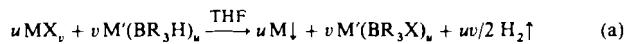


- [1] E. J. Corey, G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3911; G. H. Posner: *An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*, Wiley, New York 1980.
- [2] a) H. O. House, W. L. Respess, G. M. Whiteside, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 3128; b) H. O. House, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 59.
- [3] 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. Olson, C. Ullénus, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 133; e) G. Hallnemo, C. Ullénus, *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. Wiedemann, *Chem. Ber.*, in 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 × C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>, monokline Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c, Z = 2, a = 1352.8(9), b = 3063.6(17), c = 1662.4(17) pm, β = 112.10(8)°, V = 6384(9) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, ρ<sub>ber</sub> = 1.244 g cm<sup>-3</sup>, vermessener Kristall 0.5 × 0.4 × 0.6 mm<sup>3</sup>, 293 K, Cu<sub>Kα</sub>, Enraf-Nonius-CAD4, Meßbereich 2.25° < θ < 66.6°, 6370 signifikante Reflexe ([F] > 4σ(|F|)), Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS [21 b]), 674 verfeinerte Parameter, R = 0.063, R<sub>w</sub> = 0.069 ([(σ<sup>2</sup>(F) + 0.0003F<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>]), alle Nicht-H-Atome mit anisotropen, H in berechneten Lagen mit isotropen Temperaturfaktoren, desgleichen die C-Atome eines der vier Et<sub>2</sub>O-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. Thönnens, 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.

großem technischem Interesse. Neuere Methoden zur Herstellung feinster Metallpartikel sind die Metallverdampfung<sup>[31]</sup>, elektrolytische Verfahren<sup>[41]</sup> sowie die Reduktion von Metallsalzen mit Naphthalin-aktivierten Alkalimetallen<sup>[51]</sup> oder mit Anthracen-aktiviertem Magnesium<sup>[6]</sup>. Hier berichten wir über ein Verfahren, feinverteilte Metall- und Legierungspulver herzustellen, bei dem Metallsalze in organischer Phase umgesetzt werden, die mit bororganischen Komplexbildnern BR<sub>3</sub> oder BR<sub>n</sub>(OR')<sub>3-n</sub> (R, R' = Alkyl, Aryl; n = 0, 1, 2) in Form von Hydroorganoboraten<sup>[71]</sup> der allgemeinen Formel M'H<sub>v</sub> · (BR<sub>3</sub>)<sub>v</sub> oder M'H<sub>v</sub> · [BR<sub>n</sub>(OR')<sub>3-n</sub>]<sub>v</sub> (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(BEt<sub>3</sub>)OH



M = Pulvermetall

M' = Alkali- oder Erdalkalimetall

R = C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl

X = OH, OR, CN, OCN, SCN

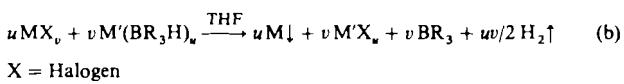
Triethylboran in 98 % Ausbeute wieder frei. (Erd)alkalimetallhalogenide M'X<sub>u</sub> bilden in der Regel keine stabilen at-

Tabelle 1. Herstellung von mikrokristallinen bis amorphen Pulvermetallen aus MX<sub>v</sub> in THF unter Bildung löslicher Borate (BR<sub>3</sub>X)<sup>⊖</sup> [Gl. (a)].

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

[a] Lösungsmittel: Diglyme.

Komplexe, bleiben jedoch in vielen Fällen neben BR<sub>3</sub> 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.



Die Metallhalogenide lassen sich auch mit einer „katalytischen Menge“ an BR<sub>3</sub> reduzieren, da sich der gemäß Gle-

## Herstellung feinverteilter Metall- und Legierungspulver

Von Helmut Bönnemann\*, Werner Brijoux und Thomas Joußen

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

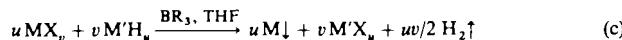
Feinverteilte Übergangsmetallpulver und -legierungen sind in der Pulvertechnologie<sup>[1]</sup> und als Katalysatoren<sup>[2]</sup> von

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

Tabelle 2. Herstellung von mikrokristallinen bis amorphen Pulvermetallen aus Metallhalogeniden in THF [Gl. (b)]; Py = Pyridin, COD = 1,5-Cyclooctadien.

