Cu1–Cu2 286.5(2) [307.5(3)], Cu1–C11 192.2(7) [192.8(7)], Cu1–C21 190.6(5) [191.5(7)], Cu2–C31 192.8(7) [192.3(7)], Cu2–C41 191.4(6) [191.2(6)], Li1–C21 221.6(11) [227.8(11)], Li1–C31 226.4(10) [224.9(11)], Li2–C11 225.4(10) [228.2(13)], Li2–C41 221.3(12) [221.1(12)], Li1–O1 192.6(9) [192.6(10)], Li2–O2 191.5(10) [188.9(11)], C11–Cu1–C21 167.7(3) [165.2(3)], C31–Cu2–C41 168.0(2) [163.3(3)], C21–Li1–C31 123.6(4) [118.0(5)], C11–Li2–C41 121.9(5) [126.4(5)].

Jedes Dimer besteht aus zwei fast linearen CuPh_2 -Einheiten (C–Cu–C 163.3 bis 168.0°), die durch solvatisierte Li-Ionen zu einem verzerrten Achtring verbunden sind. Nach unserem Wissen ist **4** das erste röntgenographisch gesicherte Beispiel für einfache Lithiumcuprat-Dimere, wie sie in Ether-Lösungen vorgeschlagen wurden. Im Ring sind die

beiden Diphenylcuprat-Einheiten stark zueinander geneigt, dennoch sollten nur sehr schwache Cu–Cu-Wechselwirkungen vorliegen (Cu–Cu 286.5 und 307.5 pm, vgl. **2a** (241.7 pm) **2b** (264.6(2)–277.1(3) pm) **3** (266.60(8) pm) und^[23]). Auch der aus den Cu- und Li-Atomen gebildete Vierring ist nicht planar, sondern an den Cu-Atomen deutlich gefaltet (154.3° in Molekül 1, 140.6° in Molekül 2). Die Cu–C_{ipso}-Abstände (Mittelwert 191.8 pm) sind den auch in anderen Phenylcupraten gefundenen ähnlich, desgleichen sind die Li–C_{ipso}-Abstände (Mittelwert 225.2 pm) vergleichbar mit denen von $[\text{PhLi}(\text{tmeda})]_2$ (Mittelwert 224.3 pm)^[24] und anderen Organolithium-Verbindungen. In jeder CuPh_2 -Einheit sind als Folge der Li–C-Wechselwirkungen die Ebenen der beiden Phenyl-Gruppen um etwa 88° gegeneinander verdreht. Die zusätzliche Solvatisierung durch Ether-Moleküle ergibt eine für Li seltene trigonal-planare Koordination mit unwesentlich von 120° abweichenden Bindungswinkeln.

Ein Vergleich mit den oben genannten homo- und heteronuclearen (Lithium-)Phenylcuprat-Clustern zeigt enge Strukturverwandtschaften. So kann man das Gerüst von **4** aus dem von $[\text{Li}_2\text{Cu}_3\text{Ph}_6]^\ominus$ durch Entfernen von $[\text{CuPh}_2]^\ominus$ herleiten; die entstandenen Koordinationslücken werden durch zwei Ether-Moleküle besetzt. Da $[\text{Li}_2\text{Cu}_3\text{Ph}_6]^\ominus$ (und ähnlich auch $[\text{LiCu}_4\text{Ph}_6]^\ominus$) aus drei CuPh_2 -Einheiten besteht, die durch Li- (und Cu-)Ionen zusammengehalten werden, enthalten letztlich alle bisher bekannten Phenylcuprate die CuPh_2 -Einheit als Baustein.

Bei der Synthese von Lithiumphenylcupraten lassen sich Gleichgewichte vermuten, aus denen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Konzentrationen, Lösungsmittel, Temperatur) verschiedene Produkte isoliert werden. Nahezu alle bisher charakterisierten Lithiumphenylcuprate sind demnach aus den Grundeinheiten CuPh , CuPh_2 und LiPh aufgebaut. Hieraus läßt sich ein Modell für die Bildung der verschiedenen Produkte entwickeln (Schema 1).



Schema 1. Modell für die Bildung von Lithiumphenylcupraten; durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Produkte sind durch Unterstrichung gekennzeichnet.

