

Metallkomplexe in Anorganischen Matrices, 8^[1]

Chromtricarbonyl-Komplexe von Benzoylacetat-substituierten Titan-, Zirkonium- und Aluminium-Alkoxiden[☆]

Ulrich Schubert*, Hermann Buhler und Brigitte Hirle

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 15. Oktober 1991

Key Words: β -Diketonates / Metal alkoxides / Sol-gel chemistry / π -Arene complexes / Chromium complexes

Metal Complexes in Inorganic Matrices, 8^[1]. – Chromium Tricarbonyl Complexes of Benzoylacetate-Substituted Titanium-, Zirconium-, and Aluminium Alkoxides[☆]

Benzoylacetone (bzac-H) reacts with one equivalent of $\text{Al}(\text{OtBu})_3$ or $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ to give the mono-substituted compounds $(\text{bzac})\text{Al}(\text{OtBu})_2$ (**1b**) and $(\text{bzac})\text{Zr}(\text{OPr})_3$ (**1a**), while with one equivalent of $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$ or $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ the bis-substituted derivatives $(\text{bzac})_2\text{Ti}(\text{OtBu})_2$ (**3c**) and $(\text{bzac})_2\text{Zr}(\text{OtBu})_2$ (**3d**) are ob-

tained. Upon heating in dibutyl ether, **1b** disproportionates into $(\text{bzac})_2\text{Al}(\text{OtBu})$ (**3b**) and $\text{Al}(\text{OtBu})_3$. Thermal reaction of **1a**, **3b**, and **3c** with $\text{Cr}(\text{CO})_6$ leads to metal complexes having a $\text{Cr}(\text{CO})_3$ moiety π -bonded to the phenyl group of the benzoylacetate ligand.

Kleine Metalloxid- oder Metall-Partikel in oxidischen Matrices können ausgehend von Metallsalzen und hydrolysierbaren Verbindungen des Matrix-Bildners auf verschiedene Weise hergestellt werden. In der Regel ist es jedoch schwierig, Größe, Einheitlichkeit und Verteilung der Metall(oxid)-Partikel zu kontrollieren. Um eine hohe Dispersion des Metalls zu erreichen, muß die eingesetzte Metallverbindung während der Bildung der oxidischen Matrix möglichst molekulardispers verteilt sein.

Wie wir kürzlich gezeigt haben^[1], läßt sich dies bei SiO_2 als Matrix-Material durch Polykondensation von $\text{Si}(\text{OR})_4$, Silanen des Typs $\text{A}-\text{X}-\text{Si}(\text{OR})_3$, z. B. $\text{A}[\text{CH}_2]_3\text{Si}(\text{OR})_3$ mit $\text{A} = \text{NH}_2$, NHCH_2NH_2 , CN oder $\text{CH}(\text{COMe})_2$, und Metallsalzen im molaren Verhältnis $x:y:1$ erreichen. Man erhält Xerogele, in denen die Metall-Ionen durch die Gruppen A komplexiert und die entstehenden Metallkomplexe über den Spacer X an das Silicat-Netzwerk angebunden sind. Dadurch wird eine sehr hohe Dispersion der Metall-Ionen im Gel erreicht. Wenn A und X organische Reste sind, und das Metallsalz einer organischen Säure eingesetzt wird, erhält man durch Erhitzen der Gele an der Luft Komposite der Zusammensetzung $\text{MO}_m \cdot (x + y)\text{SiO}_2$ mit einheitlich großen, gleichmäßig verteilten Metalloxid-Partikeln, deren Durchmesser im nm-Bereich liegt. Anschließende Reduktion der Metalloxid-Partikel ergibt unter Erhalt der Partikel-Größen und -Verteilung Metall/ SiO_2 -Komposite $\text{M} \cdot (x + y)\text{SiO}_2$.

Diese Arbeiten sollen auf andere keramische Matrices ausgedehnt werden. Liganden des Typs $\text{A}-\text{X}-\text{E}(\text{OR})_n$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Zr}$ usw.), in denen $\text{E}-\text{X}$ eine $\text{Al}-\text{C}$ -, $\text{Ti}-\text{C}$ - oder $\text{Zr}-\text{C}$ -Bindung enthält, kommen zur Komplexierung von Metall-Ionen nicht in Frage, da diese Element-Kohlenstoff-Bindungen meist nicht hydrolysestabil sind. Es muß daher eine andere Brücke zwischen dem hydrolysierbaren

Alkoxid-Fragment und der funktionellen Gruppe A gewählt werden.