Nr.	Edukte	Reduktionsmittel	Reaktionsbed.		Produkte	
			t [h]	T [°C]	Metallgeh. [%]	Bor geh. [%]
1	CrCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> H	2	23	93.3	0.3
2	MnCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	1	23	94.0	0.42
3	FeCl <sub>3</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	2	23	97.1	0.36
4	CoF <sub>2</sub>	NaBEt <sub>3</sub> H	16	67	96.9	0.0
5	CoCl <sub>2</sub>	LiH + 10% BEt <sub>3</sub>	16	67	95.8	0.0
6	CoBr <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	2	23	86.6	0.0
7	NiCl <sub>2</sub>	NaBEt <sub>3</sub> H	16	67	96.9	0.0
8	CuBr <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	2	23	94.9	0.0
9	CuCl <sub>2</sub>	Na(Et <sub>2</sub> BOMe)H	2	23	94.7	0.1
10	ZnCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	12	67	97.8	0.0
11	RuCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> H	16	67	95.2	0.52
12	RhCl <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	NaBEt <sub>3</sub> H	2	23	98.1	0.10
13	RhCl <sub>3</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	2	23	96.1	0.66
14	PdCl <sub>2</sub>	NaBEt <sub>3</sub> H	16	67	98.0	0.29
15	AgF	NaB(OMe) <sub>3</sub> H	2	23	94.1	0.05
16	AgI	NaBEt <sub>3</sub> H	2	23	95.3	0.02
17	CdCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	2	23	99.4	0.0
18	ReCl <sub>3</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	2	23	95.4	0.0
19	OsCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> H	2	23	95.8	0.0
20	IrCl <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	NaBEt <sub>3</sub> H	2	23	77.1	0.16
21	IrCl <sub>3</sub>	KBP <sub>3</sub> H	16	67	94.7	0.08
22	PtCl <sub>2</sub>	NaBEt <sub>3</sub> H	2	23	98.2	0.21
23	PtCl <sub>2</sub>	LiH + 10% BEt <sub>3</sub>	5	67	98.8	0.0
24	PtCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	12	67	99.0	0.0
25	PtCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	4	0	99.0	0.0
26	SnCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	2	23	96.7	0.0
27	SnBr <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	2	23	87.1	0.0
28	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	NaBEt <sub>3</sub> H	2	23	97.1	0.32
29	Pt(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	2	23	97.1	0.02
30	Pt(Py) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	2	23	97.5	0.01
31	CODPtCl <sub>2</sub>	NaBEt <sub>3</sub> H	2	60	97.9	0.58

chung (b) freigesetzte bororganische Komplexbildner in situ erneut mit M'H<sub>v</sub> umsetzt [Gl. (c), Tabelle 2, Nr. 5 und 23].



X = Halogen

Gemäß der Linienbreite im Röntgendiffraktogramm<sup>[8]</sup> sind die nach dieser Methode gewonnenen Metallpulver mikrokristallin bis amorph. Erste grobe Abschätzungen der Kristallitgröße anhand der Halbwertsbreiten der Hauptreflexe (Co<sub>Kα</sub>-Strahlung, Fe-Filter)<sup>[8]</sup> ergaben bei den Buntmetallen Fe, Co, Ni ca. 5 nm. Anhand von REM-Aufnahmen<sup>[8]</sup> wurden Partikelgrößen zwischen 10 und 100 nm ermittelt.

Einfache Coreduktion von Salzen verschiedener Metalle analog den Gleichungen (a) und (b) liefert Zwei- und Mehrmetalllegierungen. Diese Methode entspricht einer "kalten Pulvertechnologie". Die laut Röntgendiffraktionsmessungen nahezu amorphen Legierungspulver lassen sich auch auf Trägermaterialien erzeugen, was für Anwendungen in der Katalyse von besonderem Interesse ist. Coreduktion von FeCl<sub>3</sub> und CoCl<sub>2</sub> nach Gleichung (b) in THF liefert borfreies Fe/Co-Pulver von ca. 100 nm Partikelgröße (Tabelle 3, Nr. 3). Im Diffraktogramm<sup>[8]</sup> ist nur der diffuse Hauptreflex bei einem Streuwinkel 2θ von 52.5° und einem Netzebenenabstand D von 2.02 Å zu erkennen (Abb. 1 a, unten). Die Linienbreite lässt erkennen, daß im Fe/Co-Legierungspulver schwach kristalline bis amorphe Phasen vorliegen. Nach Tempern der Probe (2 h, 400 °C) wird das Signal schärfer (Abb. 1 a, oben). Da die Partikelgröße laut REM-Untersuchung<sup>[8]</sup> vor und nach dem Tempern unverändert war, deutet die Zunahme der Schärfe auf Kristallitwachstum hin.

