

Über die Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Phenolen

VON H. FUNK, A. SCHLEGEL und K. ZIMMERMANN

Inhaltsübersicht

Die Reaktion des Titan-tetrachlorides mit Phenolen wurde am Beispiel der Umsetzung mit o-Chlorphenol näher untersucht. Durch Umsetzung des Titan-tetrachlorides mit Brenzcatechin wurde die Säure $H_2[Ti(O_2C_6H_4)_3]$ und daraus durch thermischen Abbau das Titanbrenzcatechinat $Ti(O_2C_6H_4)_2$ erhalten. Außerdem wurden eine Anzahl Salze obiger Säure dargestellt.

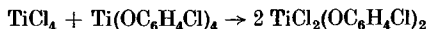
Titan-tetrachlorid reagiert mit Phenolen sehr leicht unter Chlorwasserstoffentwicklung und Bildung wohldefinierter, gut kristallisierender Verbindungen. Dabei können — je nach den Reaktionsbedingungen und der Natur des zum Umsatz gelangenden Phenols — eines, mehrere oder alle Chloratome durch Phenolreste ersetzt werden. Substituierte Phenole reagieren, wie die im experimentellen Teil gegebenen Beispiele beweisen, und wie auch schon andere Autoren fanden, analog.

Diese Umsetzung wurde von uns unter Verwendung von o-Chlorphenol näher untersucht. Dabei zeigte sich, daß Titan-tetrachlorid sich in Anwesenheit indifferenten Lösungsmittel mit o-Chlorphenol selbst bei dessen Überschuß nur zu $TiCl_2(OC_6H_4Cl)_2$ umsetzt. $Ti(OC_6H_4Cl)_4$ erhält man nur, wenn man Titan-tetrachlorid mit überschüssigem o-Chlorphenol zum Sieden erhitzt. Andererseits ist es möglich, $Ti(OC_6H_4Cl)_4$ in Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff mit Chlorwasserstoff wieder zu $TiCl_2(OC_6H_4Cl)_2$ umzusetzen.

Die Annahme, daß sich die Verbindung $Ti(OC_6H_4Cl)_4$ stufenweise über $TiCl_2(OC_6H_4Cl)_2$ bildet, wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß sich letzteres mit überschüssigem o-Chlorphenol, allerdings nur in Abwesenheit von Lösungsmitteln zu $Ti(OC_6H_4Cl)_4$ umsetzen läßt.

Weiterhin setzt sich Titan-tetrachlorid glatt mit $Ti(OC_6H_4Cl)_4$ zu dem offenbar begünstigsten $TiCl_2(OC_6H_4Cl)_2$ um. Die große Bildungstendenz dieser Verbindung wird auch dadurch unterstrichen, daß in siedenden Lösungen derselben in Diphenyl kein freies Titan-tetrachlorid

nachweisbar ist, d. h. die Umsetzung



verläuft einsinnig.

Es ist anzunehmen, daß die Reaktionen des Titantetrachlorides mit anderen Phenolen in vielen Fällen grundsätzlich in gleicher Weise verlaufen.

Durch Umsetzung von Titantetrachlorid mit Brenzcatechin in benzolischer Lösung konnte eine recht beständige, tiefrote, kristalline Verbindung erhalten werden, welche saure Eigenschaften besitzt. Wie die Darstellung einer Reihe von Salzen ergab, handelt es sich um die den SCHENDELSCHEN¹⁾ Brenzcatechintitanaten zugrunde liegende Säure, die bisher noch nicht in reinem Zustand dargestellt wurde.

Erhitzt man diese Verbindung unter Luftabschluß auf 170–180°, so wird ein Mol Brenzcatechin abgespalten und es hinterbleibt Titanbrenzcatechinat $\text{Ti}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$ als feinkristallines schwarzbraunes Pulver.

Resorcin reagiert mit Titantetrachlorid in ähnlicher Weise wie Brenzcatechin, während Hydrochinon unter Bildung von Titan(III)-chlorid zu Chinon oxydiert wird, welches mit dem überschüssigen Hydrochinon Chinhydron liefert.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von TiCl_4 mit o-Chlorphenol zu $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$

2,75 cm³ (1/40 Mol) Titantetrachlorid werden in 5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und tropfenweise mit 5 cm³ (1/20 Mol) o-Chlorphenol versetzt. Unter heftiger Chlorwasserstoffentwicklung bildet sich eine dunkelrote Lösung. Dabei ist eine schwache Abkühlung zu beobachten. Nach dem Reiben mit einem Glasstab überläßt man die Lösung sich selbst, wobei alsbald die Abscheidung kleiner schwarzroter Kristalle beginnt, die nach etwa 8–10 Stunden beendet ist. Die Kristalle werden aus wenig Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert (Krist.-Verzögerung!) und zwischen porösen Tonplatten im Exsikkator getrocknet.