Arbeitsvorschrift

4: Eine gekühlte (CO_2 , -78°C) Lösung von Phenyllithium (1.4 g, 16.8 mmol) [25] in 30 mL Diethylether wird unter Rühren und steter Kühlung innerhalb von 90 min tropfenweise mit einer Lösung von $\text{CuI} \cdot \text{PnBu}_3$ ^[26] (3.3 g, 8.4 mmol) in 90 mL *n*-Hexan versetzt. Dabei darf die Temperatur der Reaktionsmischung -60°C keinesfalls übersteigen. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 3 h bei -75°C und filtriert den entstandenen feinkristallinen, blaßgelben Niederschlag ab (maximale Temperatur -30°C), wäscht mit mehreren Portionen von insgesamt 90 mL *n*-Hexan (-30°C) und trocknet bei -30°C . Ausbeute 0.94 g (38%); goldgelbe, extrem luftempfindliche Rhomben, in trockenem Zustand stabil bei Raumtemperatur, jedoch nicht in Lösung (Zersetzung unter Abscheidung von Cu). Gut löslich in Hexan und Benzol. Korrekte Analysenwerte für Cu, Li, C, H, O. Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle wurden aus dem gelben Filtrat nach längerem Aufbewahren bei -30°C erhalten.

Eingegangen am 30. Oktober 1989 [Z 3613]

- [1] E. J. Corey, G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3911; G. H. Posner: *An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*, Wiley, New York 1980.
- [2] a) H. O. House, W. L. Respass, G. M. Whiteside, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 3128; b) H. O. House, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 59.
- [3] G. van Koten, J. G. Noltes in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, New York 1982, S. 709–63, zit. Lit.
- [4] a) E. C. Ashby, J. J. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5312; b) J. San Filippo, Jr., *Inorg. Chem.* 17 (1978) 275; c) E. C. Ashby, J. J. Lin, J. J. Watkins, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1099; d) G. Hallnemo, T. Ollson, C. Ullenius, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 133; e) G. Hallnemo, C. Ullenius, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 395; f) H. Bertz, R. A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8276.
- [5] B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3197.
- [6] R. G. Pearson, C. D. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4098.
- [7] J. A. J. Jarvis, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 999.
- [8] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3142.
- [9] a) E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* 2 (1964) 197; b) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [10] P. Leoni, M. Pasquali, C. A. Ghilardi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 240.
- [11] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) C23.
- [12] H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, J. Sandell, X. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4337.
- [13] G. Costa, A. Camus, L. Gatti, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.* 5 (1966) 568.
- [14] S. H. Bertz, G. Dabbagh, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3668.
- [15] a) P. G. Edwards, R. W. Gellert, M. W. Marks, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2072; b) S. I. Khan, P. G. Edwards, H. S. H. Yuan, R. Bau, *ibid.* 107 (1985) 1682.
- [16] a) H. Hope, D. Oram, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1149; b) M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 111 (1989) 4135.
- [17] a) G. van Koten, J. G. Noltes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 940; b) G. van Koten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 367.
- [18] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, F. Muller, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 697.
- [19] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* 140 (1977) C23.
- [20] N. P. Lorenzen, *Dissertation*, Universität Hamburg 1989.
- [21] a) *Kristallstrukturanalyse von 4*: $2 \times C_{32}H_{40}O_2Li_2Cu_2$, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 1352.8(9)$, $b = 3063.6(17)$, $c = 1662.4(17)$ pm, $\beta = 112.10(8)^\circ$, $V = 6384(9) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{verm}} = 1.244$ g cm⁻³, vermessener Kristall $0.5 \times 0.4 \times 0.6$ mm³, 293 K, $Cu_{K\alpha}$, Enraf-Nonius-CAD4, Meßbereich $2.25^\circ < \theta < 66.6^\circ$, 6370 signifikante Reflexe ($|F| > 4\sigma(|F|)$), Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS [21 b]), 674 verfeinerte Parameter, $R = 0.063$, $R_w = 0.069$ ($[\sigma^2(F) + 0.0003F^2]^{-1}$), alle Nicht-H-Atome mit anisotropen, H in berechneten Lagen mit isotropen Temperaturfaktoren, desgleichen die C-Atome eines der vier Et₂O-Moleküle (Fehlordnung) [22]; b) G. M. Sheldrick, *SHELXS 86. Programs for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen 1986.
- [22] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54288, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [23] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187.
- [24] D. Thönnies, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3157.
- [25] M. Schlosser, V. Ladenberger, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 193.
- [26] G. B. Kauffman, L. A. Teter, *Inorg. Synth.* 7 (1963) 9.

