

- [9] I. Komarov, A. Börner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1237–1240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1197–1200, zit. Lit.
- [10] T. Morimoto, N. Ando, K. Achiwa, *Synlett* **1996**, 1211–1212. Bei der Reaktion trat keine Racemisierung auf.
- [11] Dies wurde durch Titration von $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ mit **9b** ermittelt: ^{31}P -NMR (300 MHz, CH_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -16.5$ (d, $^1J(\text{P},\text{Rh}) = 140.3$ Hz); bei mehr als 2 Äquiv. **9b** erscheint der Peak des unkoordinierten **9b** ($\delta = -70.1$).
- [12] Als Reaktionszeit wurden auch hier 24 h gewählt, die Hydrierungen waren jedoch wesentlich früher beendet.
- [13] CCDC-173871 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] L. McKinstry, T. Livinghouse, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 7655–7666.
- [15] Für die Methylester von **3a** und **3b** 91.4 bzw. 85 % ee, für **5b** 90 % ee.^[1a,b]

Nasschemische Synthese von β -Nickelaluminid NiAl**

Helmut Bönemann,* Werner Brijoux, Hans-Werner Hofstadt, Teyeb Ould-Ely, Wolfgang Schmidt, Bernd Waßmuth und Claudia Weidenthaler

β -Nickelaluminid NiAl ist wegen seiner außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften ein wichtiger Werkstoff,^[1] der einerseits eine geringere Dichte hat als Nickel,^[2] andererseits mit 1638 °C^[3] einen wesentlich höheren Schmelzpunkt aufweist als Nickel (1453 °C) und Aluminium (660 °C). Da bereits bei geringer Oberflächenoxidation eine dichte Aluminiumoxidschicht gebildet wird, ist NiAl hochtemperaturfest und widerstandsfähig gegen Luftsauerstoff.^[4] Wegen seiner hohen Resistenz gegen Umwelteinflüsse kann NiAl als Ni-Ersatz bei Beschichtungen eingesetzt werden, z. B. bei Gasturbinenschaufeln oder im Automobilbau.^[5]

Die mechanischen Eigenschaften von NiAl hängen stark von den Herstellungsbedingungen und den Korngrößen ab.^[6]

[*] Prof. Dr. H. Bönemann, Dr. W. Brijoux, H.-W. Hofstadt, Dr. T. Ould-Ely, Dr. W. Schmidt, B. Waßmuth, Dr. C. Weidenthaler
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Heterogene Katalyse
Postfach 101353, 45466 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2983
E-mail: boennemann@mpi-muelheim.mpg.de

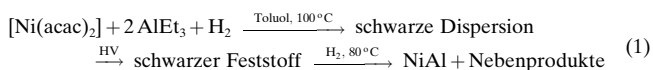
[**] Für die REM-Aufnahmen sowie für die TEM-Untersuchungen und Auswertung dieser Messungen danken wir Dr. B. Tesche, B. Spliethoff und H.-J. Bongard, MPI für Kohlenforschung, Abteilung für Elektronenmikroskopie, für die GC-Analysen S. Ruthe, MPI für Kohlenforschung, Abteilung für Gaschromatographie, und für die Gas-MS-Untersuchungen Prof. E. Dinjus, Institut für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe.

Herkömmliches grobkörniges Material ($\varnothing > 1 \mu\text{m}$), das durch Vermahlen^[7] bei 800–900 °C hergestellt wird („mechanisches Legieren“), ist bei Raumtemperatur spröde. Durch Verfeinerung der Korndurchmesser in den Nanometerbereich werden Duktilität, Bruchfestigkeit und Härte erhöht.^[8] So weist nanokristallines NiAl, das durch Gasphasen-Kondensation^[9] hergestellt wurde, eine wesentlich höhere Mikrohärtigkeit auf als vermahlene Material. Das mechanische Legieren bringt zwei wesentliche Nachteile mit sich: 1) Die Partikel agglomerieren bei der relativ hohen Mahltemperatur leicht zu größeren Einheiten, und 2) größere Mengen Ni und Al bleiben unlegiert nebeneinander erhalten.

Buhro et al.^[10] beschrieben eine Methode zur nasschemischen Synthese von NiAl durch Umsetzung von suspendiertem NiCl_2 mit LiAlH_4 in Mesitylen unter Rückfluss und unter Schutzgas. NiAl bildet sich dabei nicht direkt während der Reaktion, sondern erst beim anschließenden Erhitzen des Feststoffs auf ca. 550 °C. Die Nebenprodukte LiCl und AlCl_3 müssen durch Sublimation bei 700–750 °C aus dem Feststoff entfernt werden, wodurch relativ grobkörniges Material erhalten wird. Withers et al.^[11] setzten NiCl_2 bei 750 °C mit Al-Pulver um und erhielten, nach Reinigung des Rohprodukts von AlCl_3 durch Sublimation, Ni_3Al -Pulver mit einer Korngröße im Mikrometerbereich ($\varnothing = 1.4\text{--}1.8 \mu\text{m}$). Abe und Tsuge^[12] erhielten ein Gemisch aus NiAl- und Ni_3Al -Pulver durch Umsetzung von NiCl_2 und AlCl_3 mit Ammoniumcarboxylaten und anschließendes Erhitzen der gebildeten Ni- und Al-Carboxylate unter Argon auf bis zu 1400 °C.