Dunkelrote Blättchen. Ausbeute etwa 4 g. Die äußerst feuchtigkeitsempfindliche Substanz zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung gut löslich.



Ber.: Ti 12,81 Cl 18,97 (an Ti gebunden)

Gef.: Ti 12,80 Cl 18,90.

¹⁾ A. ROSENHEIM, B. RAIBMANN u. G. SCHENDEL, Z. anorg. allg. Chem. **196**, 160 (1931); vgl. auch G. SCHENDEL, Diss. Berlin 1927.

Umsetzung von TiCl_4 mit o-Chlorphenol zu $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_4$

Beim Arbeiten in Lösungsmitteln läßt sich, selbst bei großem Überschuß an o-Chlorphenol, nicht sämtliches Chlor im Titan-tetrachlorid substituieren, so daß man die Komponenten unverdünnt zur Reaktion bringen muß.

Man tropft $2,75 \text{ cm}^3$ (1/40 Mol) Titan-tetrachlorid langsam in 15 cm^3 o-Chlorphenol ein. Unter heftiger Chlorwasserstoffentwicklung färbt sich die Lösung rot. Man läßt nun eine Stunde lang am Rückflußkühler schwach sieden und dann unter Feuchtigkeitsausschluß erkalten. Nach dem Reiben mit einem Glasstab erstarrt die Flüssigkeit bald zu einer rotbraunen Kristallmasse. Das überschüssige Chlorphenol wird nun scharf abgesaugt und die letzten Reste durch Waschen mit wenig Tetrachlorkohlenstoff entfernt. Nach dem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff werden die Kristalle im evakuierten Exsikkator auf Ton getrocknet.

Zinnoberrotes Kristallpulver aus stark verwachsenen Würfeln bestehend. Ausbeute etwa 7 g; Schmp. 115°C .

Die Verbindung ist weniger feuchtigkeitsempfindlich als das Disubstitutionsprodukt, wird aber doch durch kaltes Wasser zersetzt.

$\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_4$ 558,10

Ber.: Ti 8,58

Gef.: Ti 8,62.

Umsetzung von $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ mit o-Chlorphenol zu $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_4$

7,2 g $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ erhitzt man mit 6 cm^3 o-Chlorphenol zu gelindem Sieden, bis die dunkelrote Lösung keinen Chlorwasserstoff mehr abgibt, was nach etwa 1 Stunde der Fall ist. Nach dem Erkalten wird das überschüssige o-Chlorphenol durch scharfes Absaugen und Waschen mit wenig Tetrachlorkohlenstoff entfernt. Man kristallisiert aus wenig Tetrachlorkohlenstoff um und trocknet im Exsikkator auf Ton. Rote Kristalle, Ausbeute 3–4 g. Schmp. 115°C .

$\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_4$ 558,10

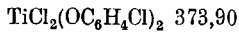
Ber.: Ti 8,58

Gef.: Ti 8,62.

Umsetzung von $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_4$ mit Chlorwasserstoff zu $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$

50 g $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_4$ werden mit soviel Tetrachlorkohlenstoff versetzt, daß sich beim Sieden eine Suspension bildet. In die heiße Suspension leitet man so lange Chlorwasserstoff ein, bis sich der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur abgekühlt hat. Dabei entsteht eine klare

Lösung, wobei sich die ursprüngliche Färbung vertieft. Diese Lösung wird filtriert, geimpft und in den Eisschrank gestellt. Nach 24 Stunden werden die schwarzroten, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle isoliert. Wegen ihrer beträchtlichen Löslichkeit beträgt die Ausbeute nur etwa 2 g.

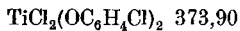


Ber.: Ti 12,81 Cl 18,97 (an Ti gebunden)

Gef.: Ti 12,85 Cl 18,95.

Umsetzung von $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_4$ mit TiCl_4 zu $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$

14,4 g $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_4$ werden mit 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff zum Sieden erhitzt, wodurch eine feine Suspension entsteht. Nunmehr gibt man 2,9 cm³ Titantrichlorid zu, wobei die rotgefärbte Flüssigkeit beträchtlich dunkler wird. Durch kurzes Aufkochen erhält man eine klare Lösung, die rasch filtriert wird. Nach dem Erkalten reibt man kräftig mit einem Glasstab und saugt schließlich ab, wenn die Menge der Kristalle nicht mehr zunimmt. Man wäscht die Substanz mit wenig Tetrachlorkohlenstoff und trocknet sie auf einer Tonplatte im Exsikkator, zum Schluß im Vakuum. Ausbeute etwa 6 g.



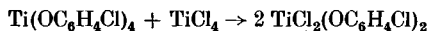
Ber.: Ti 12,81 Cl 18,97 (an Ti gebunden)

Gef.: Ti 12,85 Cl 18,90.

