

Klaus Andrä

Zur Synthese von Titan(IV)-säureestern mit Sechs- bzw. Siebenringstruktur

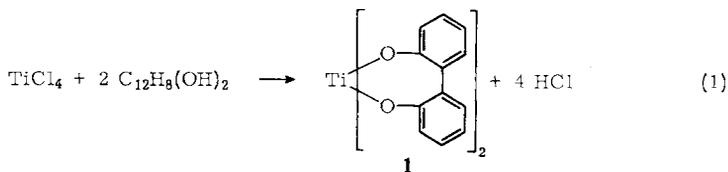
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 28. September 1967)

Die Umsetzung von Titantetrachlorid mit 2,2'-Dihydroxy-biphenyl führt zu einem cyclischen Ester mit Siebenringstruktur, während mit 2,2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1,1') nur teilweise Substitution der Chloratome beobachtet wird. Werden die Reaktionen in Gegenwart stark basischer organischer Amine ausgeführt, gelingt die Isolierung entsprechend halogenfreier Aminkomplexe. Die Darstellung analoger Ester mit Sechsringstruktur aus Titantetrachlorid, 1,8-Dihydroxy-naphthalin und Aminen wird beschrieben.

Im Rahmen früherer Untersuchungen wurde über die Bildung cyclischer Ester des Wolframs aus Wolframhexachlorid und 2,2'-Dihydroxy-biphenyl bzw. 2,2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1,1') berichtet¹⁾. Hierbei werden bemerkenswerterweise recht stabile heterocyclische Siebenringsysteme erhalten. Es war daher von Interesse, auch analoge Umsetzungen mit anderen Halogeniden von Übergangselementen durchzuführen. *Funk* und Mitarbb.²⁾ berichteten über die Wechselwirkung von Titantetrachlorid mit Brenzcatechin und erhielten eine Komplexverbindung der Zusammensetzung $H_2[Ti(C_6H_4O_2)_3]$, die durch thermischen Abbau zu $Ti(C_6H_4O_2)_2$ führt. Über die Struktur der Verbindung — heterocyclischer Fünfring — konnten auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse keine Aussagen gemacht werden. Im folgenden sei über die Umsetzung des Titantetrachlorids mit 2,2'-Dihydroxy-biphenyl, 2,2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1,1') und 1,8-Dihydroxy-naphthalin berichtet.

Setzt man Titantetrachlorid mit 2,2'-Dihydroxy-biphenyl im Mol.-Verh. 1 : 2 in der Schmelze um, so resultiert unter heftiger HCl-Entwicklung ein tiefroter, kristalliner Rückstand, der aus Benzol/n-Hexan umkristallisiert werden kann. Man erhält gemäß Gl. (1) das Bis(2,2'-biphenylendioxy)-titan(IV) (**1**) als rotbraunes, feinkristallines Produkt. Molmassebestimmung von **1** sowie die Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln beweisen eine monomere Struktur.

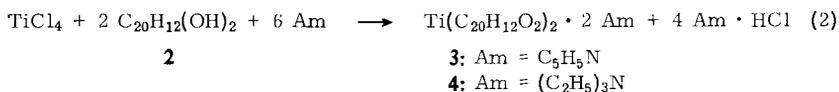


¹⁾ K. Andrä, Z. Chem. 7, 318 (1967).

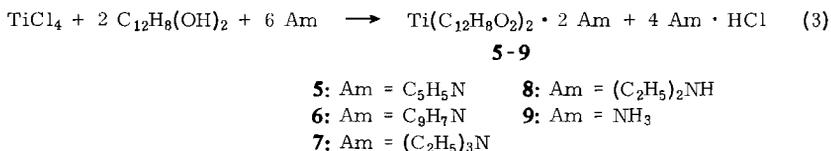
²⁾ H. Funk, A. Schlegel und K. Zimmermann, J. prakt. Chem. (3) 4, 320 (1956).

Die analoge Umsetzung mit 2,2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1.1') (**2**) führt wegen des hohen Schmelzpunktes nur zu Zersetzungsprodukten. In Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran erfolgt eine teilweise Substitution, wobei das Reaktionsprodukt $\text{TiCl}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2) \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ in weinroten Kristallen isoliert werden kann. Es ist gegenüber Wasser, verd. Säuren und Alkalien stabil und kann bis 320° erhitzt werden, ohne daß eine sichtbare Veränderung auftritt. Das komplexgebundene Tetrahydrofuran ist auch IR-spektroskopisch nachweisbar.

