

Über Chelate von Zirkonium und Hafnium mit 1.3-Dicarbonylverbindungen

Von LEOPOLD WOLF und CHRISTOF TRÖLTZSCH¹⁾

Inhaltsübersicht

Unter Verwendung von 1.3-Diketonen, deren Chelatring mit aromatischen Resten substituiert ist, wurden teilweise nach neuen Methoden, einige Zirkoniumchelate der Zusammensetzung $(1.3\text{-Diketon})_2\text{ZrX}_2$, $(1.3\text{-Diketon})_3\text{ZrX}$ und $(1.3\text{-Diketon})_4\text{Zr}$ $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , J^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) sowie zwei entsprechende Hafniumchelate dargestellt und hinsichtlich ihrer Konstitution diskutiert. Es wurde ein Zusammenhang zwischen dem Grad der Substitution des Chelatrings mit aromatischen Resten und dem Typ des entstehenden Chelates unter sonst gleichen Darstellungsbedingungen gefunden.

Obgleich 1.3-Diketone mit Zirkonium und Hafnium sehr stabile Chelate bilden und deshalb zur Trennung beider durch Flüssig-Flüssig-Extraktion Verwendung finden²⁾ waren zu Beginn dieser Arbeit nur wenige derartige Chelate isoliert und untersucht worden³⁻⁹⁾.

Das erschien jedoch von Interesse, da an beiden Elementen die Koordinationszahlen 6, 7 und 8 beobachtet worden waren. Da anzunehmen ist, daß eine Abschwächung des Doppelbindungscharakters der C=O-Valenzschwingung im Metallchelate von 1.3-Diketonen, leicht erkennbar durch die Verschiebung der entsprechenden Absorption im Infrarot nach kleineren Wellenzahlen, mit einer Verstärkung der Me-O-Bindung verbunden ist, war versucht worden, aus Infrarotdaten auf Chelatstabilitäten zu schließen¹⁰⁾¹¹⁾. Daß der Erfolg bei Chelaten verschiedener 1.3-Diketone

¹⁾ CHRISTOF TRÖLTZSCH, Inaugural-Dissert. Leipzig 1960.

²⁾ E. H. HUFFMANN u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **77**, 881 (1955).

³⁾ W. BILTZ u. J. A. CLINCH, Z. anorg. Chem. **40**, 218 (1904).

⁴⁾ G. v. HEVESY u. M. LÖGSTRUP, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1890 (1926).

⁵⁾ G. T. MORGAN u. R. A. BOWEN, J. chem. Soc. London **125**, 1252 (1924).

⁶⁾ W. DILTNEY, J. prakt. Chem. **111**, 147 (1925).

⁷⁾ G. JANTSCH, J. prakt. Chem. (2) **115**, 7 (1927).

⁸⁾ E. M. LARSEN u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **75**, 5107 (1953).

⁹⁾ R. CH. FREIDLINA u. Mitarb., Izvestija Akad. Nauk. SSSR, Otdelenije chim. Nauk 1957/43.

¹⁰⁾ L. J. BELLAMY u. R. F. BRANCH, J. chem. Soc. London 1954/4491.

¹¹⁾ H. F. HOLTZCLAW u. J. P. COLLMAN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3318 (1957).

mit einem bestimmten Metall ausblieb, kann auf Beeinflussung der in Lösung ermittelten Chelatstabilitäten durch unterschiedliche Solvataion der verschiedenen Chelate zurückgeführt werden¹²⁾.

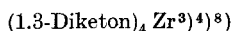
Aus Infrarotdaten von anderen Autoren¹³⁾¹⁴⁾¹¹⁾ und uns¹⁾ schlossen wir auf einen mit zunehmender Anzahl der Phenylreste abnehmenden Doppelbindungscharakter der C=O-Valenz in der Reihe der Kupferchelate von

- Pentandion-(1.4)
 1.3-Diphenyl-propandion-(1.3) I
 1-p-Biphenyl-butandion-(1.3) II
 1-Phenyl-3-p-biphenyl-propandion-(1.3) III
 1.3-Bis-(p-biphenyl)-propandion-(1.3) IV

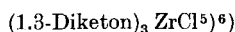
Deshalb erschien uns die Verwendung dieser und ähnlich gebauter 1.3-Diketone bei unseren Untersuchungen im Sinne der oben angeführten Annahme von Interesse. Vorteilhaft ist gleichzeitig die durch die sperrigen Arylreste behinderte Solvataion des Zentralatoms und die dadurch bedingte geringe Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Zirkoniumchelate.