Unser Ansatz zur Verknüpfung von Alkoxid-Fragmenten des Titans, Zirkoniums oder Aluminiums mit Metallkomplex-Fragmenten besteht in der Verwendung von Verbindungen der Art $\text{C}-\text{X}-\text{A}$, bei denen C eine β -Diketonat- oder Carboxylat-Funktion, X ein inerte Spacer und A eine zur Komplexierung von Metall-Ionen geeignete Gruppe ist. Es ist bekannt, daß Alkoxide des Titans, Zirkoniums oder Aluminiums mit Carbonsäuren oder β -Diketonen unter Substitution eines oder mehrerer Alkoxid-Reste durch Carboxylat- oder β -Diketonat-Liganden reagieren^[2]. Diese Liganden werden im Sol-Gel-Prozeß weniger leicht hydrolytisch abgespalten als die verbliebenen Alkoxid-Reste^[3].

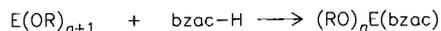
Wir berichten in dieser Arbeit über die Modifizierung von Al-, Ti- und Zr-Alkoxiden mit Benzoylacetat (bzac-H) und π -Koordination der Phenylgruppe der modifizierten Alkoxide an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente. Umsetzungen von Aluminium-^[4], Titan-^[5] und Zirkoniumalkoxiden^[6] mit β -Diketonen sind seit geraumer Zeit bekannt.

Ergebnisse und Diskussion

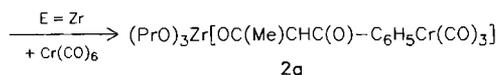
Erhitzt man Zirkoniumtetrapropoxid in Toluol mit einer äquimolaren Menge Benzoylacetat und destilliert den dabei entstehenden Alkohol azeotrop ab, entsteht ein farbloses Öl, in dessen IR-Spektrum die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Benzoylacetats verschwunden sind. Statt dessen beobachtet man im Bereich von $1590-1515 \text{ cm}^{-1}$ drei Banden, deren Lagen mit den $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Banden der bereits bekannten Derivate $(\text{acac})\text{Zr}(\text{O}i\text{Pr})_3$ ($\text{acac} = \text{Acetylacetonat}$) und $(\text{bzac})\text{Zr}(\text{O}i\text{Pr})_3$ ^[6] übereinstimmen (Gl. 1). Eine analysenreine Isolierung der Verbindung gelang nicht, doch deuten alle spektroskopischen Daten und die Analogie zu den acac -Derivaten ($\text{acac} = \text{Acetylacetonat}$) darauf hin, daß es sich

um **1a** handelt. Weder bei **1a** noch bei allen anderen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden Molmassenbestimmungen durchgeführt; die angegebenen Formeln sollen daher nur die Stöchiometrie der Verbindungen, nicht deren Oligomerisationsgrad und Koordinationszahl wiedergeben.

Erhitzt man **1a** in Dibutylether/THF mit einer äquimolaren Menge $\text{Cr}(\text{CO})_6$ unter Rückfluß, so erhält man den Chromtricarbyl-Komplex **2a** mit 53% Ausbeute.



1	E	n	R	(1)
a	Zr	3	Pr	
b	Al	2	tBu	

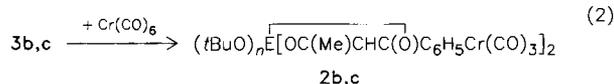
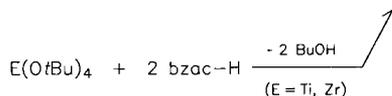
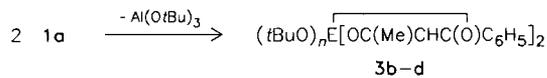


Entsprechende Versuche mit $\text{Al}(\text{OsBu})_3$ und $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ verliefen insofern analog, als nach schrittweiser Umsetzung mit Benzoylacetone und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ähnliche IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhalten wurde. Allerdings konnten für die zu **1a** und **2a** analogen Al- und Ti-Verbindungen keine befriedigenden Analysenwerte erhalten werden. Es ist daher nicht auszuschließen, daß die erhaltenen Verbindungen solvolytisiert vorliegen oder daß neben der Substitution eines OR-Restes durch Benzoylacetone auch andere Reaktionen, z. B. Kondensation zu höherkernigen Clustern, ablaufen. Ungeachtet der genauen Zusammensetzung enthalten die Produkte aber (π -Aromat) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten.

Wegen der unbefriedigenden Reinheit der neuen Arentricarbylchrom-Komplexe sollten Titan- und Aluminium-Alkoxide eingesetzt werden, die eine Isolierung der Produkte erleichtern. Es ist bekannt, daß Alkoxide mit dem sterisch anspruchsvollen *tert*-Butoxy-Rest nicht oder nur gering assoziiert sind. Auch wenn im Sol-Gel-Prozeß *tert*-Butylate kaum eingesetzt werden, verspricht die Variation des Alkoxy-Substituenten übersichtlichere Reaktionen. Die erhaltenen Produkte haben also Modell-Charakter für Umsetzungen anderer Alkoxide dieser Elemente.

