

56. Arthur Rosenheim: Die Einwirkung von Titanetetrachlorid auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen.

**Nach Versuchen von Richard Schnabel und
Robert Bilecki.**

[VI. Mitteilung: Über die Molekularverbindungen anorganischer Halogenide¹⁾.]

(Eingegangen am 9. März 1915.)

Die Abhandlung von O. Hauser und A. Levite²⁾ über das Verhalten von Phenolen, Naphtholen und deren Carbonsäuren gegen vierwertiges Titan, deren Ergebnisse teilweise in Widerspruch mit Angaben von mir und meinen Mitarbeitern stehen, teilweise dieselben ergänzen, veranlassen mich, an der Hand größtenteils noch unveröffentlichter Versuchsbefunde auf ein Arbeitsgebiet zurückzugreifen, das ich seit vielen Jahren verlassen habe. Die Untersuchungen über die Einwirkung zahlreicher anorganischer Halogenide auf organische, sauerstoffhaltige Stoffe wurden zu dem Zwecke begonnen³⁾, um festzustellen, ob die entstehenden Additionsverbindungen den Gesetzmäßigkeiten der Wernerschen Koordinationslehre folgten und ob ihre Bildung der damals neuen Oxoniumtheorie⁴⁾ entsprechend mit der Vierwertigkeit des Sauerstoffes im Zusammenhange stehe. Es zeigte sich hierbei, daß die Halogenide schwach elektroaffiner Elemente, wie des fünfwertigen Antimons, des Siliciums, Titans, Zinns, sowie auch des Thoriums und vierwertigen Platins, ferner des Bors und dreiwertigen Eisens u. a. m. außerordentlich mannigfaltige »Additionsverbindungen« mit sauerstoffhaltigen, organischen Stoffen bilden, die häufig mit einer von der Natur der Komponenten natürlich abhängigen, verschiedenartigen Geschwindigkeit unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in Substitutionsverbindungen übergehen.

Es bestätigte sich die schon frühzeitig von Kekulé⁵⁾ geäußerte Annahme, daß offenbar jeder Substitution oder Umsetzung eine molekulare Addition der reagierenden Stoffe vorangehen muß, wenn es auch nicht in allen Fällen gelingen kann, die Produkte der einzelnen Vorgänge zu isolieren. Eine außerordentlich große Anzahl von Untersuchungen verschiedener Autoren hat die Frage nach der Anwendbarkeit der Oxoniumtheorie sowohl, wie die nach der Gültigkeit der Wernerschen Theorie für organische Additionsverbindungen inzwi-

¹⁾ V. Mitteilung: B. 38, 2777 [1905].

²⁾ B. 48, 213 [1915].

³⁾ I. Mitteilung: B. 34, 3377 [1901].

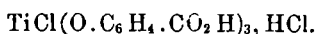
⁴⁾ Baeyer und Villiger, B. 34, 2631 [1901].

⁵⁾ A. 106, 140 [1858].

schen geklärt, und so kam es, daß mannigfache Versuchsergebnisse, die in verschiedenen von mir veranlaßten Dissertationen niedergelegt sind, sonst ganz oder teilweise unveröffentlicht blieben.

Sehr eingehend wurden in einigen dieser Arbeiten ¹⁾ die Reaktionen des Titan-tetrachlorides untersucht und dabei eine Reihe von Verbindungen erhalten, die zu den von Hauser und Levite beschriebenen Salzen der Titan-salicylsäure in naher Beziehung stehen.

Versetzt man eine Lösung von 3 Mol. Salicylsäure in wasserfreiem Äther mit 1 Mol. Titan-tetrachlorid, so bildet sich beim Sieden am Rückflußkühler unter starker Salzsäureentwicklung eine tiefrote Lösung, aus der große, purpurrote, glänzende Krystalle sich abscheiden. Diese Verbindung, die schon in der vorläufigen Mitteilung V ²⁾ kurz beschrieben ist, gibt an der Luft leicht Salzsäure ab und schmilzt bei schnellem Erhitzen unter Zersetzung bei 115°. Ihre Analyse, die seit der ersten Darstellung mehrfach wiederholt ist, führte zu der Formel:

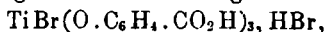


Ber. Ti 9.06, Cl 13.37, C 47.60, H 3.02.

Gef. » 9.08, 9.15, 9.37, » 13.23, 13.17, 13.30, » 47.48, » 3.20.