Zur Darstellung der Chelate waren bisher folgende Methoden bekannt:

A. Eine wäßrige Lösung von $ZrOCl_2$ oder $ZrO(NO_3)_2$ wird mit dem 1.3-Diketon versetzt und mit Na_2CO_3 -Lösung annähernd neutralisiert. Es entstehen Chelate der Formel

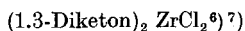


B. $ZrCl_4$ wird mit einer Lösung des 1.3-Diketons in Chloroform oder Benzol zum Sieden erhitzt. Unter Entweichen von HCl entstehen Chelate der Formel



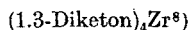
Dieselben Chelate werden auch durch Umsetzung von $ZrCl_4$ mit Bis-(1.3-diketonato)-kupfer unter Bildung von $CuCl_2$ erhalten⁵⁾.

Bei tiefen Temperaturen in Äther entstehen Chelate der Formel



An der Zusammensetzung der Chelate ändert auch ein Überschuß an 1.3-Diketon nichts.

C. Eine 0.1 n salzsaure Lösung von $ZrOCl_2$ wird mit einer Lösung des 1.3-Diketons in Benzol geschüttelt. Durch Einengen der Benzol-Phase erhält man Chelate der Formel

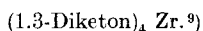


¹²⁾ J. G. JONES u. Mitarb., J. chem. Soc. London 1958/2001.

¹³⁾ R. WEST u. R. RILEY, J. inorg. nuclear Chem. 5, 295 (1958).

¹⁴⁾ R. L. BELFORD u. Mitarb., J. inorg. nuclear Chem. 2, 11 (1956).

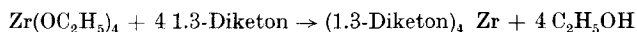
D. Tetrakis-(2.4-pentandionato)-zirkonium wird mit dem 1.3-Diketon im Vakuum geschmolzen. Pentandion-(2.4) destilliert ab, und es entsteht ein Chelat der Formel



Die Methoden A. und C. sind nur bei in wasserhaltigen Medien stark dissoziierenden 1.3-Diketonen, wie Pentandion-(2.4) und fluorierten 1.3-Diketonen, anwendbar und schieden bei unseren erwartungsgemäß wenig dissoziierenden 1.3-Diketonen aus.

Methode D. war entwickelt worden, um auch mit schwächer sauren 1.3-Diketonen Chelate der Formel $(1.3\text{-Diketon})_4 \text{Zr}$ zu erhalten.

E. Wir fanden, daß eine nach¹⁵⁾ leicht herstellbare Lösung von Zirkoniumtetraäthylat in Benzol mit 1.3-Diketonen ebenfalls derartige Chelate nach der Gleichung



liefert, wobei höhere Temperaturen und Zersetzungserscheinungen vermieden werden.

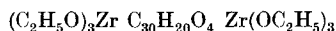
Nach dieser Methode E konnten wir auch mit den Bis-(1.3-diketonen)

3.4-Dibenzoyl-hexandion-(2.5) VIII

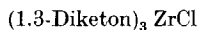
1.4-Diphenyl-2.3-dibenzoyl-butandion-(1.4) IX

1.5-Diphenyl-2.4-dibenzoyl-pentandion-(1.5) X

Zirkoniumchelate erhalten, wobei wir hinsichtlich näherer und experimenteller Angaben auf¹⁾ verweisen möchten. VIII liefert noch ein Kupferchelat¹⁾, VIII und X liefern Aluminiumchelate¹⁶⁾, von IX ist bisher noch kein Chelat bekannt. Infolge großer Zersetzlichkeit durch Feuchtigkeit sind die analytischen Ergebnisse unbefriedigend, doch wird der Zusammensetzung des orangefarbenen Chelates von IX am besten die Formel



gerecht. Benzolische Lösungen von Zirkoniumchloridäthylaten $(\text{ZrCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{ZrCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)$ ergaben ebenso wie ZrCl_4 nach Methode B mit überschüssigen 1.3-Diketonen, enthaltend zwei Phenylreste, Chelate der Formel



mit 1.3-Diketonen, enthaltend drei oder vier Phenylreste, Chelate der Formel



F. Ohne Verwendung von ZrCl_4 oder dem daraus erhältlichen $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ gelang die Darstellung von Chelaten mit alkoholischen Lö-

¹⁵⁾ D. C. BRADLEY u. W. WARDLAW, J. chem. Soc. London 1951/280.

¹⁶⁾ TH. R. PATTERSON u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 81, 4213 (1959).

sungen hydratisierter Zirkoniumverbindungen. (Über die Darstellung von $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ aus $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ vgl. ¹⁷⁾.)

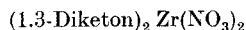
Bemerkenswert erscheint, daß hierbei nicht wie bei B. wenigstens der Hauptteil der entstehenden Säure entfernt wird, ja, daß bei der Darstellung von Tris-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkoniumchlorid selbst ein Zusatz von 20 Vol.-% der Mischung an halbverdünnter Salzsäure die Chelatbildung nicht merklich beeinträchtigt.

