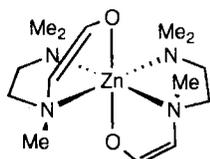


und O₂ ist im Vergleich zu den Amidinen **2** deutlich vermindert. **3a, c, d** lösen sich in unpolaren Solvenzien wie *n*-Pentan sehr gut und sublimieren ausweislich der CI-Massenspektren als monomere Spezies. Bei annähernd gleicher Molmasse scheint die Größe des Metallzentrums für die Flüchtigkeit ausschlaggebend zu sein. So sublimiert **3a** bei 85°C/10⁻² mbar [*r*(Mn²⁺) = 80 pm], **3d** bei 75°C/10⁻² mbar [*r*(Zn²⁺) = 74 pm] und **3c** bei 67°C/10⁻² mbar [*r*(Co²⁺) = 72 pm]. Das analoge Cadmium-Derivat [*r*(Cd²⁺) = 86 pm] sublimiert bei 90°C/10⁻² mbar^[1a]. Ein ähnlicher Trend läßt sich auch bei Lanthanoid-Komplexen beobachten^[9].

Vergleiche lassen sich nur mit von Buhro et al. beschriebenen, mäßig flüchtigen Zinkalkoxiden^[10] anstellen. Die dort angegebenen Sublimationstemperaturen (170–225°C/10⁻⁴ Torr) liegen allerdings viel höher als bei dem Zinkalkoxid **3d** (75°C/10⁻² mbar). Auch sind die bekannten Zinkalkoxide im Gegensatz zu **3d** nur unvollständig sublimierbar (Sublimationsausb. 34–80%). Wie außerdem die monomere Struktur des aminofunktionalisierten Alkoxids **7** zeigt^[10], ist Donorfunktionalität allein kein hinreichendes Kriterium für hohe Flüchtigkeit und thermische Stabilität. Zusätzlich müssen die Metallzentren zur Herabsetzung der Reaktivität sterisch hinreichend abgeschirmt sein.

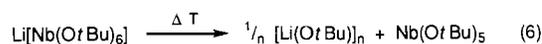
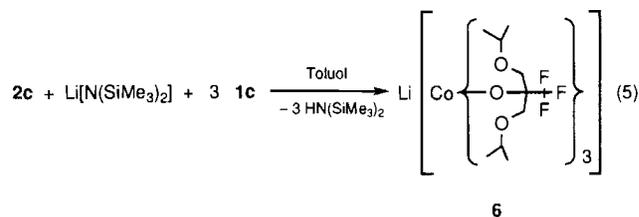


7

Aufgrund ihrer Flüchtigkeit und der CI-Massenspektren müssen für die neuen Metallalkoxide einkernige Strukturen angenommen werden.

Wie subtil die Nuclearität vom sterischen Anspruch der Liganden abhängt, zeigt der Austausch der Donorgruppen –O*i*Pr gegen –OEt in **1b**: Unter *Dimerisierung* entsteht der Komplex **4**, ein orangefarbenes Öl mit entsprechend geringerer Flüchtigkeit (120°C/10⁻² mbar). Auch der Ersatz der *tert*-Butyl- von **3d** durch die sterisch weniger anspruchsvolle CF₃-Gruppe (van der Waals-Radien 200 pm für CH₃, 134 pm für F) führt zu Dimerisierung: Das Cobaltalkoxid **5**, eine „kobaltblaue“ Verbindung, sublimiert bei 115°C/10⁻² mbar, d.h. ca. 48°C oberhalb des monomeren **3d**.