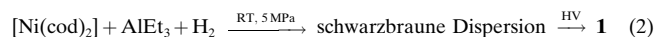
Bereits Ziegler und Mitarbeiter beschrieben 1955 die Bildung von kolloidalem Nickel bei der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ ($\text{acac} = \text{Acetylacetonat}$) mit AlR_3 ($\text{R} = \text{Alkyl}$) in Lösung.^[13] Diesen Befund griffen später Wilke et al. zur Aufklärung des „Nickel-Effekts“ bei der Aufbaureaktion von Ethen an AlR_3 auf;^[14] in diesem Zusammenhang wurden auch die Reaktionen von nickelorganischen Komplexen wie $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Me}_2]$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin), $[\text{Ni}(\text{cdt})]$ ($\text{cdt} = \text{Cyclo-dodeca-1,5,9-trien}$) und $[\text{NiCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ mit AlR_3 oder AlHR_2 untersucht. Wilke et al. kamen zu dem Ergebnis, dass sich bei diesen Reaktionen thermolabile Additionsverbindungen von Nickel-Rumpfkomenplexen mit AlR_3 oder AlHR_2 bilden.^[14]

Bei der Wiederholung der Ziegler-Experimente im Autoklav unter H_2 erhielten wir eine schwarze Dispersion, die laut Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kolloidales Nickel enthielt [Gl. (1)]. Die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ mit $\text{Al}i\text{Bu}_3$ ergab Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von $\varnothing = 2.8 \text{ nm}$. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen AlEt_3 im Hochvakuum (HV) blieb ein schwarzer zäher Feststoff zurück. Durch Hydrierung bei 80 °C unter Druck (5 MPa) erhielten wir daraus ein schwarzes Pulver, das laut Elementaranalyse NiAl und größere Anteile undefinierter, nicht abtrennbarer Nebenprodukte enthielt [Gl. (1)].



Setzt man $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = \text{Cycloocta-1,5-dien}$) mit AlEt_3 bei Raumtemperatur im Stoffmengenverhältnis 1:1 in Toluol unter einem H_2 -Druck von 5–10 MPa um, so erhält man eine

klare, schwarzbraune Dispersion, aus der sich ein schwarzer Feststoff abscheidet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum lässt sich ein festes, stark luftempfindliches Zwischenprodukt **1** isolieren, das laut Elementaranalyse Ni und Al sowie größere Mengen Kohlenwasserstoffe enthält [Gl. (2)].



Wie eine qualitative GC-Analyse des abdestillierten Lösungsmittels ergab, wird komplexiertes cod während der Reaktion zu Cyclooctan hydriert; der Ethylligand in AlEt_3 wird zu Butan und Butylcyclooctan umgesetzt. In der Gasphase wurden massenspektrometrisch Ethen, Ethan, Buten und Wasserstoff nachgewiesen.

1 wurde IR-spektroskopisch sowie mit Differenzthermoanalyse(DSC)- und Thermogravimetrie(TG)-gekoppelter Massenspektrometrie (MS) näher untersucht. Ein ^1H -NMR-Spektrum konnte wegen der Unlöslichkeit von **1** in apolaren Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden. Das IR-Spektrum (Abbildung 1) zeigt deutlich die Valenzschwingungs-

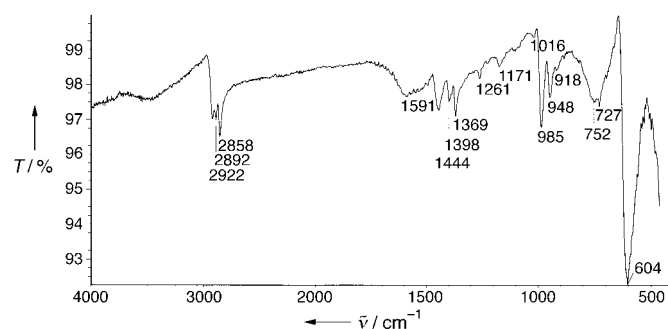


Abbildung 1. IR-Spektrum von **1**.

banden der aliphatischen C-H-Bindungen im Bereich knapp unterhalb von 3000 cm^{-1} sowie die Deformationsschwingungsbanden der Al-Alkylgruppen und die Banden der Al-C-Bindung im Fingerprintbereich. Außerdem tritt eine Bande bei 1591 cm^{-1} auf, die vermutlich von einer Al-H-Schwingung stammt.