Umsetzung von Aluminiumtri-*tert*-butoxid mit Benzoylacetone in Toluol ergibt **1b** als analysenrein isolierbares Produkt (Gl. 1). Das IR-Spektrum von **1b** zeigt drei starke Banden bei 1515, 1560 und 1590 cm^{-1} für die $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen des koordinierten β -Diketonats. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich jeweils zwei Signale für die OCMe_3 -Gruppen und die Methyl- und Methinprotonen des Benzoylacetons. Das muß auf eine unsymmetrische Struktur des Produkts zurückzuführen sein. In Analogie zu den Verbindungen $(\text{acac})\text{Al}(\text{OiPr})_2$ und $(\text{acac})\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_2$ ^[7] ist anzunehmen, daß auch **1b** als Alkoxid-verbrücktes Dimer $(\text{RO})_2\text{Al}(\mu\text{-OR})_2\text{Al}(\beta\text{-diketonat})_2$ mit einem tetraedrisch und einem oktaedrisch umgebenen Aluminium-Atom vorliegt. Wegen des unsymmetrischen Diketonat-Liganden sind bei **1b** mehrere Isomere möglich, die, wie auch bei der Titan-Verbindung **3c** (s.u.), zu mehreren Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum führen. Die Verbindung **1b** ist bei Raumtemperatur nicht fluktuierend.

Setzt man **1b** in Dibutylether/THF mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ um, so isoliert man nicht wie erwartet das zu **2a** analoge $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Derivat, sondern das Bis(diketonat)-Derivat **2b** als einziges Produkt (Gl. 2).



	E	n
2,3b	Al	1
2,3c	Ti	2
3d	Zr	2

Um die Bildung des unerwarteten Produkts **2b** zu erklären, muß man eine Dismutierung von **1b** unter den Reaktionsbedingungen in den Bis(β -diketonat)-Komplex **3b** und $\text{Al}(\text{OR})_3$ annehmen. Daß diese Annahme berechtigt ist, läßt sich durch Erhitzen von **1b** in Dibutylether in Abwesenheit eines weiteren Reaktionspartners zeigen.

Auch wenn die Umwandlung von **1b** in **3b** unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie in Gegenwart von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nur zu etwa 88% abläuft, läßt sich **3b** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig nachweisen. Das gebildete $\text{Al}(\text{OtBu})_3$ kann abgetrennt und im Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert werden. Die Bildung von **2b** ist also auf die bei der Umsetzung angewandten Reaktionsbedingungen zurückzuführen.

Alkoxyaluminiumbis(β -diketonate) werden als meist thermolabil beschrieben und dismutieren gewöhnlich leicht zu Aluminiumtris(β -diketonaten) und Dialkoxyaluminium- β -diketonaten^[7]. **2b** und **3b** sind vermutlich durch den sperrigen Butoxyrest stabilisiert.

Setzt man äquimolare Mengen $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$ mit Benzoylacetone in Toluol um, so erhält man bereits bei Raumtemperatur statt $\text{Ti}(\text{OtBu})_3(\text{bzac})$ die Verbindung $\text{Ti}(\text{OtBu})_2(\text{bzac})_2$ (**3c**) (Gl. 2). Entweder unterliegt bei dieser Umsetzung ein intermediär gebildetes $\text{Ti}(\text{OtBu})_3(\text{bzac})$ einem raschen Liganden-Austausch oder Substitution des zweiten Alkoxid-Restes erfolgt viel schneller als die des ersten.

Für die Methylprotonen der Diketonat- und Alkoxy-Liganden findet man im ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **3c** mehrere Signale, was auf eine unsymmetrische Struktur bzw. das Vorliegen von Isomeren in Lösung hinweist. Von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}(\text{bzac})_2\text{X}_2$ sind fünf geometrische Isomere möglich^[8] (*cis,cis,cis*, *cis,cis,trans*, *cis,trans,cis*, *trans,cis,cis* und *trans,trans,trans*; optische Isomere sind unberücksichtigt). Von den drei Iso-

[8] Zur Unterscheidung der Isomere werden drei Präfixe *cis* oder *trans* verwendet: das erste gibt die relative Position der X-Reste an, das zweite die der Benzoyl-Gruppen und das dritte die der Acetyl-Gruppen.