Falls man Methode B mit ZrJ_4 unter Verwendung von I durchzuführen versucht, erhält man, vermutlich infolge Reduktionswirkung des entstehenden HJ, undefinierbare Produkte.

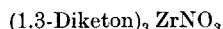
Nach F. entsteht jedoch glatt das dem bekannten Chlorid und dem von uns dargestellten Bromid entsprechende Jodid.

Die Zusammensetzung der nach den genannten Methoden dargestellten Chelate geht aus Tab. 1 hervor.

Während der Durchführung der Arbeit wurde bekannt¹⁸⁾, daß $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit 2 Molen 1.3-Diketon unter Benzol Chelate der Formel



liefert. Chelate der Formel



sind aus ersteren unter anderen durch Umsatz mit 1 Mol des entsprechenden Chelates der Formel $(1.3\text{-Diketon})_4 \text{Zr}$ zugänglich. Durch Umsetzen von $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ mit 2 Molen I in Chloroform erhielten wir ebenfalls das Dinitrat, das mit Tetrakis-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkonium das Mononitrat ergab.

Die untersuchten Chelate von 1.3-Diketonen sind fahl bis intensiv gelb gefärbte, kristalline Substanzen mit Schmelzpunkten zwischen 200° und 300°. Bis-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkoniumsulfat zeigt bis 350° weder Schmelzen noch Zersetzung. Mit Ausnahme des letzteren sind sämtliche Chelate mehr oder weniger löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Dioxan. Sämtliche Chelate lösen sich in Nitrobenzol. Wird eine derartige Lösung mit Wasser geschüttelt, so zerfällt das Chelat in 1.3-Diketon und Zirkoniumdioxid-Hydrat.

Tris-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkoniumchlorid ist schwerer in Benzol löslich als das entsprechende Hafniumchelate: Das z. B. beim Umkristallisieren von 4 g eines Präparates mit 2,2% HfO_2 aus

¹⁷⁾ D. C. BRADLEY u. Mitarb., J. chem. Soc. London 1952/2032.

¹⁸⁾ E. BRAININA u. Mitarb., Iswesstija Akad. Nauk SSSR, Otdelenije chim. Nauk 1958/937.

Tabelle 1

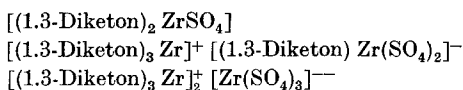
Methode	D	B	E		F
1.3-Diketone = Dik.					
1.3-Diphenyl-propandion-(1.3)	I Dik ₄ Zr Dik ₄ Hf	Dik ₃ ZrCl Dik ₃ ZrBr	Dik ₃ ZrCl	Dik ₄ Zr	ZrOCl ₂ · 8 H ₂ O/Äthanol; Dik ₃ ZrCl Dik ₃ HfCl
1-p-Biphenyl-butandion-(1.3)	II Dik ₄ Zr	Dik ₃ ZrCl	Dik ₃ ZrCl		ZrOJ ₂ · 8 H ₂ O/Äthanol; Dik ₃ ZrJ
1-Phenyl-3-p-biphenyl-propandion-(1.3)	III	Gemische	Dik ₄ Zr	Dik ₄ Zr	Zr(SO ₄) ₂ · 4 H ₂ O/Methanol;
1.3-Bis-(p-biphenyl)-propandion-(1.3)	IV	Dik ₄ Zr	Dik ₄ Zr	Dik ₄ Zr	(Dik ₃ Zr) ₂ Zr(SO ₄) ₃
1.2.3-Triphenyl-propandion-(1.3)	V	Dik ₄ Zr			
1.3-Bis-(1-naphthyl)-propandion-(1.3)	VI			Dik ₄ Zr	ZrOCl ₂ · 8 H ₂ O/Äthanol; Dik ₄ Zr
1.3-Bis-(2-naphthyl)-propandion-(1.3)	VII			Dik ₄ Zr	

450 ml Benzol sich abscheidende Kristalliat enthält nurmehr 1,7% HfO_2 , das nach Einengen der Mutterlauge erhaltene Kristalliat dagegen 3,5% HfO_2 .

In Alkoholen löst sich nur Tris-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato-)zirkoniumjodid.

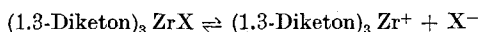
In den Chelaten der Formel $(1.3\text{-Diketon})_4\text{Zr}$ darf die Koordinationszahl 8 als gesichert gelten.

Im Bis-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato-)zirkoniumsulfat dürfte die Koordinationszahl 6 vorliegen, doch stehen folgende drei Strukturen zur Diskussion



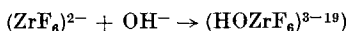
Das Löslichkeitsverhalten und die Unschmelzbarkeit machen eine der beiden salzartigen Strukturen wahrscheinlich, ebenso seine in Nitrobenzol beobachtete Leitfähigkeit. Eine Entscheidung zwischen den beiden salzartigen Strukturen kann gegenwärtig jedoch noch nicht getroffen werden.