Laut DSC/TG/MS-Analyse von **1** (Abbildung 2a, b) tritt ab einer Temperatur von 70°C eine Gewichtsabnahme unter Freisetzung von Wasserstoff (m/z 2) und Cyclooctan (m/z 112, 111) auf. Auch Signale für die C_1 - bis C_8 -Fragmente sind in diesem Bereich zu finden. cod konnte in der Probe nicht nachgewiesen werden. Ab etwa 140°C beginnt die Bildung von Ethen und, in geringeren Mengen, von Ethan (m/z 28 bzw. 30). Ab etwa 200°C entsteht durch die Hydrierung von Ethen Methan (m/z 16, 15). Geringe Anteile Sauerstoff, die als Verunreinigungen im Argon enthalten sind, reagieren (Abnahme der Intensität des Signals für m/z 32) mit Wasserstoff zu Wasser (m/z 18); auch die Kohlenwasserstoffe werden in geringem Maße oxidiert. Bis zu einer Temperatur von 400°C verliert die Probe insgesamt 7.5 Gew.-%. Eine weitere Gewichtsabnahme ist dann erst wieder ab Temperaturen über 900°C zu beobachten. Dieser Massenverlust geht mit der

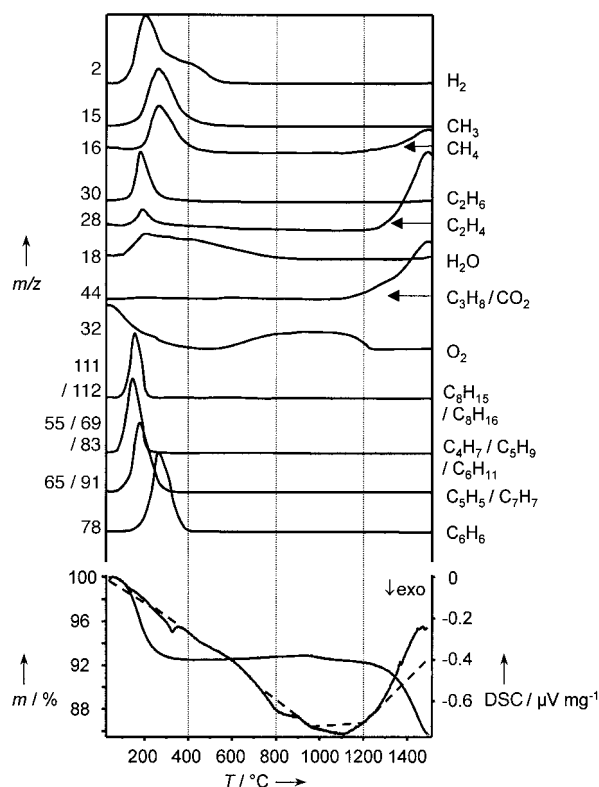


Abbildung 2. Oben: MS-Kurven, aufgenommen während der TG/DSC-Messung; die Kurven sind zur deutlicheren Darstellung niedriger Intensitäten nicht maßstabsgetreu abgebildet. Unten: TG/DSC-Kurven von **1**, gemessen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^\circ\text{C min}^{-1}$ unter Argon.

Freisetzung kleinerer Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethen und Propan einher und kann auf die Zersetzung kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe (Koks) zurückgeführt werden. Laut dynamischer DSC/TG/MS ist dieser Prozess bei 1500°C offenbar noch nicht abgeschlossen. Der Verlust bis zu dieser Temperatur beträgt weitere 7.2 Gew.-% der Gesamtmasse. Somit entstehen beim Aufheizen der Probe bis zu Temperaturen von 400°C unter Argon zunächst Wasserstoff, Ethen, Ethan, Cyclooctan, Methan und Koks, der wiederum oberhalb 900°C teilweise in kleinere Kohlenwasserstoffe fragmentiert.

Mit den DSC/TG/MS-Experimenten in Verbindung mit IR-Messungen, der GC-Analyse sowie anhand von Vergleichen mit Literaturdaten lässt sich folgender Reaktionsverlauf vermuten: Aus $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ spaltet sich cod ab, welches zu Cyclooctan hydriert wird. AlEt_3 zerfällt in $(\text{AlEt}_2\text{H})_2$ und Ethen, das teilweise zu Butan weiterreagiert. In geringem Umfang allerdings addiert cod an AlEt_3 oder an AlH. Die AlH-Spezies koordiniert über eine Hydridbrücke mit dem in Toluol atomar dispergierten Nickel und stabilisiert dieses in kolloidaler Form unter Bildung der schwarzbraunen Toluol-Dispersion [Gl. (1)]. Dass eine solche Brückenbildung möglich ist, geht aus Ergebnissen von Wilke et al.^[14] hervor. Durch Tieftemperatur- ^1H -NMR-Messungen wurde in $[(\text{cdt})\text{Ni}-\text{H}-\text{AlEt}_2]$ eine Ni-H-Al-Brücke direkt nachgewiesen. Für eine Ni-H-Al-Brücke spricht auch die breite Al-H-Bande im IR-Spektrum des Feststoffs **1** (Abbildung 1). Als Modell für die Stabilisierung über Hydridbrücken kann die Kristallstruk-