meren mit *cis*-ständigen Resten X hat einzig das *cis,cis,cis*-Isomer nicht-äquivalente Methyl-Gruppen. Das beobachtete Signal-Muster im Bereich um $\delta = 2$, ein leicht verbreitertes Singulett neben zwei weiteren Singulett bei etwas höherem Feld, läßt darüber hinaus noch auf das Vorliegen weiterer Isomere schließen. Nicht-äquivalente Methyl-Gruppen findet man auch in anderen $\text{Ti}(\text{bzac})_2\text{X}_2$ -Komplexen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}^{[8]}; \text{X} = \text{O}i\text{Pr}^{[9]}$), dort allerdings erst bei Abkühlung der Lösungen auf -20 bis -50°C . **3c** ist damit ein erster Vertreter des Verbindungstyps $\text{Ti}(\text{bzac})_2\text{X}_2$, bei dem bei Raumtemperatur die Geschwindigkeit der Diketone-Umlagerung so langsam ist, daß die verschiedenen Isomere im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden können. Es ist bekannt, daß die (intramolekulare) Umlagerungsreaktion von $\text{Ti}(\text{OR})_2(\text{acac})_2$ durch sperrige Reste R verlangsamt wird^[10].

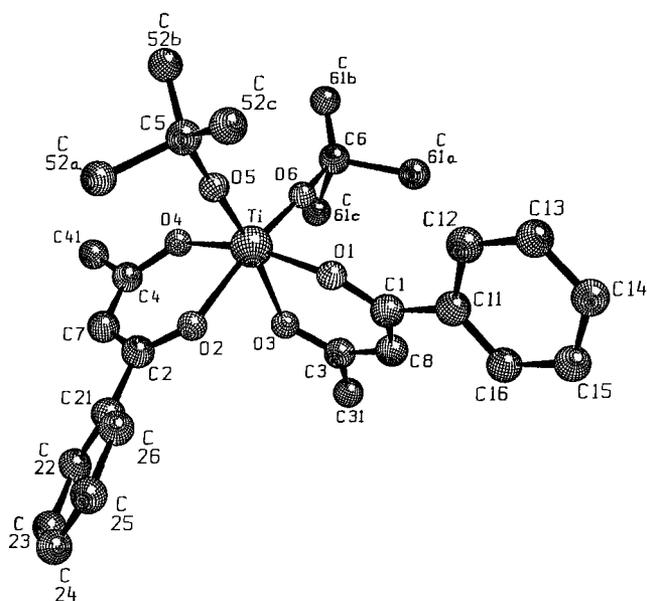


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung von **3c**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]:

Ti-O1	198.6(6)	O1-C1	128(1)
Ti-O2	206.3(6)	O2-C2	124(1)
Ti-O3	210.9(6)	O3-C3	131(1)
Ti-O4	201.6(6)	O4-C4	129(1)
Ti-O5	177.3(7)	O5-C5	142(1)
Ti-O6	179.7(7)	O6-C6	142(1)
O1-Ti-O2	87.9(2)	O3-Ti-O4	84.6(3)
O1-Ti-O3	83.6(2)	O3-Ti-O5	169.2(3)
O1-Ti-O4	166.4(3)	O3-Ti-O6	88.9(3)
O1-Ti-O5	93.6(3)	O4-Ti-O5	96.7(2)
O1-Ti-O6	94.5(3)	O4-Ti-O6	92.1(3)
O2-Ti-O3	79.4(2)	O5-Ti-O6	101.8(3)
O2-Ti-O4	83.3(2)	Ti-O5-C5	177.6(7)
O2-Ti-O5	90.0(3)	Ti-O6-C6	172.6(6)
O2-Ti-O6	167.8(2)		

Das Vorliegen des *cis,cis,cis*-Isomeren in kristallisiertem **3c** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1, Tab. 1). Das Koordinations-Oktaeder von **3c** ist zum einen wegen der Chelat-Fünfringe (Winkel O-Ti-O 83.3 und 83.6°), zum anderen wegen der sperrigen *tert*-Bu-

toxy-Gruppen etwas verzerrt. Während der Winkel zwischen den *tert*-Butoxy-Gruppen mit 101.8° deutlich aufgeweitet ist, ist der Winkel O2-Ti-O3 mit 79.4(2)° stark verkleinert. Die Ti-O-R-Einheiten sind wegen des Raumbedarfs der *tert*-Butoxy-Gruppen nahezu linear [Winkel Ti-O5-C5 177.6(7) und Ti-O6-C6 172.6(6)°]. In Abhängigkeit vom *trans*-ständigen Liganden (vgl. Lit.^[11,12]) und von dem Substituenten am Carbonyl-Kohlenstoffatom sind die Ti-O-Abstände der bzac-Liganden sehr unterschiedlich: *trans*-Stellung zu einem *Ot*Bu-Rest und Methyl-Substitution führt zu den längsten Ti-O-Abständen.

Umsetzung von **3c** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Dibutylether/THF ergab den Chromtricarbonyl-Komplex **2c** (Gl. 2), der spektroskopisch eindeutig charakterisiert wurde. Das Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden; seine grüne Farbe wies auf die Anwesenheit von Zersetzungsprodukten hin, die nicht vollständig abgetrennt werden konnten.