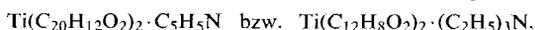
Mit dem Ziel, eine vollständige Substitution des Halogens zu erreichen, wurde Titan-tetrachlorid mit 2,2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1.1') (**2**) bei Gegenwart eines stark basischen organischenamins als Chlorwasserstoffakzeptor in Benzol umgesetzt. Nach Gl. (2) lassen sich die Aminkomplexe des Bis(2,2'-binaphthylendioxy)-titans(IV) (**3** und **4**) herstellen. **3** und **4** fallen gemeinsam mit den entsprechenden Aminhydrochloriden als intensiv farbige Kristalle aus. Die Hydrochloride lassen sich mit wenig absol. Methanol lösen, während **3** und **4** rein zurückbleiben, die auf Grund von Molmassebestimmungen in Campher monomer vorliegen. Für **3** und **4** ist eine oktaedrische Konfiguration anzunehmen. Eine Entscheidung über das Vorliegen von *cis-trans*-Isomeren sollte durch Dipolmessungen möglich sein. Wegen der ungünstigen Löslichkeiten wurden jedoch keine befriedigenden Ergebnisse erzielt.



Analoge Umsetzungen mit 2,2'-Dihydroxy-biphenyl führten entsprechend Gl. (3) zu Aminkomplexen des Bis(2,2'-biphenylendioxy)-titans(IV) (**5**–**9**).

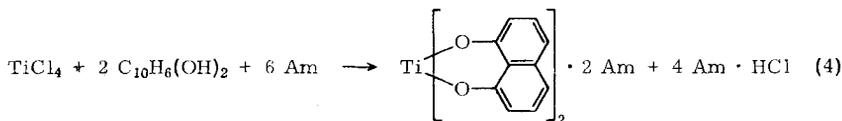


Während **5**–**8** analog **3** und **4** isoliert wurden, wird im Falle von **9** das entstehende Ammoniumchlorid mit wenig Wasser gelöst. **5**–**9** zeigen die gleichen Eigenschaften wie **3** und **4**; sie sind gegenüber verd. Säuren und Alkalien stabil und werden von Wasser nicht benetzt. Molmassebestimmungen in Campher beweisen auch hier die monomolekulare Struktur. **5**–**9** lassen sich schließlich auch aus **1** und den entsprechenden Aminen gewinnen, wie die näher untersuchte Darstellung von **7** und **9** beweist. Eine vollständige Entfernung des komplexgebundenenamins ist nicht möglich. Thermogravimetrische Untersuchungen an **3** und **7** führten im Sinne eines gut definierten, exothermen Reaktionsschrittes bei 190° unter Abspaltung einesamins zu



Nach Temperaturerhöhung auf 300° wird lediglich weitere kontinuierliche Gewichtsabnahme beobachtet, ohne daß nochmals ein definierter Peak, der der Abspaltung des verbleibendenamins entspräche, auftritt. **3**–**9** schmelzen nur unter teilweiser Zersetzung.

Zur Synthese von Sechsring-Heterocyclen wird auf gleiche Weise Titantetrachlorid mit 1.8-Dihydroxy-naphthalin umgesetzt. Während die Reaktion in der Schmelze zu undefinierten Produkten führt, gelang es nach Zugabe von Aminen als Halogenwasserstoffakzeptor sowie in einem indifferenten Lösungsmittel wie Benzol entsprechend Gl. (4) die Aminkomplexe des Bis(1.8-naphthylendioxy)-titans(IV) (**10**–**12**) nach üblicher Aufarbeitung zu isolieren.



10: Am = $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

11: Am = $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$

12: Am = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

Im Gegensatz zu **1**–**9** sind **10**–**12** außerordentlich oxydationsempfindlich und verfärben sich auch in Argonatmosphäre nach wenigen Tagen dunkelbraun. Auf Grund von Molmassebestimmungen in Campher liegen auch **10**–**12** monomer vor. Die Bildung oktaedrisch konfigurierter Sechsring-Heterocyclen ist bemerkenswert, da im Falle des Dicyclopentadienyltitan-dichlorids mit 1.8-Dihydroxy-naphthalin keine Ringbildung beobachtet wird³⁾.