tur von $[(\text{cdt})\text{Ni}-\text{H}-\text{AlMe}_2(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})]$ herangezogen werden.^[15] In diesem Komplex sind Ni und Al jeweils tetraedrisch koordiniert und durch eine gewinkelte Hydridbrücke verbunden. Der Ni-Al-Abstand beträgt wegen des Al-H-Ni-Winkels von 116° nur ca. 273 pm, was auf eine Metall-Metall-Wechselwirkung hindeutet. In Übereinstimmung mit den Analysen und den Vergleichsdaten aus der Literatur lässt sich **1** als eine Matrix aus Nickelatomen beschreiben, die von AlEt_2H koordinativ umgeben sind (Abbildung 3).

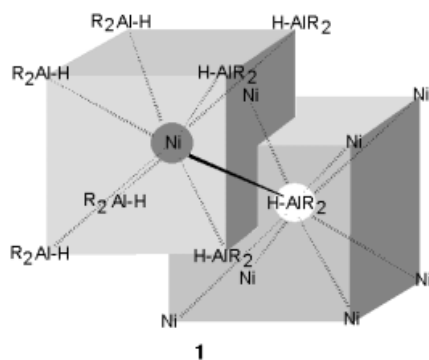


Abbildung 3. Vermutete Struktur des amorphen Zwischenprodukts **1**.

Zur Herstellung des NiAl-Pulvers **2** wird **1** zunächst bei ca. 200°C drucklos (oder bei einem Druck von ca. 5 MPa) mit H_2 umgesetzt. Dabei werden die am Al gebundenen Ethylgruppen hydriert. Durch Tempern bei ca. 300°C unter Schutzgas erhält man anschließend unter Gasentwicklung (H_2 und C_2 -Kohlenwasserstoffe) nahezu kohlenstoffreies hochfeines **2**.^[16]

2 wurde durch Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert: NiAl (β -Nickelaluminid; Ni-Gehalt 46.6–57.7 Atom-%) kristallisiert in der CsCl-Struktur. Die Raumgruppe ist $Pm\bar{3}m$, der Gitterparameter a ($=b=c$) beträgt, je nach Ni-Anteil, 287.04 ($\text{Ni}_{46.6}\text{Al}_{53.4}$ bzw. $\text{Ni}_{57.7}\text{Al}_{42.3}$) bis 288.72 pm ($\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$).^[17] Im Diffraktogramm (Debye-Scherrer-Aufnahme, $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) von **2** sind Reflexe bei $2\theta = 30.9^\circ$, 44.4° , 54.0° , 64.7° , 71.0° und 81.9° zu erkennen, die für ein Vorliegen von NiAl sprechen (Abbildung 4).

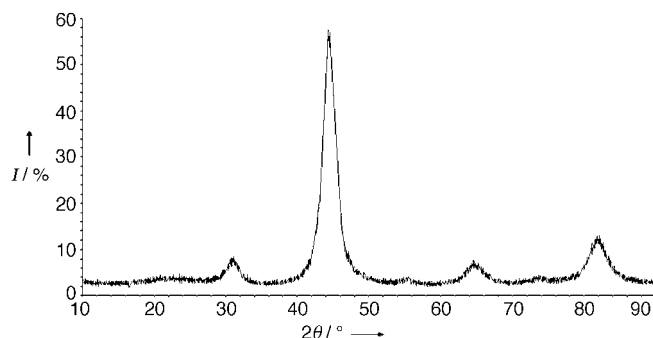


Abbildung 4. Pulverdiagramm von **2** nach Hydrierung und Tempern bei 300°C .

Um dies zu prüfen, wurde **2** unter Schutzgas bis 1000°C unter Bildung des NiAl-Pulvers **3** getempert. Es ergaben sich intensive, scharfe Reflexe, die eindeutig NiAl zugeordnet

werden können. Außerdem sind schwache Reflexe der in geringem Umfang gebildeten intermetallischen Ni_3Al -Phase (α -Nickelaluminid) zu erkennen (Abbildung 5).