Sie ist ganz analog konstituiert, wie die Einwirkungsprodukte von Siliciumtetrachlorid, Titan-tetrachlorid und Bortrichlorid auf 1.3-Diketone, deren Struktur W. Dilthey ³⁾ einwandfrei aufgeklärt hat. An das Titan sind die drei Salicylsäurereste mit je einer Haupt- und Nebenvalenz gebunden und bilden einen Komplex, in dessen zweiter Sphäre (nach der Wernerschen Ausdrucksweise) sich das durch Hauptvalenz gebundene Chlor-Anion und das angelagerte Chlorwasserstoffmolekül befinden. Die Analogie des Verhaltens der Salicylsäure mit den 1.3-Diketonen, die hier jedenfalls in der Enolform reagieren, ist durch die Konstitution der ersteren, die man als die Enolform eines 1.3-Diketons betrachten kann, vollständig erklärt.

Bei Anwendung von Titan-tetrabromid an Stelle des Chlorides erhält man die analoge Bromverbindung:

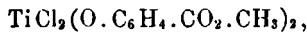


¹⁾ z. B. L. Singer: Die Einwirkung von TiCl_4 und SiCl_4 auf organische sauerstoffhaltige Verbindungen. Budapest 1903. — A. Cohn, Die Einwirkung sauerstoff- und schwefelhaltiger organischer Verbindungen auf die Chloride vierwertiger Elemente. Berlin 1905. — R. Schnabel, Einwirkung von TiCl_4 und SnCl_4 auf organische sauerstoffhaltige Verbindungen. Berlin 1906.

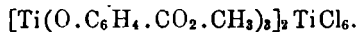
²⁾ B. 38, 2781 [1905].

³⁾ B. 36, 1595 [1903]; 37, 588 [1904]. — A. 344, 300 [1906].

die ebenfalls schon früher¹⁾ beschrieben ist. Auch andere Derivate der Salicylsäure reagieren ebenso. Aus einer ätherischen Lösung von 2—3 Mol. Salicylsäure-methylester und 1 Mol. Titan-tetrachlorid erhält man beim Sieden unter Salzsäureentwicklung rubinrote Krystalle, die wesentlich weniger luftbeständig sind, als die obigen Verbindungen. Die Analyse der Verbindung führt zu der Formel:



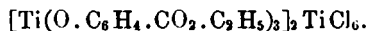
doch ist diese, wie Dilthey für zahlreiche analoge Diketonverbindungen scharf nachgewiesen hat, zu verdreifachen und ergibt demnach:



$\text{Ti}_3\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{O}_{18}\text{Cl}_6$. Ber. Ti 11.40, Cl 16.87, C 45.60, H 3.33.
Gef. » 11.22, 11.80, » 17.10, 17.04, » 45.32, » 3.62.

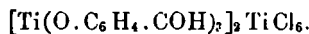
Sie ist ein Salz der Titanchlorwasserstoffsäure, H_2TiCl_6 , wodurch ihre Unbeständigkeit gegen Luft und Feuchtigkeit erklärt wird.

Singer²⁾ erhielt schon früher die entsprechende Verbindung des Salicylsäure-äthylesters in purpurroten Krystallen, die außerordentlich empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit sind, was Dilthey und Schumacher später bestätigen konnten³⁾. Die von Singer angegebenen Analysenzahlen sind daher wenig befriedigend:



$\text{Ti}_3\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{O}_{18}\text{Cl}_6$. Ber. Ti 10.70, Cl 15.84, C 48.10, H 4.00.
Gef. » 11.27, » 15.40, » 47.52, » 4.28.

Ganz ebenso reagiert Salicylaldehyd mit Titan-tetrachlorid: setzt man allmählich bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung des Chlorides in wasserfreiem Chloroform zu einer ebensolchen Lösung des Aldehydes, so scheidet sich unter starker Salzsäureentwicklung ein purpurrotes Krystallpulver aus, das auch äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit ist:



$\text{Ti}_3\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{Cl}_6$. Ber. Ti 13.29, Cl 19.67.
Gef. » 13.60, 13.54, » 18.92, 18.98.

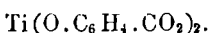
Auch diese Verbindung beschrieben nach Schnabel⁴⁾ noch Dilthey und Schumacher.