Diese Assoziationsneigung kann zur Synthese des heterodimetallischen Lithium-Cobalt-Alkoxids **6** gemäß Gl. (5) genutzt werden. Hierzu setzt man zuerst das Cobalt(II)-amid **2c** mit dem Lithiumamid Li[N(SiMe₃)₂] um und läßt auf den entstehenden „at“-Komplex Li[Co{N(SiMe₃)₂}₃]^[8c,11] einen dreifachen Überschuß des Alkohols **1c** einwirken. Das tiefblaue **6** ist sehr gut in Toluol, weniger gut in *n*-Hexan löslich. Es sublimiert unzersetzt bei 90°C/10⁻² mbar. Wir führen diese unerwartete Stabilität auf die intramolekulare Chelatbildung durch die Etherfunktionen des Liganden zurück, wodurch eine für Lithium günstige, d.h. stabile Vierfachkoordination^[12] zustandekommt. Ohne diesen Vorteil wäre wohl eine Art Disproportionierung ähnlich wie im Literaturbeispiel der Gl. (6)^[13] fällig. Auf diese Weise erfolgt eine Zersetzung des Zweikernkomplexes mit der Folge, daß die Komponenten ihre eigenen Folgereaktionen zeigen.



Die Synthese von **6** zeigt, daß mit geeigneten Liganden für technisch relevante Elementkombinationen (z.B. LiNbO₃) bimetallische Vorstufen mit korrekten Metall-Atom-Verhältnissen realisierbar sind. Über solche Alkoxide wird gesondert berichtet^[15].

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, der Zentralforschung der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium N.W.H.) danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Firma Chemetall (Langelsheim) für großzügige Chemikalienspenden, Herrn apl. Prof. Dr. F. R. Kreißl für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dipl.-Chem. F.-R. Klin-gan für NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in ausgeheizten Glasapparaturen unter *rigorosem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit* durchgeführt (kombinierte Glovebox/Vakuum-Technik). (Trifluormethyl)essigsäure-an-

hydrid (Fa. Aldrich GmbH) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. $\text{ClMg}(\text{CH}_2\text{O}i\text{Pr})$ wurde nach Lit.^[14], **1a**, **b** nach Lit.^[15a] dargestellt. Lösungsmittel waren nach üblichen Methoden getrocknet, mit gereinigtem Argon (99.996%) gesättigt, über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt und vor Gebrauch feuchtigkeitskontrolliert (Karl-Fischer-Titration, <3 ppm H_2O). – IR: Nicolet FT-5DX. – NMR: Jeol JMX-GX-400. – MS: Finnigan MAT 90. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts (Leitung: M. Barth).

1) *1,3-Bis(1-methylethoxy)-2-(trifluormethyl)-2-propanol (1c)*: Zu einer Lösung von 0.29 mol $\text{ClMg}(\text{CH}_2\text{O}i\text{Pr})$ in 180 ml THF werden bei -10°C innerhalb 30 min 9.14 g (43.5 mmol) $(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ in 20 ml THF getropft. Es wird 38 h gerührt, dann der Ansatz auf 60 g Eis gegossen, mit NH_4Cl -Lösung neutralisiert und dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird mit NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen und dann mit MgSO_4 getrocknet. Nach Verdampfen des Ethers i.Vak. wird der Rückstand bei $50^\circ\text{C}/2$ mbar destilliert, Ausb. 11.30 g (53%). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3504$ (br) cm^{-1} m, 2976 s, 2937 m, 2881 m, 1473 m, 1373 s, 1241 m, 1182 ss, 1159 ss, 1129 ss, 1094 s, 1061 s, 939 m, 925 m, 835 m, 681 m, 534 w, 506 w, 459 m. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0.95$ (d, 12H); 3.33 (hep, 2H); 3.55 (d, 4H). – $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}_3$ (244.25): ber. C 49.17, H 7.84; gef. C 48.3, H 8.04.