Wie aus Leitfähigkeitsmessungen ersichtlich, erfüllen Tris-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato-)zirkoniumchlorid und -bromid im Gegensatz zum entsprechenden Jodid im Konzentrationsbereich von 1.10^{-2} bis 6.10^{-1} m das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz für den Vorgang:



und stellen demnach schwache Elektrolyte dar, während das Jodid nach seinem Leitfähigkeitsverhalten als starker Elektrolyt gekennzeichnet ist.

Wir fanden¹⁾, daß die Infrarotspektren der Zirkoniumchelate weniger von der 1.3-Diketon-Komponente, stark jedoch vom Koordinationstyp abhängen. Die Existenz von komplexen Chloriden⁵⁾ und die von uns gefundene Übereinstimmung der IR-Spektren von Chlorid, Ferrichlorid, Bromid und Jodid deuten auf die Koordinationszahl 6 hin, wenngleich der schwache Elektrolytcharakter des Chlorids und Bromids an die mit der Koordinationszahl 7 erklärte Reaktion



erinnert. Leitfähigkeitsmessungen an den Nitraten waren schlecht reproduzierbar; beim Tris-(1-p-biphenyl-1.3-butandionato-)zirkoniumchlorid scheiterten sie infolge zu geringer Löslichkeit in Nitrobenzol.

¹⁹⁾ W. B. BLUMENTHAL, The Chemical Behavior of Zirconium Princeton/New-Jersey 1958.

Bemerkenswert erscheint uns, daß die IR-Spektren der drei Hafniumchelate von Pentandion-(2.4) und I mit denen der entsprechenden Zirkoniumchelate im Bereich von 400 bis 1800 cm^{-1} innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, so daß die Absorptionen der Me-O-Valenzen unterhalb 400 cm^{-1} liegen müssen.

Beschreibung der Versuche

Äthanol und Methanol wurden mit Magnesium²⁰⁾, Benzol, Toluol, Xylol, Äther und Petroläther durch Destillation über Natriumpulver, bzw. Natrium entwässert. Chloroform und Aceton wurden mit Kaliumkarbonat, Tetrachlorkohlenstoff und 1.1.2.2-Tetrachloräthan mit Calciumchlorid getrocknet und nach Abtrennung des Trockenmittels destilliert.

Alle Schmelzpunkte (Smp.) wurden auf dem Heiztisch nach BOËTIUS bestimmt.

Darstellung der Zirkoniumverbindungen

Technisches ZrO_2 wurde mit Kaliumhexafluorosilikat zum Kaliumhexafluorzirkonat aufgeschlossen und letzteres bis auf einen Gehalt von 0,07 Gew.-% HfO_2 , bezogen auf das Oxydgemisch, umkristallisiert²¹⁾. Nach Abrauchen mit Schwefelsäure, wobei restliche Kieselsäure entfernt wird, Lösen in Wasser, Fällern als Oxydhydrat und Lösen in Salzsäure wird das durch Einengen erhaltene Oxychlorid über das Sulfat gereinigt²²⁾. Zuletzt wird mit Mandelsäure gefällt²³⁾ und das Mandelat zum Dioxyd verglüht.

Nach Aufschluß mit Flußsäure/Schwefelsäure, Lösen in Wasser und Fällern als Oxydhydrat erhielten wir daraus

Zirkoniumoxychlorid-Oktahydrat	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}^{24)}$
Zirkoniumoxyjodid-Oktahydrat	$\text{ZrOJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}^{24) 25)}$
Zirkoniumsulfat-Tetrahydrat	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^{22)}$
Zirkoniumtetranitrat-Pentahydrat	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}^{24)}$

letzteres durch Einengen der Lösung des Oxydhydrates in Salpetersäure bei 20°/3–5 mm über Ätzkali.

ber.: Zr 28,7; N 13,1;

gef.: Zr 29,5; N 12,6.

²⁰⁾ N. BJERRUM u. L. ZECHMEISTET, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 894 (1923).

²¹⁾ N. P. SAJIN u. E. A. PEPELYAEVA, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1955, Vol. 8/559.

²²⁾ W. ST. CLABAUGH u. R. GILCHRIST, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2104 (1952).

²³⁾ E. C. MILLS u. S. E. HERMON, Analyst **78**, 256 (1953).

²⁴⁾ GMELINS Handbuch d. anorg. Chemie 8. Aufl., Syst. Nr. 42, Zirkonium, Weinheim 1958.

²⁵⁾ E. CHAUVENET u. J. DAVIDOWICZ, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **189**, 408 (1929).

Aus dem Dioxyd erhielten wir durch Chlorieren mit Tetrachlorkohlenstoff²⁴⁾ Zirkoniumtetrachlorid $ZrCl_4$, durch Verglühen mit Stärke unter Stickstoff und nachfolgender Behandlung mit Brom bei 1000° Zirkoniumtetrabromid $ZrBr_4$, die beide nach Sublimation in Ampullen eingeschmolzen wurden.