Erhitzt man die Salicylsäure-Verbindung $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2\text{Cl}$, HCl im trocknen Luftstrom, so verliert sie bei 65—70°, wie Schnabel durch vier Versuche quantitativ nachwies, ungefähr die Hälfte ihres 13.37 % betragenden Gehaltes an Chlor, d. h. es wird offenbar das Molekül Salzsäure abgespalten. Erhitzt man unter denselben Ver-

¹⁾ loc. cit. ²⁾ Dissert. Budapest 1903, S. 46.

³⁾ A. 344, 338 [1906]. ⁴⁾ Dissert. S. 30.

suchsbedingungen höher auf 140—150° — am besten im Kohlensäurestrom in einem Anilinbade —, so erhält man bald unter weitererenspaltung von Chlor und von Salicylsäure bei einem Gewichtsverlust von insgesamt 39 % Gewichtskonstanz, und es verbleibt ein rotes, schwer schmelzbares Pulver, das vollständig in absolutem Alkohol mit gelber Farbe löslich ist. Es ist dies ein Titansalicylat:

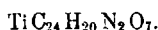
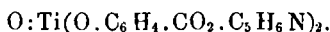


$\text{TiC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$. Ber. Ti 15.06. Gef. Ti 14.44, 14.93, 14.97.

Diese Verbindung hat bereits L. Levi¹⁾ beschrieben, und man erhält sie bequemer in beliebiger Ausbeute ebenfalls als tiefrotes Krystallpulver, wenn man 2 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Titan-tetrachlorid in benzolischer Lösung mindestens 6 Stunden lang sieden läßt.

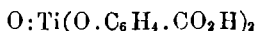
$\text{TiC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$. Ber. Ti 15.06, C 52.30, H 3.11.
Gef. » 14.98, 14.82, » 52.15, » 3.30.

Versetzt man die absolut-alkoholische Lösung dieser Verbindung mit Pyridin, so scheidet sich ein hellgelbes, schönes Krystallpulver aus, das aus mikroskopischen Prismen besteht. Dieses Pyridiniumsalz läßt sich unzersetzt aus Alkohol umkrystallisieren; es wurde mehrfach dargestellt und analysiert:



Ber. Ti 9.67, C 58.20, H 4.03, N 5.65.
Gef. » 9.47, 9.54, 9.68, » 58.36, 58.42, » 4.21, 4.31, » 5.48, 5.51.

Die Entstehung dieser Verbindung aus dem Titansalicylat, $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2$, das man als das Anhydrid der Säure



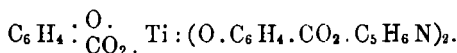
betrachten kann, erscheint mir leicht verständlich, da eine alkoholische Pyridinlösung unzweifelhaft Hydroxylionen enthält²⁾.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Chlorhydrates, $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2\text{ClHCl}$, mit einer alkoholischen Pyridinlösung, so fällt ebenfalls ein schönes Krystallpulver aus, das sich nur in seiner orangeroten Färbung und seiner mikrokrystallinischen Struktur — es besteht aus kleinen, aus Nadeln zusammengesetzten Krystalldrusen — von der vorigen Verbindung unterscheidet. Die Analyse dieser Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisiert werden kann, ergab, daß sie auf ein Atom Titan drei Salicylsäurereste und zwei Pyridinium-

¹⁾ A. ch. [6] 25, 433.

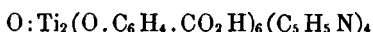
²⁾ Hauser und Levite, B. 48, 214 [1915] meinen: »Die Rosenheimsche Pyridin-Verbindung $\text{O}:\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2$ läßt sich also nicht wohl auf das Levische Titansalicylat zurückführen.«

gruppen enthält. Schon Cohn sowie Schnabel¹⁾ hatten sie in Händen, doch waren ihre Präparate offenbar nicht ganz homogen und erst im Jahre 1910 stellte R. Bilecki in einer auf meine Veranlassung unternommenen, aber nicht veröffentlichten Untersuchung die Formel endgültig fest:



Ber. Ti 7.81, C 60.36, H 3.92, N 4.54.
Gef. » 7.85, 7.90, 7.79, » 60.50, 60.28, » 3.88, 4.05, » 4.50, 4.43.