Herstellung feinverteilter Metall- und Legierungspulver

Von Helmut Bönemann*, Werner Brijoux und Thomas Joußen

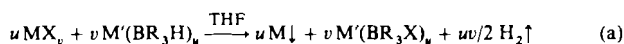
Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Feinverteilte Übergangsmetallpulver und -legierungen sind in der Pulvertechnologie^[1] und als Katalysatoren^[2] von

[*] Prof. Dr. H. Bönemann, Dr.-Ing. W. Brijoux, Dipl.-Chem. T. Joußen
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 101353, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

großem technischem Interesse. Neuere Methoden zur Herstellung feinsten Metallpartikel sind die Metallverdampfung^[3], elektrolytische Verfahren^[4] sowie die Reduktion von Metallsalzen mit Naphthalin-aktivierten Alkalimetallen^[5] oder mit Anthracen-aktiviertem Magnesium^[6]. Hier berichten wir über ein Verfahren, feinverteilte Metall- und Legierungspulver herzustellen, bei dem Metallsalze in organischer Phase umgesetzt werden, die mit bororganischen Komplexbildnern BR₃ oder BR_n(OR')_{3-n} (R, R' = Alkyl, Aryl; $n = 0, 1, 2$) in Form von Hydroorganoboraten^[7] der allgemeinen Formel M'H_v·(BR₃)_v oder M'H_v·[BR_n(OR')_{3-n}]_v (M' = Alkali-, Erdalkalimetall, $v = 1, 2$) in Lösung gehalten werden.

Aus Metallsalzen von Elementen der Gruppen 6–12 und 14 des Periodensystems lassen sich mit Hydroorganoboraten in THF oder Kohlenwasserstoffen zwischen –20 °C und 67 °C Pulvermetalle in reiner Form darstellen. Da Hydroxide, Alkoholate, Cyanide, Cyanate und Thiocyanate mit den bororganischen Komplexbildnern in organischer Phase gut lösliche at-Komplexe bilden, isoliert man die Pulvermetalle gemäß Gleichung (a) ($u = 1, 2$) durch einfache Filtration (Tabelle 1). Der bororganische Komplexbildner läßt sich durch Ansäuern regenerieren. So setzt HCl/THF aus Na(BEt₃)OH



M = Pulvermetall

M' = Alkali- oder Erdalkalimetall

R = C₁- bis C₆-Alkyl

X = OH, OR, CN, OCN, SCN

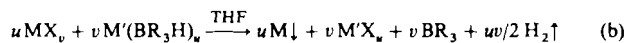
Triethylboran in 98% Ausbeute wieder frei. (Erd)alkalimetallhalogenide M'X_u bilden in der Regel keine stabilen at-

Tabelle 1. Herstellung von mikrokristallinen bis amorphen Pulvermetallen aus MX_v in THF unter Bildung löslicher Borate (BR₃X)⁺ [Gl. (a)].

Nr.	Edukte	Reduktionsmittel	Reaktionsbed.		Produkte	
			t [h]	T [°C]	Metallgehalt [%]	Borgeh. [%]
1	Fe(OEt) ₂	NaBEt ₃ H	16	67	96.8	0.16
2	Co(OH) ₂	NaBEt ₃ H	2	23	94.5	0.40
3	Co(CN) ₂	NaBEt ₃ H	16	67	96.5	0.20
4	Ni(OH) ₂	NaBEt ₃ H	2	23	94.7	0.13
5	Ni(OEt) ₂	NaBEt ₃ H	16	67	91.4	0.58
6	CuCN	LiBEt ₃ H	2	23	97.3	0.0
7	CuSCN	NaBEt ₃ H	16	67	95.0	0.23
8	Pd(CN) ₂	NaBEt ₃ H	16	67	95.5	1.38
9	AgCN	Ca(BEt ₃ H) ₂ [a]	2	23	89.6	0.20
10	Cd(OH) ₂	NaBEt ₃ H	2	23	97.9	0.22
11	Pt(CN) ₂	NaBEt ₃ H	16	67	87.5	0.93
12	AuCN	NaBEt ₃ H	2	23	97.5	0.0

[a] Lösungsmittel: Diglyme.

Komplexe, bleiben jedoch in vielen Fällen neben BR₃ im organischen Solvens gelöst [Gl. (b)]. Dies gilt insbesondere für LiCl, LiBr, LiI sowie NaI in THF. Zur Vereinfachung der Aufarbeitung wählt man das Kation im Hydrid so, daß das jeweilige Halogenid im organischen Solvens löslich ist. Fällt das M'-Halogenid aus (z. B. NaCl), muß es durch Auswaschen mit Wasser vom Pulvermetall abgetrennt werden.



X = Halogen

Die Metallhalogenide lassen sich auch mit einer „katalytischen Menge“ an BR₃ reduzieren, da sich der gemäß Gleichung