Mit der Bildung von $\text{Ti}(\text{OtBu})_2(\text{bzac})_2$ (**3c**) anstelle von $\text{Ti}(\text{OtBu})_3(\text{bzac})$ verhält sich $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$ gegenüber β -Diketonen deutlich anders als andere Titan-Alkoxide, die bei der Umsetzung mit zunehmender Menge β -Diketon (Acetylaceton, Acetessigsäure-ethylester) eine vollständige Reihe gemischter Alkoxytitandiketonate bilden können^[5]. Die Umsetzung von $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ mit Benzoylacetone liefert den Beweis, daß für dieses unerwartete Verhalten die *tert*-Butoxy-Reste und nicht etwa Benzoylacetone verantwortlich ist: Während die Umsetzung von $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ mit einem Äquivalent Benzoylacetone das Trialkoxy-Derivat **1a** ergibt (Gl. 1), wird aus $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ und Benzoylacetone ebenfalls das Dialkoxo-Derivat (**3d**, Gl. 2) gebildet. Laut ^1H -NMR-Spektrum liegen von **3d** nur zwei Isomere in Lösung vor.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen zeigen, daß Benzoylacetone als verbindende Brücke zwischen verschiedenen Alkoxiden und einem Metallkomplex-Fragment dienen kann. Metallkomplex-Fragmente können an den Phenylrest des Benzoylacetone-Liganden koordiniert werden, ohne daß dabei die Bindung zwischen dem β -Diketonat-Rest und der Alkoxid-Gruppierung beeinträchtigt wird. Die neuen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -substituierten Komplexe **2** sind, wie β -Diketonat-substituierte Metall-Alkoxide selbst^[3], als molekulare Vorstufen für den Sol-Gel-Prozess einsetzbar. Die dabei erhaltenen Metallkomplex-substituierten oxidischen Materialien der idealisierten Zusammensetzung $\text{EO}_x[\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$ sollten sich nach den bei SiO_2 als Matrix-Material gemachten Erfahrungen^[1] durch Thermolyse und Pyrolyse leicht in Komposite der Zusammensetzung $\text{Cr} \cdot \text{EO}_x$ überführen lassen.

Wir danken dem Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft und Verkehr und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und sauerstoffreiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. — IR: Perkin-Elmer Modelle 283 (CaF₂-Küvetten). — ^1H -NMR: Varian T60 und Bruker AC200. — ^{13}C -NMR: Bruker AC200 (50.3 MHz). — MS: Varian MAT-SM-

CH 7 (70 eV). – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Differential-Thermoanalyse, DuPont Thermal Analyzer 990.

Tripropoxy[tricarboxylchrombenzoyl]acetato]-zirkonium (2a): Durch Erhitzen einer Lösung von 0.98 g (3 mmol) $Zr(OPr)_4$ mit 0.49 g (3 mmol) Benzoylacetone in 20 ml Toluol und azeotrope Destillation des entstehenden Alkohols erhält man **1a** als farbloses Öl. Dieses wird in einem Gemisch aus 20 ml Dibutylether und 1 ml THF aufgenommen. Nach Zugabe von 0.68 g (3 mmol) $Cr(CO)_6$ wird 16–18 h unter Rückfluß erhitzt. Lösungsmittel und nicht umgesetztes $Cr(CO)_6$ werden anschließend i. Vak. entfernt. Nach Umkristallisation aus Toluol/Petrolether (20:1) und Trocknen im Hochvak. erhält man ein braunes Pulver. Ausb. 0.90 g (53%), Schmp. 156°C (Zers.). – IR (Nujol): $\nu(CO) = 1970$ (vs), 1900 (vs, br) cm^{-1} . – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.4$ (s, 1H, CH), 4.5 (m, br, 5H, C_6H_5), 3.7 (m, br, 6H, OCH_2), 1.6 [m, br, 9H, $C(O)Me + CCH_2$], 1.0 (br, 9H, Me).

$C_{22}H_{30}CrO_8Zr$ (565.7) Ber. C 46.71 H 5.35
Gef. C 46.93 H 5.49

(Benzoylacetato)di-tert-butoxyaluminium (1b): Man rührt eine Lösung von 1.23 g (5 mmol) Aluminium-tri-tert-butoxid und 0.81 g (5 mmol) Benzoylacetone in 20 ml Toluol 8 h bei 40°C, entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den verbleibenden farblosen Feststoff aus siedendem Heptan um. Bei –30°C fällt **1b** als farbloses, kristallines Pulver an. Ausb. 0.61 g (36%), Schmp. 195°C. – IR (Toluol): $\nu(C=O) 1590$ (s), 1560 (s), $\nu(C=C) 1515$ (vs) cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.3–7.3$ (m, 10H, C_6H_5), 6.23, 6.21, 6.18 (s, 2H, CH), 2.19 [m, 4H, $C(O)Me$], 1.96 [s, 1H, $C(O)Me$], 1.87 [s, 1H, $C(O)Me$], 1.35 (m, 36H, $OCMe_3$).