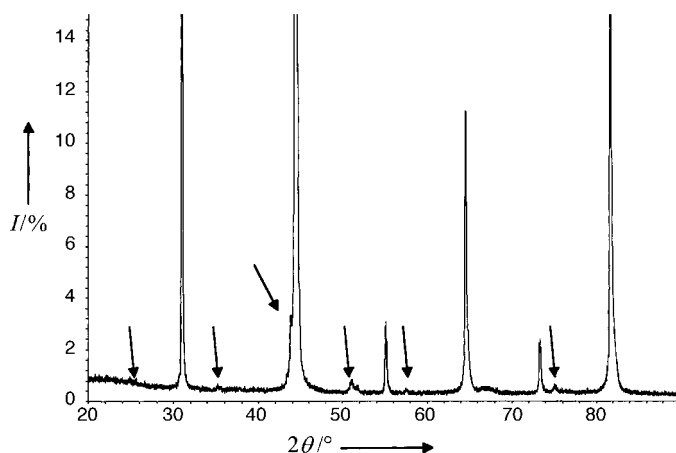


Abbildung 5. Ausschnitt aus dem Pulverdiagramm von **3** nach Tempern bei 1000°C . Die Reflexe der Ni_3Al -Phase sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Die gemessenen und berechneten Intensitäten sind in Tabelle 1 gegenübergestellt. Die berechneten Intensitäten wurden aus einer Kristallstrukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode erhalten.^[18] Als Startmodell für die Ver-

Tabelle 1. Beobachtete (I_{exp}) und berechnete (I_{ber}) Intensitäten im Pulverdiagramm von **3**.

| (hkl) | I_{exp} | I_{ber} |
|-------|------------------|------------------|
| (100) | 14 | 14 |
| (110) | 100 | 100 |
| (111) | 3 | 3 |
| (200) | 16 | 15 |
| (210) | 3 | 3 |
| (211) | 28 | 28 |
| (220) | 9 | 9 |
| (300) | < 1 | < 1 |
| (221) | 1 | 1 |
| (310) | 16 | 15 |
| (311) | < 1 | < 1 |

feinerung diente die CsCl-Struktur, wobei die 1a-Position (0,0,0) zunächst vollständig mit Ni, die 1b-Position ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) mit Al besetzt war. Um eine mögliche Unordnung von Ni und Al auf beiden Positionen zu berücksichtigen, wurden beide Positionen zusätzlich noch mit Al bzw. Ni besetzt. Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren erfolgte unter der Vorgabe einer Vollbesetzung beider Positionen. Die Daten konvergierten für $R_B = 0.023$, $\chi^2 = 1.4\%$ (für alle Messpunkte) und $R_{\text{wp}} = 0.111$; der Gitterparameter beträgt 288.4(1) pm. Die Kristallstrukturverfeinerung ergab eine Mischbesetzung von Ni und Al auf beiden Positionen. Für die 1a-Position ergaben sich Besetzungen von 0.92(3)Ni und 0.08(3)Al. Die 1b-Position ist mit 0.97(2)Al und 0.03(2)Ni besetzt. Somit ergibt sich für das β -Nickelaluminid die Zusammensetzung $\text{Ni}_{0.95}\text{Al}_{1.05}$.^[19] Die Auswertungen der röntgenographischen Untersuchungen ergeben somit, dass es sich bei **3** um ein β -

Nickelaluminid handelt, das mit einer geringen Menge α -Nickelaluminid verunreinigt ist.

Auf der Basis der in Abbildung 4 gezeigten Daten wurde eine Partikelgrößenbestimmung durchgeführt. Als Referenz diente LaB_6 . Die Primärpartikelgrößen wurden nach der Scherrer-Methode berechnet, wobei zur Berechnung die (100)-, (110)-, (200)- und (211)-Reflexe verwendet wurden. Man erhält eine mittlere Primärpartikelgröße von $\varnothing = 4$ nm.

Das NiAl-Material **2** wurde mit REM charakterisiert. Da **2** aufgrund seiner geringen Korngröße von 2–4 nm (TEM) sehr oxidationsempfindlich ist, wurde es vor Überführung in das REM-Gerät bei 500 °C unter H_2 getempert. Das REM-Bild (Abbildung 6, Originalvergrößerung: 96fach) des vorbehandelten NiAl-Pulvers zeigt unterschiedlich große Partikel (ca. 150–500 μm), die allerdings keine auffällige, d.h. geordnete, Struktur haben. Das bei 1000 °C getemperte, schon leicht gesinterte NiAl-Pulver **3** wies dagegen kanalförmige Einschnitte auf (Abbildung 7, Originalvergrößerung: 96fach).

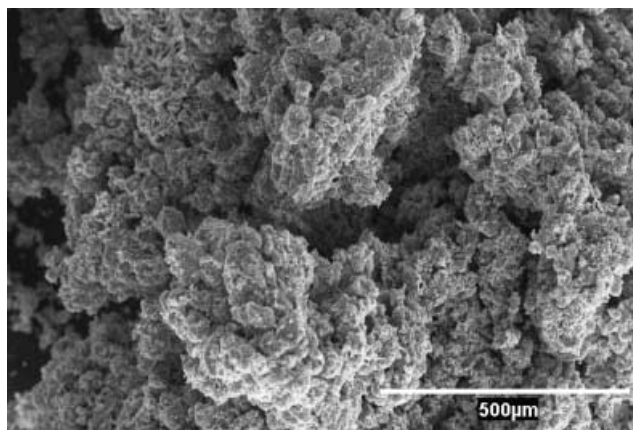


Abbildung 6. REM-Aufnahme von **2** (nach Tempern bei 500 °C).