Eine Lösung von Zirkoniumtetraäthylat $Zr(OC_2H_5)_4$ in Benzol bekannter Konzentration wurde in Anlehnung an¹⁵⁾ erhalten durch Behandeln einer bekannten Menge $ZrCl_4$ unter Benzol mit etwa $4\frac{1}{2}$ Mol Äthanol und überschüssigem trockenem Ammoniakgas, Abfiltrieren des Ammonchlorids und Wägen des Filtrates. Durch Schütteln einer Probe mit salpetersaurer Silbernitrat-Lösung wurde auf Chlorfreiheit geprüft. Unvollständiges Fällern mit Ammoniak ergab analog eine Lösung von Zirkoniumchloridäthylaten.

Hafniumoxychlorid-Oktahydrat $HfOCl_2 \cdot 8 H_2O$ wurde aus dem Dioxyd der K_2ZrF_6 -Mutterlaugen durch zweimaligen Kationenaustausch nach²⁶⁾ erhalten.

Darstellung der 1.3-Diketone

Wir erhielten 1.3-Diphenyl-propandion-(1.3) I nach²⁷⁾,
 1-p-Biphenyl-butandion-(1.3) II nach²⁸⁾,
 1.2.3-Triphenyl-propandion-(1.3) V nach²⁹⁾ und³⁰⁾,
 1-Phenyl-3-p-biphenylyl-propandion-(1.3) III,
 1.3-Bis-(p-biphenylyl)-propandion-(1.3) IV,
 1.3-Bis-(naphthyl)-propandion-(1.3) VI und
 1.3-Bis-(2-naphthyl)-propandion-(1.3) VII nach¹⁾.

Darstellung der Chelate

Chelate der Formel $(1.3-Diketon)_3 ZrX$ bzw. $(1.3-Diketon)_3 HfX$ zeigten trotz sorgfältiger Reinigung, wie auch von anderen¹⁸⁾ beobachtet, Schmelzen der Randzonen der Kristalle ab etwa 15° unterhalb des Schmelzpunktes. Auch wir wählten deshalb als Schmelzpunkt die Temperatur der klaren Verflüssigung. Da zahlreiche Chelate in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln einen sehr geringen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit und eine sehr geringe Löslichkeit selbst besitzen, wurden sie „durch Extraktion“ in einem 15-ml-Soxhlet-Extraktor gereinigt.

²⁶⁾ B. A. LISTER u. J. M. HUTCHEON, Research **5**, 291 (1952).

²⁷⁾ C. F. H. ALLEN u. Mitarb., Org. Syntheses dt. Übersetz. Braunschweig 1937, Coll. Vol. I/198.

²⁸⁾ J. M. SPRAGUE u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **56**, 2665 (1934).

²⁹⁾ P. D. BARTLETT u. S. G. COHEN, J. org. Chemistry **4**, 88 (1939).

³⁰⁾ R. E. LUTZ u. CHI-KANG DIEN, J. org. Chemistry **21**, 551 (1956).

Alle Chelate sind in Petroläther unlöslich und können bei großer Löslichkeit aus anderen Lösungsmitteln durch Petroläther ausgefällt werden. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Chelate über Hartparaffin und CaCl_2 im Vakuum getrocknet.

B. Tris-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkoniumchlorid

und ferrichlorid wurde erhalten nach⁵⁾.

Folgende Chelate wurden in gleicher Weise durchmehrstündiges Erhitzen von ZrCl_4 bzw. ZrBr_4 mit dem 1.3-Diketon in Benzol unter Rückflußkühlung und Durchleiten von getrocknetem Stickstoff bis zur Beendigung der HCl- bzw. HBr-Entwicklung hergestellt.

Tris-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkoniumbromid

0,01 Mol ZrBr_4 , 0,03 Mol I, 75 ml Benzol. Die ausgefallenen gelben Kristalle wurden mit Benzol gewaschen und durch zweimalige Extraktion mit Chloroform gereinigt. Smp. 280°. Unlöslich in Äthanol, Äther, CCl_4 , CS_2 , schwer löslich in Aceton, Benzol, Xylol, mäßig löslich in Eisessig und CHCl_3 , leicht löslich in Dioxan und Nitrobenzol.

$(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_3 \text{ZrBr}$ (840,9)

ber.: C 64,27; H 3,96; ZrO_2 14,65;

gef.: C 64,39; H 4,01; ZrO_2 14,62.

Tris-(1-p-biphenyl-1.3-butandionato)-zirkoniumchlorid

0,01 Mol ZrCl_4 , 0,03 Mol II, 100 ml Benzol. Reinigung erfolgte durch zweimalige Extraktion mit Benzol. Fast weißes kristallines Pulver. Smp. etwa 255° unter Zersetzung. Unlöslich in CCl_4 , CS_2 , löslich in Benzol, CHCl_3 , Aceton.