Ein Vergleich des Diffraktogramms der Legierung mit dem eines Gemenges von amorphem Fe- und Co-Pulver (Abb. 1 b, unten) belegt, daß sich die Fe/Co-Legierung bereits bei der Coreduktion (unter thermodynamischer Kontrolle<sup>[19]</sup>) und nicht durch nachträgliches Tempern bildet: Nach dem Tempern zeigt das Diffraktogramm des Fe/Co-Gemenges (Abb. 1 b oben) im Gegensatz zu dem der Legierung eine Überlagerung zweier Sets von Linien für Fe und Co.

Durch die Aufnahme eines Mößbauer-Spektrums (Quelle: <sup>57</sup>Co/Pt, 27 °C) der ungetemperten Probe konnte die Legierungsbildung bei der Coreduktion endgültig bestätigt werden<sup>[10]</sup>. Das Spektrum zeigt die für metallisches Fe charakteristischen sechs Resonanzlinien. Ihre Gesamtaufspaltung

Tabelle 3. Herstellung von mikrokristallinen bis amorphen Legierungen durch Coreduktion von Metallsalzen in THF.

Nr.	Edukte	Reduktionsmittel	Reaktionsbed.		Produkte		DIF [a]	Anmerkungen
			t [h]	T [°C]	Metallgeh. [%]	Bor geh. [%]		
1	CO(OH) <sub>2</sub> Ni(OH) <sub>2</sub>	NaBEt <sub>3</sub> H	7	67	Co: 48.3 Ni: 45.9	0.25	51.7	2.05 einphasig mikrokristallin
2	FeCl <sub>3</sub> CoCl <sub>2</sub>	LiH + 10% BEt <sub>3</sub>	6	67	Fe: 47.0 Co: 47.1	0.0	52.7	2.02 einphasig mikrokristallin
3	FeCl <sub>3</sub> CoCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	5	23	Fe: 54.8 Co: 24.5	0.0	52.5	2.02 einphasig mikrokristallin
4	CoCl <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	7	67	Co: 21.6 Pt: 76.3	0.0	55.4	1.93 einphasig
5	RhCl <sub>3</sub> PtCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	5	67	Rh: 26.5 Pt: 65.5	0.04	40.2	2.24 einphasig
6	RhCl <sub>3</sub> IrCl <sub>3</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	5	67	Rh: 33.5 Ir: 62.5	0.15	42.3	2.14 einphasig + Spuren IrCl <sub>3</sub>
7	PdCl <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	5	67	Pd: 33.6 Pt: 63.4	0.04	40.1	2.25 einphasig
8	PtCl <sub>2</sub> IrCl <sub>3</sub>	NaBEt <sub>3</sub> H	12	67	Pt: 50.2 Ir: 48.7	0.15	40.0	2.25 einphasig mikrokristallin
9	CuCl <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	4	67	Cu: 49.6 Sn: 47.6	0.0	30.2	2.96 Cu <sub>3</sub> Sn <sub>5</sub> + Cu + Sn einphasig
10	FeCl <sub>3</sub> CoCl <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub>	LiBEt <sub>3</sub> H	1.5	23	Fe: 30.1 Co: 31.4 Ni: 30.9	0.0	53.5	1.80 mikrokristallin

[a] Röntgendiffraktogramm, gemessen mit Co<sub>Kα</sub>-Strahlung mit Fe-Filter. [b] Hauptreflex(e). [c] Netzebenenabstand.