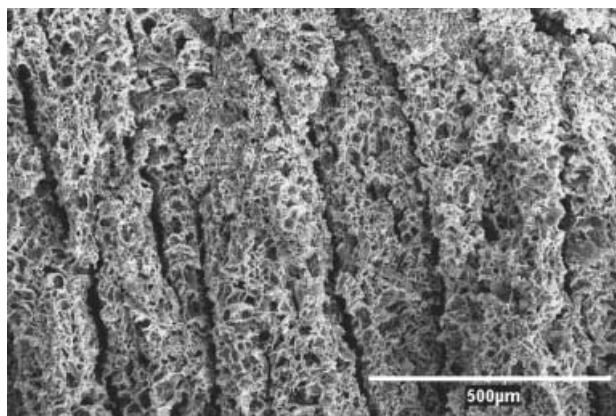


Abbildung 7. REM-Aufnahme von **3**.

Durch Änderung des Stoffmengenverhältnisses $[\text{Ni}(\text{cod})_2]/\text{AlEt}_3$ von 1:1 zu 3:1 erhält man mit der hier beschriebenen Synthese α -Nickelaluminid Ni_3Al . Bei Umsetzung mit GaEt_3 , $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{cod})]$ und $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ erhält man die ternären Aluminide NiGaAl , FeNiAl und CeNiAl (siehe Experimentelles).^[16]

Experimentelles

Synthese von 2: Zu einer Lösung von 8.24 g (30 mmol) $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ in 100 mL Toluol unter Schutzgas wird eine äquimolare Menge AlEt_3 (3.42 g) gegeben. Nach Einfüllen in einen Autoklav wird H_2 aufgepresst (5–10 MPa) und das Reaktionsgemisch 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich eine klare Lösung, aus der sich ein Feststoff abscheidet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum (10^{-2} Pa) wird das schwarze, stark luftempfindliche Rohprodukt **1** isoliert.^[20] **1** wird bei 200 °C hydriert und danach bei 300 °C unter Argon getempert. Elementaranalyse von **2** (%): Ni 67.57, Al 30.69, C 0.02, H 0.02. Ausbeute: 2.49 g (96.8 % der Theorie).

Analyse von 2: XRD (STADI-P, Fa. Stoe, mit Primärmonochromator): $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung (1.540598 Å), linearer ortsempfindlicher Detektor. Die Daten für die Rietveld-Analyse wurden im Bereich $2\theta = 20 - 130^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.01° aufgenommen. Die Proben wurden in abgeschmolzenen Quarzglas kapillaren vermessen.

IR (Magna 750, Fa. Nicolet): KBr, Auflösung 4 cm^{-1} ; $\bar{\nu} = 604\text{s}$, 727s, 752s, 918w, 948m, 985s, 1171w, 1261w, 1369w, 1389w, 1444m, 1591w, 2858m, 2892m, 2922m cm^{-1} .

DSC/TG/MS (STA 449 C, Fa. Netzsch-Gerätebau, gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer Thermostat 442, Fa. Balzers): Messbereich 30–1500 °C, Aufheizgeschwindigkeit 10 °C min^{-1} , Argon.

REM-Untersuchungen wurden mit einem PC-gesteuerten Gerät der Fa. Hitachi, Typ S8500N, durchgeführt, das mit einem EDX-Detektor der Fa. Oxford Instruments ausgerüstet war. Für die REM-Untersuchung der Morphologie reichte es aus, die Proben auf leitfähiges Kohlenstoff-Pad aufzubringen.

Synthese ternärer Aluminide am Beispiel von Ga-dotiertem NiAl 5: Zu einer Lösung von 9.37 g (34.07 mmol) $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ in 100 mL Toluol unter Schutzgas werden 3.09 g (27.1 mmol) AlEt_3 und 1.1 g (7 mmol) GaEt_3 gegeben. Nach Einfüllen in einen Autoklav wird H_2 aufgepresst (5 MPa) und das Reaktionsgemisch 16 h bei 130 °C gerührt. Nach Ausfällen des Reaktionsgemischs, Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum (10^{-2} Pa) lässt sich das schwarze, stark luftempfindliche Rohprodukt **4** isolieren.^[21] **4** wird anschließend 24 h bei 390 °C drucklos zum Endprodukt **5** hydriert. Elementaranalyse von **5** (%): Ni 60.96, Al 19.89, Ga 14.40, C 0.53, H 0.08. Ausbeute: 3.21 g (99.7 % der Theorie).