$(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2)_3 \text{ZrCl}$ (838,5)

ber.: C 68,76; H 4,69; ZrO_2 14,70;

gef.: C 69,47; H 5,19; ZrO_2 14,46.

0,01 Mol ZrCl_4 und 0,04 Mol III ergaben ein in CHCl_3 , Dioxan und Benzol leicht lösliches gelbes Kristallpulver, das nach mehrmaliger Extraktion mit Benzol noch Chlor, wenn auch weniger als dem Monochlorid entsprechend, enthielt.

Tetrakis-(1.3-bis-(p-biphenyl)-1.3-propandionato)-zirkonium

0,005 Mol ZrCl_4 , 0,02 Mol IV, 100 ml Benzol. Die gelben Kristalle wurden durch dreimalige Extraktion mit Benzol gereinigt. Smp. 301–303°. Unlöslich in Äthanol, Äther, Aceton, wenig löslich in CCl_4 , CS_2 , leicht löslich in CHCl_3 , Dioxan, heißem Benzol.

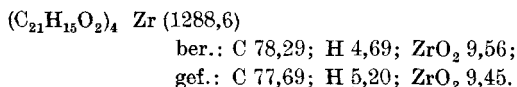
$(\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{O}_2)_4 \text{Zr}$ (1593,0)

ber.: C 81,43; H 4,81; ZrO_2 7,74;

gef.: C 81,59; H 4,66; ZrO_2 7,97.

Tetrakis-(1.2.3-triphenyl-1.3-propandionato)-zirkonium

0,005 Mol $ZrCl_4$, 0,02 Mol V, 200 ml Benzol. Nach Einengen auf 30 ml wurde mit Petroläther gefällt und durch fünfmaliges Lösen in Benzol, Filtrieren und Fällen mit Petroläther gereinigt. Intensiv gelbes Pulver. Smp. 210—220°. Unlöslich in Äthanol, Äther, wenig löslich in Aceton, CCl_4 , sehr leicht löslich in Benzol, Toluol, $CHCl_3$.

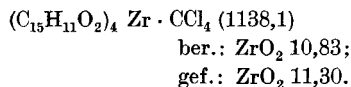


Zusatz von 4 Molen I oder II oder 3 Molen IV oder V auf 1 Mol $ZrCl_4$ bzw. $ZrBr_4$ änderte nichts an der Zusammensetzung der Chelate.

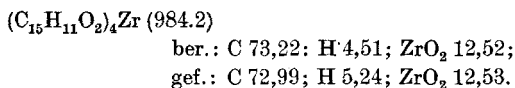
D. Tetrakis-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkonium

0,01 Mol Tetrakis-(2.4-pentandionato)-zirkonium, dargestellt nach ³⁾ und ¹³⁾, 0,06 Mol I, 6—8 Stunden bei 100—110°/25 mm. Im übrigen wurde wie bei den folgenden Chelaten nach bekanntem Beispiel ⁹⁾ verfahren.

Nach zweimaligem Lösen in Benzol, Filtrieren und Fällen mit Petroläther einmal aus CCl_4 umkristallisiert. Gelbe durchscheinende Kristalle. Smp. 233—235°. Unlöslich in Äthanol, Äther, mäßig löslich in Aceton, Eisessig, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Dioxan, CS_2 . Addukt mit CCl_4 :

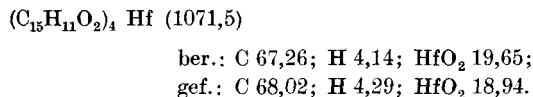


Nach 10stündigem Trocknen bei 80° fahlgelbe Kristalle. Smp. 238—239°.



Tetrakis-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-hafnium

0,0002 Mol Tetrakis-(2.4-pentandionato)-hafnium, dargestellt nach ⁴⁾, gereinigt nach ³¹⁾, 0,0008 Mol I. 6 Stunden bei 110°/20 mm. Nach Lösen in Benzol, Filtrieren und Fällen mit Petroläther einmal aus CCl_4 umkristallisiert und 6 Stunden bei 80° getrocknet. Fahlgelbe Kristalle. Smp. 238—239°. Löslichkeiten wie bei vorstehendem Zr-Chelat.



Tetrakis-(1-p-biphenyl-1.3-butandionato)-zirkonium

0,005 Mol Tetrakis-(2.4-pentandionato)-zirkonium, 0,025 Mol II. 10 Stunden bei 170—180°/5 mm. Reinigung erfolgte durch zweimalige Extraktion mit $CHCl_3$, Umkristallisieren aus Nitrobenzol und aus Xylol. Gelbe Kristalle. Smp. 275—277°. Schwer

³¹⁾ R. C. YOUNG u. A. ARCH, Inorg. Syntheses Vol. II 121. (1946)

bis unlöslich in Äthanol, Aceton, Benzol, CS_2 , Dioxan, wenig löslich in CHCl_3 , Xylol, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol.