Dieses Salz ist offenbar identisch mit der Pyridin-Verbindung der von Hauser und Levite durch Einwirkung von wäßriger, salzsaurer Titansäurelösung auf Salicylsäure erhaltenen Verbindungsreihe. Sie geben diesem Salze die folgende Strukturformel:



und stützen diese Formel durch ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Pyridin. Diese Bestimmungen erscheinen mir nicht ganz einwandfrei, da als Lösungsmittel für ein »saurer Salz« eine Base verwendet wird. Die von uns angenommene Formel bringt, wie mir scheint, die Basizität dieser Titan-trisalicylsäure besser zum Ausdruck.

Jedenfalls muß ich die früheren Angaben von Schnabel und mir²⁾, daß durch Einwirkung von Pyridin auf $\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_3\text{Cl}$, HCl $\text{O} : \text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ entsteht, hiermit zugunsten der Angaben von Hauser und Levite richtig stellen. Die Einwirkung von Titan-tetrachlorid auf Salicylsäure und ihre Derivate halte ich für geklärt und es scheint mir, daß unsere Beobachtungen sich mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Hauser und Levite durchaus harmonisch ergänzen.

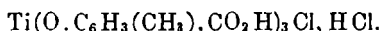
Ganz anders wie die Salicylsäure verhalten sich, wie R. Bilecki feststellte, die *m*- und *p*-Oxy-benzoesäure gegen Titan-tetrachlorid. Es bilden sich zwar auch rot gefärbte Lösungen, deren Entstehung möglicherweise auf eine geringe Beimengung der isomeren Salicylsäure zurückzuführen sind; es ist aber nicht möglich, charakterisierte Verbindungen, die den Salicylsäureverbindungen entsprechen, zu isolieren.

Von den Kresotinsäuren reagieren, wie ebenfalls Bilecki feststellte, auch nur diejenigen, die als Homologe der Salicylsäure OH- und CO₂H-Gruppe in *ortho*-Stellung enthalten, wie Salicylsäure gegen Titan-tetrachlorid. Dieses wurde besonders für die *m*-Kresotinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot (1.3.4)$, festgestellt.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ B. 38, 2781 [1905].

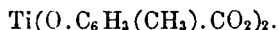
Aus einer ätherischen Lösung von 3 Mol Kresotinsäure und 1 Mol TiCl_4 wurden, ebenso wie bei der Salicylsäure, unter Salzsäure-Entwicklung große, purpurrote, cantharidenglänzende Krystalle erhalten:



$\text{TiC}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{Cl}_2$. Ber. Ti 8.40, Cl 12.37, C 50.24, H 3.86.

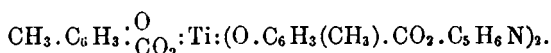
Gef. » 8.52, » 11.80, 11.94, » 49.96, » 3.97.

Durch Erhitzen dieser Verbindung im Anilinbade erhält man ein ziegelrotes chlorfreies Pulver, das mit gelber Farbe in absolutem Alkohol löslich ist.



$\text{TiC}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. Ti 13.82. Gef. Ti 13.91, 13.95.

Aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats erhält man bei Zusatz von Pyridin ein rotgelbes krystallinisches Pyridiniumsalz:



$\text{TiC}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{N}_2$. Ber. Ti 9.18, Gef. Ti 9.24, 9.30.

Dieses Pyridiniumsalz gehört offenbar derselben Verbindungsreihe an, deren Ammoniumsalz schon Hauser und Levite¹⁾ beschrieben haben. Weiterhin konnte Bilecki den Einfluß der *ortho*-Stellung bei der Reaktion mit anorganischen Chloriden bei den Diphenolen verfolgen: Brenzcatechin reagierte mit Titantetrachlorid unter Bildung einer krystallinischen Verbindung, während Hydrochinon und Resorcin keine isolierbaren Stoffe lieferten. Dieses Verhalten haben Hauser und Levite in ihrer schönen Untersuchung jetzt weiter aufgeklärt.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

57. W. Borsche und G. Heimbürger:

Katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. März 1915.)

Bei der katalytischen Reduktion halogenhaltiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe sollte sich zunächst Wasserstoff an die ungesättigte Atomgruppierung anlagern und erst dann Halogen herausgenommen werden. Da sich nun letzterer Vorgang nach den wenigen Angabern, die bisher darüber veröffentlicht sind²⁾, sehr viel langsamer als die

¹⁾ B. 45, 2484 [1912].

²⁾ Willstätter und Hatt, B. 45, 1477 [1912]; Ott, B. 46, 2172 [1913].