Eingegangen am 3. August 2001 [Z17669]

- [1] D. B. Miracle, R. Darolia in *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, Vol. 2 (Hrsg.: J. H. Westbrook, R. L. Fleischer), Wiley, New York, **1994**, S. 53–72.
- [2] A. Taylor, N. J. Doyle, *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, 5, 201–209.
- [3] P. Nash, M. F. Singleton, J. L. Murray in *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, Vol. 1 (Hrsg.: P. Nash), ASM International, Materials Park, **1991**, S. 1–394.
- [4] M. W. Brumm, H. J. Grabke, *Corros. Sci.* **1992**, 33, 1677–1690.
- [5] a) M. Nazmy, H.-J. Schmutzler (ABB Alstom Power AG), DE19926669 A1, **1999** [*Chem. Abstr.* **2001**, 134, 45499]; b) J. D. Rigney, W. S. Scott, R. Darolia, R. R. Corderman (General Electric Company), EP0992612 A2, **1999** [*Chem. Abstr.* **2000**, 132, 268500].
- [6] M. Takeyama, C. T. Liu, *J. Mater. Res.* **1988**, 3, 665–674.
- [7] a) E. Ivanov, T. Grigorjeva, G. Golubkova, V. Boldyrev, A. B. Fasman, S. D. Mikhailenko, O. T. Kalinina, *Mater. Lett.* **1988**, 7, 51–54; b) C. Suryanarayana, F. H. Froes, *Mater. Sci. Eng. A* **1994**, 179/180, 108–111; c) J. S. C. Jang, C. C. Koch, *J. Mater. Sci.* **1990**, 5, 498–510.
- [8] a) E. M. Schulson, *Res. Mech. Lett.* **1981**, 1, 111–114; b) R. Bohn, T. Haubold, R. Birringer, H. Gleiter, *Scr. Metall. Mater.* **1991**, 25, 811–816.
- [9] a) S. C. Huang, A. M. Ritter, *J. Mater. Res.* **1989**, 4, 288–293; b) T. Haubold, R. Bohn, R. Birringer, H. Gleiter, *Mater. Sci. Eng. A* **1992**, 153, 679–683; c) H. Chang, C. J. Altstetter, R. S. Averback, *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 2962–2970.
- [10] a) J. A. Haber, J. L. Crane, W. E. Buhro, C. A. Frey, S. M. L. Sastry, J. J. Balbach, M. S. Conradi, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 163–166; b) J. A. Haber, N. V. Gunda, W. E. Buhro, *J. Aerosol Sci.* **1998**, 29, 637–645; c) W. E. Buhro, J. A. Haber, B. E. Waller, T. J. Trentler, R. Suryanarayanan, C. A. Frey, S. M. L. Sastry, *Polym. Mater. Sci.* **1995**, 73,

- 39–40; d) J. A. Haber, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10847–10855.
- [11] J. C. Withers, H.-C. Shiao, R. O. Loutfy, P. Wang, *JOM* **1991**, *43*, 36–39.
- [12] O. Abe, A. Tsuge, *J. Mater. Res.* **1991**, *6*, 928–934.
- [13] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.
- [14] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1002–1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 943–953.
- [15] K. Pörschke, Habilitationsschrift, Universität Düsseldorf, **1988**, S. 86.
- [16] H. Bönemann, W. Brijoux, H.-W. Hofstadt (Studiengesellschaft Kohle mbH), Deutsche Patentanmeldung Nr. 10123766.9, **2001**.
- [17] R. D. Noebe, R. R. Bowman, M. V. Nathal in *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds* (Hrsg.: N. S. Stoloff, V. K. Sikka), Chapman & Hall, Boca Raton, **1996**, S. 212–296.
- [18] Die Strukturverfeinerungen wurden mit dem Programm *FullProf2000* durchgeführt. J. Rodríguez-Carvajal in *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, **1990**, S. 127.
- [19] Eine Verfeinerung der Kristallstruktur mit einer vollständigen Ordnung von Ni auf der 1a-Position und Al auf der 1b-Position ergab einen deutlich schlechteren R_B -Wert von 5.4%. Die Nebenphase Ni_3Al wurde bei der Verfeinerung ebenfalls berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-412238 angefordert werden.
- [20] Elementaranalyse von **1** (%): Ni 50.65, Al 23.73, C 18.30, H 4.32. GC-Analyse der kondensierten Lösung (%): Butan 0.016, Methylcyclohexan (Hydrierprodukt des Toluols) 3.23, Cyclooctan 2.00, Butylcyclooctan 0.018, außerdem 57 nichtidentifizierte Produkte mit zusammen 0.68%; Rest Toluol. Messapparatur: Carlo-Erba-4100-Gaschromatograph, RTX-1-Säule (60 m); Trägergas H_2 .
- [21] Elementaranalyse von **4** (%): Ni 59.7, Al 21.8, Ga 13.8, C 6.7, H 0.9.