$(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2)_4 \text{Zr}$ (1040,3)

ber.: C 73,89; H 5,04; ZrO_2 11,85;

gef.: C 74,03; H 5,09; ZrO_2 11,22.

E. Die folgenden Chelate wurden erhalten durch mehrstündiges Erhitzen einer benzolischen Lösung von 0,01 Mol Zirkoniumtetraäthylat in etwa 30 ml Benzol mit 0,04 Mol des entsprechenden 1.3-Diketons unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückflußkühlung. Nur bei II und IV wurde zusätzlich Benzol zugefügt.

Tetrakis-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkonium

Nach Ausfällen mit Petroläther und Umkristallisieren aus CCl_4 wurde bei 80° getrocknet. Smp. 237,5–239°.

$(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_4 \text{Zr}$ (984,2)

ber.: ZrO_2 12,52;

gef.: ZrO_2 12,56.

Tetrakis-(1-phenyl-3-p-biphenyl-1.3-propandionato)-zirkonium

Die aus der benzolischen Lösung abgeschiedenen gelben Kristalle wurden durch zweimalige Extraktion gereinigt. Smp. 254–255°. Unlöslich in Äthanol, Äther, schwer löslich in Aceton, CCl_4 , leicht löslich in Benzol, Dioxan, CHCl_3 , CS_2 .

$(\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2)_4 \text{Zr}$ (1288,6)

ber.: C 78,29; H 4,69; ZrO_2 9,56;

gef.: C 77,99; H 5,34; ZrO_2 9,25.

Tetrakis-(1.3-bis-(p-biphenyl)-1.3-propandionato)-zirkonium

Reinigung wie unter B. Smp. 302–303°

$(\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{O}_2)_4 \text{Zr}$ (1593,0)

ber.: ZrO_2 7,74;

gef.: ZrO_2 7,64.

Die beiden letzten Chelate wurden in gleicher Weise mit einer benzolischen Lösung von Zirkoniumchloridäthylaten erhalten.

Tetrakis-(1.3-bis-(1-naphthyl)-1.3-propandionato)-zirkonium

Die nach Abkühlung abgeschiedenen fahlgelben Kristalle wurden einmal durch Extraktion mit Benzol gereinigt. Smp. 276–277°. Unlöslich in Äthanol, Aceton, CCl_4 , Dioxan, wenig löslich in CHCl_3 , Benzol, CS_2 , leicht löslich in siedendem Xylol.

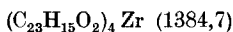
$(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_2)_4 \text{Zr}$ (1384,7)

ber.: C 79,80; H 4,37; ZrO_2 8,90;

gef.: C 80,76; H 4,42; ZrO_2 8,32.

Tetrakis-(1.3-bis-(2-naphthyl)1.3-propandionato)-zirkonium

Nach Ausfällen mit Petroläther wurde mit Cyclohexan zum Sieden erhitzt und tropfenweise soviel Benzol zugesetzt, bis alles gelöst war. Beim Abkühlen schieden sich gelbe schillernde Kristalle aus. Smp. 278–279°. Unlöslich in Äthanol, Äther, leicht löslich in Aceton, Benzol, CCl_4 , sehr leicht löslich in CHCl_3 , Xylol, Dioxan, CS_2 .



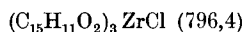
ber.: C 79,80; H 4,37; ZrO_2 8,90;

gef.: C 79,88; H 4,45; ZrO_2 9,27.

Tris-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkoniumchlorid

Umsetzung einer benzolischen Lösung von 0,01 Mol Zirkoniumchloridäthylat mit 0,04 Mol von I.

Die sich abscheidenden Kristalle wurden einmal durch Extraktion mit Benzol gereinigt. Smp. 262°.

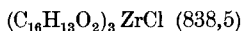


ber.: ZrO_2 15,47;

gef.: ZrO_2 15,40.

Tris-(1-p-biphenyl-1.3-nutandionato)-zirkoniumchlorid

Umsetzung einer benzolischen Lösung von 0,01 Mol Zirkoniumchloridäthylat mit 0,03 Mol von II. Reinigung und Eigenschaften wie unter B.



ber.: ZrO_2 14,70;

gef.: ZrO_2 14,43.

F. Tris-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkoniumchlorid

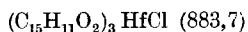
0,01 Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in 70 ml 95proz. Äthanol, unter Zusatz von 10 ml 20proz. Salzsäure gelöst, wurden mit 0,03 Mol I 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden einmal durch Extraktion mit Benzol gereinigt. Smp. 262°.