Den Herren Prof. Dr. H. Funk und Prof. Dr. K. Issleib möchte ich für die stets gewährte freundliche Unterstützung herzlichst danken.

Beschreibung der Versuche

Das verwendete 1.8-Dihydroxy-naphthalin wird aus Peri-Säure durch Diazotieren und Verkokern zum Naphtholsulton und anschließender Alkalischmelze synthetisiert⁴⁾. Die übrigen bifunktionellen Phenole sowie die Amine werden nach üblichen Verfahren gereinigt. Sämtliche Lösungsmittel werden sorgfältig getrocknet und gereinigt. Die Umsetzungen selbst werden unter Argon ausgeführt.

Bis(2,2'-biphenylendioxy)-titan(IV) (1): In einem 100-ccm-Zweihalskolben, versehen mit Tropftrichter und Rückflußkühler, werden 3.73 g (20 mMol) 2,2'-Dihydroxy-biphenyl zum Schmelzen gebracht (Temp. des Heizbades 120°) und mit 1.90 g = 1.10 ccm (10 mMol) TiCl_4 tropfenweise umgesetzt. Unter heftiger HCl-Entwicklung färbt sich die Schmelze tiefrot. Man hält noch $\frac{1}{2}$ Sde. bei der genannten Temperatur und kristallisiert die erkaltete Schmelze aus Benzol/n-Hexan um, wobei **1** als rotbraunes, feinkristallines Produkt anfällt, das man filtriert, mit n-Hexan wäscht und i. Vak. trocknet. **1** löst sich in Benzol, Dioxan, THF und ist in n-Hexan und Petroläther unlöslich; Ausb. 3.3 g (79%).

$\text{TiC}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (416.3) Ber. Ti 11.51 C 69.25 H 3.88

Gef. Ti 11.37 C 69.51 H 3.81 Mol.-Gew. 440 (kryoskop. in Campher)

2,2'-Binaphthylentitandichlorid-2-Tetrahydrofuran: 2.86 g (10 mMol) 2,2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1.1') (**2**) werden in 80 ccm THF unter Erwärmen gelöst und mit 1.10 ccm (10 mMol) TiCl_4 in 60 ccm Benzol langsam umgesetzt. Nach 6stdg. Erhitzen wird der Komplex als wein-

³⁾ K. Andrä, J. Organomet. Chem., im Druck.

⁴⁾ H. Erdmann, Liebigs Ann. Chem. **247**, 344 (1888).

roter, kristalliner Niederschlag erhalten, mit Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Er ist löslich in Aceton, sehr wenig in THF und Dioxan, aber unlöslich in n-Hexan und Petroläther. Ausb. 5.3 g (97%).

$\text{TiC}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (547.3) Ber. Ti 8.75 C 61.44 H 5.16 Cl 12.96
Gef. Ti 8.81 C 62.03 H 5.19 Cl 12.72

Bis-Aminkomplexe des Bis(2,2'-binaphthylendioxy)-titans(IV) (3, 4): In einem 100-ccm-Zweihalskolben werden 5.73 g (20 mMol) 2,2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1,1') (2) in 80 ccm Benzol suspendiert und 1.10 ccm (10 mMol) TiCl_4 zugegeben. Unter HCl-Entwicklung entsteht eine rote Lösung, zu der nach kurzzeitigem Erwärmen die entsprechenden *Amine* getropft werden (Einzeldaten s. Tab.). Das Aminhydrochlorid fällt zusammen mit den gebildeten Komplexen aus, die Farbe der Lösung hellt sich deutlich auf. Nach Filtration über eine G3-Fritte wird das Aminhydrochlorid mit wenig Methanol herausgelöst, während 3 und 4 zum größten Teil als intensiv farbige, feinkristalline Produkte zurückbleiben und i. Vak. getrocknet werden. 3 und 4 lösen sich in THF und Dioxan, sehr wenig in Benzol und Methanol; in n-Hexan und Petroläther sind sie unlöslich.