$C_{18}H_{27}AlO_4$ (334.4) Ber. C 64.65 H 8.14 Gef. C 65.10 H 8.28

Disproportionierung von 1b beim Erhitzen: Eine Lösung von 0.33 g (1.0 mmol) **1b** in 10 ml nBu_2O/THF (10:1) wird 16 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel-Gemisch i. Vak. entfernt. Das farblose Pulver wird mit 3 ml Petrolether gewaschen. Aus der Waschlösung fällt beim Einengen $Al(OtBu)_3$ als farbloses Pulver an, das spektroskopisch im Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wird. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von **1b** und **3b**; Ausb. 0.19 g. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.6$ (m, 5H, C_6H_5), 6.1 und 6.2 (s, 1H, CH), 2.0 und 2.1 [s, 3H, $C(O)Me$], 1.0 (s, 6H, $OCMe_3$). Aus dem Integrations-Verhältnis der CH-Protonen der Benzoylacetone-Liganden und der CH_3 -Protonen der tert-Butoxy-Reste ergibt sich, daß **3b** zu ca. 88% vorliegt.

tert-Butoxybis[tricarboxylchrombenzoyl]acetato]-aluminium (2b): 0.60 g (1.8 mmol) **1b** und 0.40 g (1.8 mmol) $Cr(CO)_6$ werden in 20 ml Dibutylether/THF (10:1) 16 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel und das nicht umgesetzte $Cr(CO)_6$ i. Vak. entfernt und das verbliebene braune Pulver aus Toluol/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.37 g (59%), Schmp. 160°C (Zers.). – IR (Toluol): $\nu(CO) = 1980$ (vs), 1965 (s, sh), 1905 (vs) cm^{-1} . – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.8$ [br s, 2H, $C(O)CHC(O)$], 4.6–4.1 (br m, 10H, C_6H_5 koord.), 1.9 [br s, 6H, $C(O)Me$], 1.3–1.5 (br m, 9H, $OCMe_3$). – MS (70 eV): m/z (%) = 698 (0.09) [M^+], 625 (0.01) [$M^+ - OC_4H_9$], 613 (0.53) [$M^+ - 3 CO$], 560 (0.71) [$M^+ - Cr(CO)_3$], 530 (0.26) [$M^+ - 6 CO$], 422 (0.01) [$M^+ - 2 Cr(CO)_3$], 367 (0.27) [$M^+ - bzacCr(CO)_3$].

$C_{34}H_{27}AlCr_2O_5$ (698.4) Ber. C 51.88 H 3.92
Gef. C 50.93 H 4.51

Bis(benzoylacetato)di-tert-butoxytitan (3c): Zu einer Lösung von 0.68 g (2 mmol) $Ti(OtBu)_4$ in 20 ml Toluol tropft man unter Rühren 0.32 g (2 mmol) Benzoylacetone in 10 ml Toluol. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. entfernt man alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. und nimmt das resultierende Öl in 10 ml Petrolether auf. Bei

–78°C fällt **3c** als farbloses Pulver aus, das abfiltriert und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0.27 g (52% bzgl. $bzac-H$), Schmp. 95°C. – IR (Nujol): $\nu(C=O) 1585$ (s), 1550 (vs), $\nu(C=C) 1515$ (vs) cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.5$ (m, 10H, C_6H_5), 6.1 (m, 2H, CH), 2.1 [m, 3H, $C(O)Me$], 1.90 [s, 1.5H, $C(O)Me'$], 1.97 [s, 1.5H, $C(O)Me''$], 1.25 (m, 18H, $OCMe_3$). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 192.5, 188.9$ (CO), 182.6, 179.3 ($C'O$), 137.8, 131.1, 128.2, 127.5 (C_6H_5), 98.8, 98.1 (CH), 84.1 ($OCMe_3$), 32.1, 31.1 ($OCMe_3$), 27.6, 26.5 [$C(O)Me$].