Eisenkatalysierte Kreuzkupplungen von Alkyl-Grignard-Verbindungen mit Arylchloriden, -tosylaten und -triflaten**

Alois Fürstner* und Andreas Leitner

Eine Reihe klassischer Kreuzkupplungen wie die Kumada-Corriu-, die Negishi-, die Stille- und die Suzuki-Reaktion hat eine kaum zu überschätzende Bedeutung für die moderne organische Synthese.^[1] Diese Kupplungsreaktionen werden meist durch Palladium- oder Nickelkomplexe katalysiert, obgleich es keine grundsätzliche Beschränkung auf diese späten Übergangsmetalle gibt. Als Substrate sind Aryliodide und -bromide am besten geeignet; erst neuerdings lassen sich auch Arylchloride, in Gegenwart spezieller Liganden, effizient umsetzen.^[2] Auch Aryltriflate stellen geeignete Ausgangsmaterialien dar, während billige Sulfonsäureester in

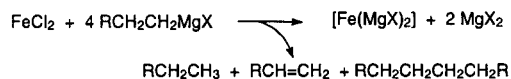
der Regel nicht ausreichend aktiviert sind und daher bislang kaum genutzt werden konnten.^[3]

Hier berichten wir über erste Arbeiten zur Entwicklung einer alternativen Kreuzkupplungsmethode, die es erlaubt, auf effiziente Weise Alkylgruppen mit Arenen zu verknüpfen.^[4] Sie weist eine Reihe nennenswerter Verfahrensvorteile auf. Dazu zählen:

- 1) der Ersatz teurer Edelmetallkatalysatoren durch billige, stabile, kommerzielle und toxikologisch unbedenkliche Eisensalze
- 2) die Tatsache, dass Arylchloride und Aryltriflate a priori bessere Ergebnisse liefern als die entsprechenden Bromide oder Iodide
- 3) die Erschließung von Aryltosylaten als Ausgangsmaterialien
- 4) die Durchführung der Reaktion unter ligandenfreien Bedingungen
- 5) die meist sehr kurzen Reaktionszeiten

Zwar wurden Eisensalze schon früh von Kochi et al. als Katalysatoren für Kreuzkupplungen vorgestellt,^[5] fanden jedoch in der Folge vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit.^[6] Ihr Anwendungsbereich erschien im Wesentlichen auf Reaktionen von Grignard-Reagentien mit Alkenylhalogeniden beschränkt;^[6, 7] über Umsetzungen anderer Substrattypen, insbesondere von Arylhalogeniden, wurde nicht berichtet. Auch der Mechanismus blieb – anders als bei den mittlerweile gut verstandenen palladiumkatalysierten Prozessen^[1] – weitgehend ungeklärt. So wurden Fe^0 - oder Fe^{II} -Spezies als eigentliche Katalysatoren postuliert,^[5] über deren Struktur und Wirkungsweise jedoch keine gesicherten Aussagen gemacht werden konnten. Auch „Super-at“-Komplexe von Fe^{II} wurden als aktive Spezies vorgeschlagen.^[8]

Jüngste Fortschritte in der Chemie „anorganischer Grignard-Verbindungen“^[9] ließen uns an diesen Hypothesen zweifeln und legten eine erneute Untersuchung eisenkatalysierter Kreuzkupplungsreaktionen nahe. So darf heute als gesichert gelten, dass $FeCl_2$ mit vier Äquivalenten $RMgX$ zu einer Verbindung der formalen Zusammensetzung $[Fe(MgX)_2]$ ^[10] umgesetzt wird, die Reduktion also nicht auf der Stufe des nullwertigen Eisens, Fe^0 , endet, sondern formal zu Fe^{-II} -Zentren führt (Schema 1).^[9, 10] Diese hoch nucleophilen Spezies sind in der Lage, oxidativ in Arylhalogenide zu



Schema 1. Bekannte Stöchiometrie der Bildung einer anorganischen Grignard-Verbindung des Eisens.^[9, 11]

inserteren.^[11, 12] Unsere Arbeitshypothese beruht nun darauf, die dabei entstehenden Fe^0 -Komplexe erneut mit einem geeigneten Grignard-Reagens zu alkylieren.^[13] Anschließend reduktive Ligandenkupplung könnte dann zum gewünschten Produkt führen und die katalytisch aktive $[Fe(MgX)_2]$ -Spezies regenerieren (Schema 2).^[10, 14]

Erste Versuche mit dem Aryliodid **1a** ($X = I$; Schema 3) und dem Arylbromid **1b** ($X = Br$) waren jedoch nur mäßig erfolgreich. Zwar wurde das Kreuzkupplungsprodukt **2** im

[*] Prof. Dr. A. Fürstner, Dipl.-Ing. A. Leitner
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2994
E-mail: fuerstner@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Prof. B. Bogdanović für zahlreiche Diskussionen.