Einzeldaten zur Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen
 $\text{Ti}(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{Amin}$ (3–4), $\text{Ti}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{Amin}$ (5–9) und
 $\text{Ti}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{Amin}$ (10–12)

Amin (ccm)	Verb.	Ausb. g (%)	Farbe	Summenformel	Mol.-Gew.	Ti	C	H	N
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (8)	3	7.2 (93)	rot	$\text{TiC}_{50}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. 774.7 Gef. 800	6.18 6.25	77.52 77.31	4.42 4.51	3.62 3.81
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (12)	4	7.0 (85)	gelb	$\text{TiC}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. 818.9 Gef. 840	5.85 5.93	76.27 75.94	6.65 6.81	3.42 3.35
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (8)	5	3.8 (66)	rot	$\text{TiC}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. 574.5 Gef. 600	8.34 8.40	71.09 71.20	4.56 4.63	4.88 4.97
$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (10)	6	5.1 (75)	orange-gelb	$\text{TiC}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. 674.6 Gef. 690	7.10 7.18	74.78 75.01	4.48 4.51	4.15 4.08
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (12)	7	4.3 (69)	gelb	$\text{TiC}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. 618.7 Gef. 650	7.74 7.85	69.89 70.14	7.50 7.35	4.53 4.61
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (12)	8	4.4 (78)	gelb	$\text{TiC}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. 562.6 Gef. 600	8.52 8.86	68.32 69.04	6.81 6.75	4.98 5.10
NH_3	9	4.2 (93)	gelb	$\text{TiC}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. 450.4 Gef. 420	10.64 10.81	64.01 63.98	4.93 5.01	6.22 6.12
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (20)	10	3.0 (53)	ziegelrot	$\text{TiC}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. 566.6 Gef. 570	8.45 8.62	67.83 68.12	7.47 7.81	4.94 5.05
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (20)	11	2.5 (49)	dunkelrot	$\text{TiC}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. 510.5 Gef. 490	9.38 9.61	65.88 65.61	6.71 6.89	5.49 5.38
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (8)	12	2.4 (46)	rotbraun	$\text{TiC}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. 522.4 Gef. 550	9.17 9.34	68.97 67.84	4.25 4.81	5.36 5.21

Bis-Aminkomplexe des Bis(2,2'-biphenylendioxy)-titans(IV) (5–9)

a) Aus TiCl_4 , 2,2'-Dihydroxy-biphenyl und Amin: 3.72 g (20 mMol) 2,2'-Dihydroxy-biphenyl werden in 60 ccm Benzol suspendiert und 1.10 ccm (10 mMol) TiCl_4 tropfenweise zugegeben. Unter heftiger HCl-Entwicklung entsteht wiederum eine rote Lösung, aus der nach Zutropfen der *Amine* (s. Tab.) 5–9 als farbige, feinkristalline Niederschläge, vermischt mit Aminhydrochloriden, ausfallen. Die Trennung beider Produkte erfolgt wie üblich mit Methanol; im Falle der Umsetzung mit Ammoniak wird das NH_4Cl mit wenig kaltem Wasser gelöst. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog 3 und 4. 5–9 sind löslich in THF und Aceton, wenig in Benzol und Methanol und unlöslich in n-Hexan und Petroläther.

b) Aus 1 und Amin bzw. Ammoniak

7: 4.16 g (10 mMol) 1 in 80 ccm Benzol werden mit 3 ccm Triäthylamin umgesetzt. Nach Einengen der Lösung wird 7 in üblicher Weise isoliert.

9: In eine benzolische Lösung von **1** wird getrocknetes *Ammoniak* eingeleitet, wobei **9** fast quantitativ ausfällt.

Bis-Aminkomplexe des Bis(1.8-naphthylendioxy)-titans(IV) (10–12): In einem 250-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 3.20 g (20 mMol) *1.8-Dihydroxy-naphthalin* in 120 ccm Benzol suspendiert. Nach Zugabe des entsprechenden *Amins* (s. Tab.) entsteht eine klare Lösung, die unter Rühren tropfenweise mit 1.10 ccm (10 mMol) $TiCl_4$ in 30 ccm Benzol umgesetzt wird. Nach halbstdg. Erhitzen wird über eine G 3-Fritte filtriert und zur Abtrennung des Aminhydrochlorids mit wenig Methanol gewaschen, was wegen der größeren Löslichkeit von **10–12** mit Substanzverlust verbunden ist. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach dem üblichen Verfahren. **10–12** lösen sich in THF, Dioxan, Methanol und Äthanol, wenig in Benzol und Äther, jedoch nicht in n-Hexan und Petroläther.

[426/67]