Tris-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-hafniumchlorid

0,001 Mol $\text{HfOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 3 ml 20proz. Salzsäure, wurden mit 20 ml 95proz. Äthanol und darauf mit 0,003 Mol I versetzt und 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden nach Abkühlung über CaCl_2 im Vakuum getrocknet, einmal durch Extraktion mit Benzol gereinigt und bei 80° getrocknet.

Gelbe, derbe Kristalle. Smp. 259°.

Löslichkeiten ähnlich denen des entsprechenden Zr-Chelates.



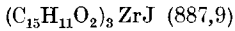
ber.: HfO_2 23,82;

gef.: HfO_2 23,13.

Tris-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkoniumjodid

0,02 Mol $\text{ZrOJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 50 ml abs. Äthanol, wurden mit 0,06 Mol I, gelöst in 45 ml abs. Äthanol, 1 Stunde erhitzt. Die nach Abkühlung ausgeschiedenen, büschelig

angeordneten, gelben Nadeln wurden mit wenig Äthanol, gewaschen, im Vakuum über CaCl_2 und KOH von anhaftender Jodwasserstoffsäure befreit und zweimal durch Extraktion mit einem Gemisch von 1 Vol. T. Benzol und 2 Vol. T. CHCl_3 gereinigt. Gelbe Kristalle. Smp. 233°. Schwer löslich in Benzol, CCl_4 , leicht löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, CHCl_3 , Dioxan, Nitrobenzol.



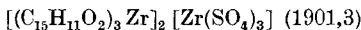
ber.: C 60,87; H 3,75; ZrO_2 13,88; J 14,29;

gef.: C 60,13; H 3,88; ZrO_2 13,49; J 13,56.

Bis-[tris-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkonium]-
[tris-(sulfato)-zirkonat]

0,01 Mol $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, in möglichst wenig abs. Methanol unter Erwärmen gelöst, wurde mit einer Lösung von 0,025 Mol I in 50 ml abs. Methanol versetzt und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurde der gelbe Niederschlag mehrmals mit warmem abs. Methanol gewaschen.

Bis 350° nicht geschmolzen. Unlöslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Benzol, Xylol, CCl_4 , CHCl_3 , Dioxan, wenig löslich in heißem Nitrobenzol (und konz. Schwefelsäure).

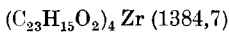


ber.: C 56,85; H 3,50; ZrO_2 19,44;

gef.: C 56,38; H 3,92; ZrO_2 19,21.

Tetrakis-(1.3-bis-(1-naphtyl)-1.3-propandionato)-zirkonium

Eine Lösung von 0,02 Mol VI in 75 ml abs. Äthanol wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0,005 Mol $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in 75 ml abs. Äthanol getropft. Nach 10 Minuten Erhitzen wurde abgekühlt, abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und dreimal durch Extraktion mit CHCl_3 gereinigt. Fahlgelbe Kristalle. Smp. 276–277°.



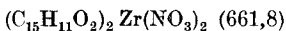
ber.: ZrO_2 8,90;

gef.: ZrO_2 8,50.

Prüfung nach J. L. LASSAIGNE auf Chlor negativ.

Bis-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkoniumdinitrat

0,02 Mol I, 0,01 Mol $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 15 ml CHCl_3 wurden 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle wurden mit CHCl_3 gewaschen und durch zweimalige Extraktion mit CHCl_3 gereinigt. Smp. 254–256°. Schwer löslich in Aceton, Benzol, mäßig löslich in CHCl_3 , leicht löslich in Nitrobenzol. Eine Nitrobenzol-Lösung setzt sich beim Erhitzen unter NO_2 -Entwicklung.



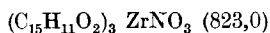
ber.: C 54,45; H 3,35; N 4,23; ZrO_2 18,62;

gef.: C 55,25; H 3,59; N 4,16; ZrO_2 18,68.

Tris-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkoniumnitrat

0,002 Mol Bis-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkoniumdinitrat wurden in 20 ml CHCl_3 in der Siedehitze gelöst, 0,002 Mol Tetrakis-(1.3-diphenyl-1.3-propandionato)-zirkonium wurden zugefügt, alles etwa 5 Stunden erhitzt und zuletzt das CHCl_3 abde-

stilliert. Reinigung der gelben Kristalle erfolgte durch zweimalige Extraktion und anschließendes Waschen mit Benzol. Smp. 237°.



ber.: C 65,67; H 4,04; N 1,70; ZrO₂ 14,97;

gef.: C 65,49; H 4,30; N 1,71; ZrO₂ 15,05.

Herrn Direktor Prof. Dr. G. WEHNER, Bitterfeld, sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet. Ferner gilt unser Dank Herrn R. MARTIN vom Institut für organische Chemie für die freundliche Übernahme zahlreicher Analysen.

Leipzig, Institut für anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bitterfeld, VEB Elektrochemisches Kombinat.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1961.