2) *Bis[2-(2,2-dimethylethyl)-1,3-bis(1-methylethoxy)-2-propanolato]mangan(II) (3a)*: Zu einer Lösung von 0.84 g (1.87 mmol) **2a** in 15 ml *n*-Hexan werden bei -30°C 0.87 g (3.75 mmol) **1a** getropft. Anschließend wird 16 h bei 25°C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und das rosafarbene Produkt bei $85^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar sublimiert. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1161$ cm^{-1} m, 1146 s, 1126 ss, 1103 m, 1093 m, 1076 s, 1068 s, 1052 sh, 1036 m, 996 w, 964 m, 937 w, 899 w, 849 w, 830 w, 814 w, 625 w, 605 w, 588 m, 482 w, 469 w, 449 m. – MS (CI), m/z (%): 519 (80) [M + 1], 445 (8) [M – $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$], 233 (100) [HOR + H], 215 (24) [HOR – OH], 157 (58) [HOR – $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$]. – $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{MnO}_6$ (517.65): ber. C 60.33, H 10.51; gef. C 59.84, H 10.27.

3) *Bis[2-(2,2-dimethylethyl)-1,3-bis(1-methylethoxy)-2-propanolato]cobalt(II) (3c)*: Zu einer Lösung von 0.39 g (1.02 mmol) **2c** in 30 ml *n*-Hexan werden bei -30°C 0.47 g (2.04 mmol) **1a** getropft. Anschließend wird 18 h bei 25°C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und das lindgrüne Produkt bei $67^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar sublimiert. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1155$ cm^{-1} s, 1137 s, 1125 s, 1085 m, 1051 sh, 1038 ss, 1016 w, 959 s, 910 w, 856 w, 829 w, 634 m, 571 w, 502 w. – MS (CI), m/z (%): 522 (63) [M + 1], 449 (4) [M – $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$], 293 (10) [CoOR], 233 (100) [HOR + H], 215 (30) [HOR – OH], 157 (63) [HOR – $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$]. – $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{CoO}_6$ (521.6): ber. C 59.87, H 10.43; gef. C 59.52, H 9.93.

4) *Bis[2-(2,2-dimethylethyl)-1,3-bis(1-methylethoxy)-2-propanolato]zink(II) (3d)*: Zu einer Lösung von 0.43 g (1.12 mmol) **2d** in 20 ml *n*-Hexan werden bei -30°C 0.52 g (2.25 mmol) **1a** getropft. Anschließend wird 20 h bei 25°C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und das farblose Produkt bei $75^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar sublimiert. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1159$ cm^{-1} sh, 1147 s, 1126 ss, 1100 m, 1078 s, 1067 s, 1051 m, 1043 m, 1024 w, 1002 w, 962 m, 936 w, 895 w, 828 w, 652 w, 624 m, 585 w, 473 w, 446 w. – MS (CI), m/z (%): 528 (29) [M], 438 (16) [M – $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$], 233 (45) [HOR + H], 157 (39) [HOR – $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$]. – $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{ZnO}_6$ (528.1): ber. C 59.14, H 10.31; gef. C 59.15, H 10.04.

5) *Bis[bis[2-(2,2-dimethylethyl)-1,3-diethoxy-2-propanolato]eisen(II)] (4)*: Zu einer Lösung von 0.76 g (1.68 mmol) **2b** in 25 ml *n*-Hexan werden bei -30°C 0.69 g (3.37 mmol) **1b** getropft. Anschließend wird 16 h bei 25°C gerührt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt und das orangefarbene, zähviskose Produkt bei

$120^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar destilliert. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1162$ cm^{-1} s, 1143 s, 1103 ss, 1066 ss, 1026 s, 982 s, 956 sh, 932 m, 901 m, 876 s, 847 m, 830 m, 804 w, 748 w, 651 m, 580 w, 564 m, 533 w, 502 m, 445 w. – MS (CI neg.), m/z (%): 941 (30) [M + O], 925 (9) [M], 666 (100) [Fe(OR)₃]. – $\text{C}_{44}\text{H}_{92}\text{Fe}_2\text{O}_{12}$ (924.9): ber. C 57.14, H 10.03; gef. C 57.03, H 10.04.