Röntgenstrukturanalyse von 3c: Farblose Kristalle (0.2 × 0.2 × 0.1 mm) aus Petrolether durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur. – *Zellparameter*: monoklin, $a = 1502.0(3)$, $b = 1070.1(2)$, $c = 1850.1(3)$ pm, $\beta = 90.75(1)^\circ$, $V = 2973 \cdot 10^6$ pm³, Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), $d_{ber.} = 1.15$ g/cm³. – *Datensammlung*: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von je 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflex-Intensität im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei Raumtemperatur mit $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator) nach der ω/θ -Scan-Methode. Nach Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptions-Korrektur ($\mu = 3.2$ cm⁻¹, min. Transmission 84.7%) wurden 4925 unabhängige Strukturfaktoren erhalten. – *Lösung der Struktur*: SHELXS (direkte Methoden). Die Lagen der

Tab. 1. Atomkoordinaten von **3c**. Die mit * gekennzeichneten Atome wurden isotrop verfeinert

Atom	x	y	z	B(equ.)
Ti	0.2689(1)	0.1770(2)	0.1418(1)	5.92(5)
O1	0.2120(4)	0.0455(6)	0.0812(3)	5.6(2)
O2	0.1598(4)	0.1679(6)	0.2082(3)	5.7(2)
O3	0.1800(4)	0.2967(5)	0.0862(3)	6.6(2)
O4	0.2981(4)	0.3299(6)	0.2012(3)	6.3(2)
O5	0.3257(4)	0.0679(6)	0.1979(3)	7.2(2)
O6	0.3525(4)	0.2144(6)	0.0767(3)	7.5(2)
C1	0.1678(6)	0.0537(8)	0.0216(5)	4.8(3)
C2	0.1329(5)	0.2358(8)	0.2577(4)	4.5(2)
C3	0.1373(6)	0.276(1)	0.0253(5)	6.8(3)
C4	0.2556(6)	0.3828(8)	0.2529(5)	6.0(3)
C5	0.3725(7)	-0.022(1)	0.2403(6)	9.8(4)
C6	0.4148(8)	0.260(1)	0.0258(6)	13.1(4)
C7	0.1797(6)	0.3418(9)	0.2849(5)	5.7(3)
C8	0.1295(6)	0.1610(9)	-0.0093(5)	5.7(3)
C11	0.1542(5)	-0.0659(8)	-0.0209(4)	4.5(2)*
C12	0.2217(6)	-0.1554(9)	-0.0099(5)	6.1(3)*
C13	0.2141(7)	-0.268(1)	-0.0518(6)	9.5(3)*
C14	0.1422(7)	-0.283(1)	-0.0970(6)	8.2(3)*
C15	0.0754(7)	-0.196(1)	-0.1074(6)	8.6(3)*
C16	0.0838(6)	-0.084(1)	-0.0672(5)	6.7(3)*
C21	0.0488(5)	0.2051(8)	0.2927(5)	5.2(2)*
C22	-0.0084(6)	0.2979(9)	0.3186(5)	5.8(2)*
C23	-0.0904(6)	0.265(1)	0.3457(5)	7.1(3)*
C24	-0.1150(6)	0.144(1)	0.3506(6)	7.9(3)*
C25	-0.0585(7)	0.050(1)	0.3268(6)	7.6(3)*
C26	0.0230(6)	0.0798(9)	0.2972(5)	5.5(2)*
C31	0.0946(7)	0.391(1)	-0.0046(6)	8.5(3)
C41	0.3054(7)	0.497(1)	0.2829(6)	9.1(4)
C51b	0.310(2)	0.013(3)	0.321(2)	6.4(8)*
C51a	0.322(2)	-0.073(3)	0.300(2)	6.4(8)*
C51c	0.286(3)	-0.117(4)	0.267(2)	13(1)*
C52b	0.469(2)	-0.024(3)	0.248(2)	8(1)*
C52a	0.386(2)	-0.135(3)	0.184(2)	8(1)*
C52c	0.439(2)	-0.093(3)	0.188(2)	9(1)*
C53b	0.339(2)	-0.146(4)	0.235(2)	12(1)*
C53a	0.456(2)	0.069(3)	0.270(1)	5.6(7)*
C53c	0.417(3)	0.052(4)	0.294(2)	13(1)*
C61a	0.379(2)	0.169(3)	-0.045(1)	4.4(6)*
C61c	0.368(2)	0.419(3)	0.031(2)	6.5(8)*
C61b	0.502(3)	0.264(4)	0.022(2)	13(1)*
C62a	0.507(2)	0.272(3)	0.073(2)	6.5(8)*
C62b	0.435(2)	0.142(4)	-0.024(2)	11(1)*
C62c	0.378(2)	0.389(3)	-0.006(2)	9(1)*
C63b	0.438(3)	0.385(4)	0.046(2)	13(1)*
C63a	0.510(2)	0.181(4)	0.054(2)	10(1)*
C63c	0.396(2)	0.239(3)	-0.050(2)	7.7(9)*

Wasserstoff-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Mit Ausnahme der Phenyl-Kohlenstoffatome und der Methyl-Kohlenstoffatome der Butylgruppen wurden alle übrigen Atome mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert (Enraf-Nonius SDP). Die *tert*-Butylgruppen sind fehlgeordnet; für jedes Kohlenstoffatom der Methylgruppen wurden drei alternative Lagen (in Tab. 1 als a, b und c gekennzeichnet) mit dem Gewicht 0.33 verfeinert. $R = 0.096$, $R_w = 0.073$ für 1823 Reflexe mit $F_o \geq 2.06\sigma(F_o)$; $w = 1$. In Tab. 1 sind die Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome wiedergegeben^[13].