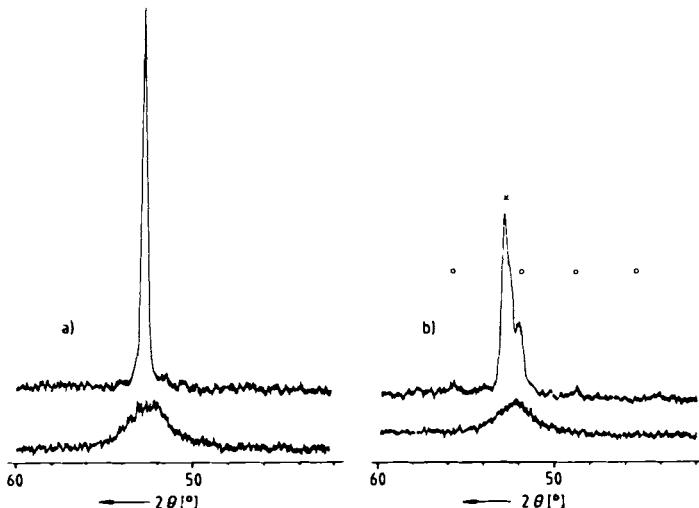
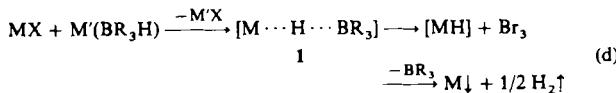


Abb. 1. a) Hauptreflex des Röntgendiffraktogramms der Fe-Co-Legierung (Tabelle 3, Nr. 3); unten: unbehandelte Originalprobe, oben: nach 2 h bei 400 °C ( $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung mit Fe-Filter). b) Hauptreflex des Röntgendiffraktogramms eines Fe-Co-Gemenges; unten: unbehandelte Originalprobe, oben: nach 2 h bei 400 °C.  $\times = \text{Fe}, \circ = \text{Co}$  ( $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung mit Fe-Filter).

(Abstand zwischen den beiden äußersten Linien) beträgt 36 T – ein Wert, der auch bei einer erschmolzenen Vergleichsliegierung gefunden wurde, jedoch um 3 T größer ist als der für reines Fe.

Coreduktion von Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln mit Hydroorganoboraten ermöglicht somit die Darstellung einphasiger, nahezu amorpher Zwei- und Mehrstofflegierungen (Tabelle 3).

Das Redoxpotential von Natriumhydrotriethylborat in THF (Leitsalz:  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ) wurde elektrochemisch zu  $-0.77 \text{ V}$  bestimmt, entsprechend  $-0.62 \text{ V}$  in  $\text{H}_2\text{O}^{[11]}$ . Je nach Metall-Ion läuft die Umsetzung zwischen Metallsalz und Hydrid demnach als Reduktion oder als Metathese ab. Die oben geschilderten Befunde lassen sich nach dem HSAB-Prinzip<sup>[12]</sup> rationalisieren: Die Metall-Ionen  $M^{\oplus}$  treten als weiche Säuren mit der mittelharten Säure  $\text{BR}_3^{[13]}$  um das weich basische Hydrid-Ion unter Bildung von 1 in Konkurrenz. Ist  $M^{\oplus}$  eine weichere Säure als  $\text{BR}_3$ , geht das Hydrid auf  $M^{\oplus}$  über, das resultierende MH zerfällt spontan zu elementarem Metall und Wasserstoff [Gl. (d)].



## *Arbeitsvorschrift*

Herstellung einer Fe-Co-Legierung aus  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  in THF: Eine Lösung von 9.1 g (56 mmol)  $\text{FeCl}_3$  und 3.1 g (24 mmol)  $\text{CoCl}_2$  in 2.5 mL THF wird innerhalb von 5 h bei  $23^\circ\text{C}$  zu 150 mL einer 1.7 M Lösung von  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  in THF unter Rühren getropft. Nach Röhren über Nacht wird die Fe-Co-Legierung von der klaren Reaktionslösung abgetrennt und zweimal mit je 200 mL THF gewaschen. Anschließend wird mit 300 mL Ethanol, dann mit einer Mischung aus 200 mL Ethanol und 200 mL THF bis zum Ende des Ausgasens gerührt. Man wäscht erneut zweimal mit je 200 mL THF und erhält nach Trocknen im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) 5.0 g Metalllegierungspulver (Tabelle 3, Nr. 3); Partikelgröße laut REM-Aufnahme 10–100 nm.