6) *Bis[bis[1,3-bis(1-methylethoxy)-2-(trifluormethyl)-2-propanolato]cobalt(II)] (5)*: Zu einer Lösung von 0.75 g (2.09 mmol) **2c** in 20 ml *n*-Hexan wird bei -30°C 1.02 g (4.18 mmol) **1c** getropft. Anschließend wird 16 h bei 25°C gerührt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt. Das kobaltblaue Produkt sublimiert man bei $115^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1177$ cm^{-1} sh, 1132 ss, 1091 ss, 1024 m, 986 m, 966 m, 952 m, 938 m, 924 m, 835 m, 817 m, 715 w, 693 m, 644 w, 607 w, 558 w. – MS (CI neg.), m/z (%): 991 (25) [M], 932 (8) [M – $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$]. – $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{Co}_2\text{F}_6\text{O}_{12}$ (1090.8): ber. C 41.04, H 6.65; gef. C 41.40, H 5.96.

7) *Lithium(tris[1,3-bis(1-methylethoxy)-2-(trifluormethyl)-2-propanolato]cobaltat(II)) (6)*: Zu einer Lösung von 0.79 g (2.07 mmol) **2c** und 0.35 g (2.07 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 30 ml Toluol wird bei -30°C 1.52 g (6.22 mmol) **1c** getropft. Anschließend wird 16 h bei 25°C gerührt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt und der tiefblaue Rückstand bei $90^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar sublimiert. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1191$ cm^{-1} sh, 1173 sh, 1057 ss, 1128 s, 1082 s, 1061 m, 1028 sh, 984 w, 956 w, 941 w, 926 w, 906 m, 840 m, 829 w, 762 vw, 689 m, 639 m, 607 m, 537 w, 513 w, 485 w, 422 vw. – $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{CoF}_9\text{LiO}_9$ (795.6): ber. C 45.29, H 6.84; gef. C 44.72, H 6.20.

- [1] [15a] W. A. Herrmann, N. W. Huber, T. Priermeier, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 102–104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 105–107. – [15b] W. A. Herrmann, N. W. Huber, R. Anwander, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1127–1130. – [15c] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Denk, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2399–2405.
- [2] K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 969–995.
- [3] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, **1978**.
- [4] Beispiele: [4a] R. K. Minhas, J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meemtsa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6710–6717. – [4b] M. Bochmann, G. Wilkinson, G. B. Young, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1863–1871. – [4c] R. A. Bartlett, J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2888–2894, und zitierte Literatur. – [4d] K. Köhler, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schidt, G. Freire-Erdbrügger, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 921–926. – [4e] H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2303–2309. – [4f] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6724–6725.
- [5] [5a] P. M. Jeffries, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4503–4509. – [5b] A. P. Purdy, C. F. George, J. H. Callahan, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2812–2819. – [5c] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1907–1918. – [5d] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, W. Rouwen, *Polyhedron* **1992**, *11*, 375–379.
- [6] W. A. Herrmann, N. W. Huber, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] [7a] B. D. Murray, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7011–7015. – [7b] M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2547–2551. – [7c] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1963**, *64*, 1007–1011. – [7d] H. Bürger, W. Sawon, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 113–120.
- [8] [8a] K. J. Weese, R. A. Bartlett, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2409–2413. – [8b] R. L. Geerts, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1803–1805. – [8c] M. M. Olmstead, P. P. Power, G. Sigel, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1027–1033.
- [9] D. C. Bradley, J. S. Gothra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021–1023.

- ^[10] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4646–4652.
- ^[11] ^[11a] B. D. Muray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4584–4588. – ^[11b] T. Don Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2271–2276.
- ^[12] H. Schumann, P. R. Lee, J. Loebel, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1897–1900.
- ^[13] D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1317–1320, und zitierte Literatur.
- ^[14] K. Nützel in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) Bd. XIII/2a* (Hrsg.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1973**, S. 115.
- ^[15] W. A. Herrmann, N. W. Huber, Publikation in Vorbereitung.

[386/93]