Di-tert-butoxybis[(tricarboxylchrombenzoyl)acetato]-titan (2c): Eine Lösung von 0.25 g (0.48 mmol) **3c** und 0.21 g (1 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 20 ml $\text{Bu}_2\text{O}/\text{THF}$ (10:1) wird 16 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel und nicht umgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden danach i. Vak. entfernt. Man erhält **2c** als schwach grünes Pulver, das auch nach Umkristallisation aus Toluol/Petrolether (1:10) noch durch unumgesetztes **3c** und *t*BuO-ärmere Produkte verunreinigt ist. – IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 1970$ (vs), 1895 (vs) cm^{-1} . – ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 7.7, 7.5, 7.3$ (m, 2H, C_6H_5), 6.2 (s, 2H, CH), 5.6 [br, 8H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$], 2.0 [br, 6H, C(O)Me], 1.3 (br, 15H, OCMe_3).

Bis(benzoylacetato)di-tert-butoxyzirkonium (3d): Eine Lösung von 0.39 g (1.0 mmol) $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ und 0.16 g (1.0 mmol) Benzoylacetone in 10 ml Toluol wird 2 h bei 40 °C gerührt. Danach wird die Lösung auf die Hälfte eingengt, und es werden 5 ml Petrolether zugefügt. Beim Abkühlen auf –30 °C fällt **3d** als farbloses Pulver aus, das abfiltriert und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0.21 g (75% bzgl. bzac–H), Schmp. 107 °C. – IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1585 (s), 1555 (vs), $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1515 (vs) cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 7.45$ (m, 10H, C_6H_5), 6.29, 6.27 (s, 2H, CH), 2.19, 2.13 [s, 6H, C(O)Me], 1.29, 1.24 (s, 18H, OCMe_3). – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 192.8, 191.6$ (CO), 181.9, 181.1 (C'O), 137.9, 131.5, 128.1, 127.7 (C_6H_5), 99.3, 98.9 (CH), 75.6 (OCMe_3), 32.3, 31.2 (OCMe_3), 27.7 [C(O)Me].

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Zr}_2$ (559.8) Ber. C 60.08 H 6.48
Gef. C 59.63 H 6.36

CAS-Registry-Nummern

1a: 138541-63-6 / **1b**: 138541-58-9 / **2a**: 138541-57-8 / **2b**: 138541-60-3 / **2c**: 138541-61-4 / **3b**: 138541-59-0 / **3c**: 138661-28-6 / **3d**: 138541-62-5 / $\text{Cr}(\text{CO})_6$: 13007-92-6

- * Herrn Professor *Wolfgang Beck* zum 60. Geburtstag gewidmet.
- ^[1] 7. Mitteilung: B. Breitscheidel, J. Zieder, U. Schubert, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 559–566.
- ^[2] R. C. Mehrotra, R. C. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London, **1983**; R. C. Mehrotra, R. C. Bohra, D. P. Gaur, *Metal β -Diketonates and Allied Derivatives*, Academic Press, London, **1978**.
- ^[3] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 65–76; C. Sanchez, J. Livage, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 513–521; C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics* (Hrsg.: J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich), J. Wiley & Sons, Inc., New York, **1988**, S. 77–87; J. Livage, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1986**, *73*, 717–724.
- ^[4] R. K. Mehrotra, R. C. Mehrotra, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 795–798.
- ^[5] A. Yamamoto, S. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4344–4348.
- ^[6] U. B. Saxena, A. K. Rai, V. K. Mathur, R. C. Mehrotra, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 904–907.
- ^[7] J. H. Wengrovius, M. F. Garbaskas, E. A. Williams, R. C. Going, P. E. Donahue, J. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *108*, 982–989.
- ^[8] N. Serpone, R. C. Fay, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1835–1843.
- ^[9] R. C. Fay, A. F. Lindmark, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2118–2127.
- ^[10] D. C. Bradley, C. E. Holloway, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 282–285; J. F. Harrod, K. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 696–697.
- ^[11] U. Schubert, E. Arpac, W. Glaubitt, A. Helmerich, C. Chau-Mu, *Chem. Mater.*, im Druck.
- ^[12] D. Wright, D. A. Williams, *Acta Cryst., Sect. B*, **1968**, *24*, 1107–1114.
- ^[13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, DW-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55823, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[388/91]