Eingegangen am 25. Oktober 1989 [Z 3607]

- [3] S. C. Davis, K. J. Klabunde, *Chem. Rev.* 82 (1982) 153–208.
  - [4] N. Ibl, *Chem.-Ing.-Tech.* 36 (1964) 601–609.
  - [5] R. D. Rieke, *Organometallics* 2 (1983) 377.
  - [6] H. Bönnemann, B. Bodganović, D.O.S. 3541 633 vom 27. Mai 1989, Stu-  
diengesellschaft Kohle mbH.
  - [7] R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. Bd. XII/3b,  
S. 798.
  - [8] Für die Aufnahme und Interpretation der Röntgendiffraktogramme und  
die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) danken wir Dr. G.  
Block und E. Schauf, Gesellschaft für Systemtechnik mbH, Münchener  
Straße 100, D-4300 Essen 1.
  - [9] E. A. Moelwyn-Hughes: *Physikalische Chemie*, Thieme, Stuttgart 1970,  
S. 325.
  - [10] Für die Aufnahme und Interpretation der Mößbauer-Spektren danken wir  
Prof. Dr. W. Keune und Dipl.-Ing. U. von Hörsien, Laboratorium für  
Angewandte Physik, Universität-Gesamthochschule Duisburg.
  - [11] Dieses Ergebnis verdanken wir Prof. Dr. U. Kölle, Institut für Anorga-  
nische und Elektrochemie, Technische Hochschule Aachen.
  - [12] HSAB (Hard and Soft Acids and Bases): R. G. Pearson, *Surv. Prog. Chem.*  
5 (1969) 1–52.
  - [13] L. Kolditz (Hrsg.): *Anorganikum, Teil 1*, VEB Deutscher Verlag der Wis-  
senschaften, Berlin 1981, S. 474.

## Ein neuer Typ doppelter Calix[4]arene durch Verknüpfung der phenolischen Hydroxygruppen

Von *M. Anthony McKervey\**, *Michael Owens*,  
*Hans-Rolf Schulzen*, *Walter Vogt* und *Volker Böhmer\**

Calixarene sind makrocyclische Moleküle, in denen Phenolbausteine (in der Regel vier, sechs oder acht) über Methylenbrücken miteinander verbunden sind<sup>[1]</sup>. Diese leicht zugänglichen Verbindungen<sup>[2]</sup> können in vielfältiger Weise chemisch modifiziert werden<sup>[3]</sup>. Ester-, Amid- und Ketondervative von Calix[4]arenen sind äußerst wirksame und sehr selektive Liganden für Alkalimetall-Ionen. Die mögliche Bedeutung solcher Komplexbildner reicht von rein analytischen (ionenselektive Elektroden, ionenselektive Feldeffekttransistoren) über medizinische Anwendungen (Komplexe mit langer Lebensdauer) bis zur Entsorgung von industriellen Abwässern und nuclearem Abfall.

Vor kurzem haben wir die ersten doppelten Calixarene beschrieben<sup>[4]</sup>, in denen zwei Calix[4]areneinheiten über ihre *p*-Positionen durch eine, zwei oder vier aliphatische Ketten verknüpft sind. Eine andere Möglichkeit, aus Calixarenen größere molekulare Systeme mit möglicherweise neuen Rezeptoreigenschaften aufzubauen, besteht darin, zwei oder mehr Calixareneinheiten über die phenolischen Hydroxygruppen zu verbinden. Der Tetraester **1** kann mit Trifluoresigsäure in Chloroform sehr selektiv zu der Triestermonsäure **2** hydrolysiert werden<sup>[5]</sup>, so daß eine anschließende Verknüpfung zweier Moleküle **2** über Amid- oder Esterbindungen möglich ist. Wir beschreiben hier die ersten Beispiele dieses neuen Typs von doppelten Calix[4]arenen<sup>[6]</sup>.

Die Säure 2 reagiert mit Thionylchlorid zum Säurechlorid 3, welches ohne weitere Reinigung mit Ethyldiamin in Benzol in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt wird. Man erhält so in 41 % Ausbeute das doppelte Calix[4]aren 4, wie das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt<sup>[7]</sup>. Die Signale für NH- ( $\delta = 8.687$ ) und N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N ( $\delta = 3.638$ ) stehen im richtigen Intensitätsverhältnis zu denen der übrigen Protonen. Für die

[\*] Prof. Dr. M. A. McKervey, M. Owens  
Department of Chemistry, University College Cork (Ireland)  
Prof. Dr. H.-R. Schulten  
Fachhochschule Fresenius  
Dambachtal 20, D-6200 Wiesbaden  
Prof. Dr. W. Vogt, Dr. V. Böhmer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J.-Becher-Weg 34, D-6500 Mainz