Das thermische Verhalten von $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ in siedendem Diphenyl

In 50 g Diphenyl löst man 6,8 g $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ und erhitzt nach dem Aufsetzen eines absteigenden Kühlers langsam zum Sieden. Selbst bei kräftigem Sieden des Kolbeninhaltes (über 255°) destilliert kein Titantrichlorid ab.

Modellversuche mit Diphenyl und Titantrichlorid zeigten, daß letzteres schon weit unter dem Siedepunkt des Diphenyls übergang. Daraus ist ersichtlich, daß die Umsetzung

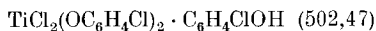


nicht umkehrbar ist.

Umsetzung mit m-Chlorphenol zu $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{ClOH}$

Zu einer Lösung von 2,75 cm³ Titantrichlorid in 5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff tropft man 5 cm³ m-Chlorphenol. Unter heftiger Entwicklung von Chlorwasserstoff färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach

einigen Tagen hat sich eine dunkelrotbraune Kristallmasse abgeschieden, welche äußerst hygroskopisch ist. Man saugt scharf ab und kristallisiert aus wenig Tetrachlorkohlenstoff um. Trotz Impfens zeigt sich eine sehr starke Kristallisationsverzögerung, so daß die Kristallausscheidung unter Umständen erst nach Wochen beendet ist. Die Isolierung geschieht in der üblichen Weise. Man erhält äußerst feuchtigkeitsempfindliche rotbraune Kristallmassen, die an der Luft sofort teigig werden.



Ber.: Ti 9,54 Cl 14,11 (an Ti gebunden)

Gef.: Ti 9,58 Cl 14,08.

Umsetzung mit p-Chlorphenol

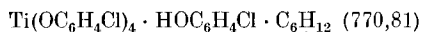
Die Verbindung $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$ ist schon von LUTSCHINSKY²⁾ dargestellt worden.

Nach unseren Erfahrungen mußte es möglich sein, alle Chloratome des Titan-tetrachlorids durch p-Chlorphenol-Reste zu ersetzen.

Versuche mit überschüssigem p-Chlorphenol in hochsiedenden Lösungsmitteln ergaben trotz anhaltendem Kochen nur chlorhaltige Produkte. Erst das Erhitzen von Titan-tetrachlorid mit überschüssigem p-Chlorphenol ohne Lösungsmittel führte zum Ziel:

Man gießt 2,75 cm³ Titan-tetrachlorid auf 18 g p-Chlorphenol, wobei das Gemisch sich unter heftiger Chlorwasserstoffentwicklung nach Dunkelrot verfärbt. Dann wird am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, was nach etwa 1 Stunde der Fall ist. Nach dem Abkühlen resultiert eine dunkelrote Kristallmasse.

Man kristallisiert aus Cyclohexan, das sich dazu besonders eignet, um und trocknet die Kristalle in der bekannten Weise. Ausbeute etwa 8 g. Kräftige rote quadratische Säulen. Schmp. 90,5° C. Die Verbindung ist in vielen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Von kaltem Wasser wird sie nur langsam zerlegt. Sie enthält ein Mol Cyclohexan. Dieses entweicht bei der Hydrolyse der Substanz mit verdünnter Natronlauge in der Wärme und kann durch Entzünden erkannt werden.



Ber.: Ti 6,22% Cl 23,02%

Gef.: Ti 6,27 Cl 23,05%.

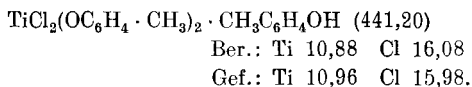
²⁾ G. LUTSCHINSKY, Zurnal obscij 7, 2045 (1937); Chem. Zbl. (1938) I 3909.

Umsetzung mit o-Kresol zu $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

In einem kleinen Weithalskolben löst man 5 g o-Kresol (1/20 Mol) in 5 cm³ Benzol und tropft 2,75 cm³ (1/40 Mol) Titan-tetrachlorid ein. Unter lebhafter Entwicklung von HCl färbt sich das Reaktionsgemisch rot. Man erhitzt am Rückflußkühler zum Sieden, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, was nach 10 Minuten der Fall ist. Beim Abkühlen, gegebenenfalls erst nach dem Reiben mit einem Glasstab, erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Kristallkuchen. Bereits bei einem geringen Überschuß an o-Kresol tritt keine Kristallisation mehr ein.

Nach dem Absaugen werden die Kristalle aus Benzol umkristallisiert und im Exsikkator auf Tonplatten getrocknet.

Dunkelrote, stark verfilzte Kristalle. Ausbeute etwa 5 g. Die Substanz ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich beim Erhitzen.

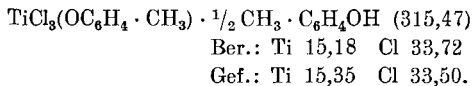


Ein völliger Ersatz des Halogens durch o-Kresol gelang auch dann nicht, wenn ohne Anwendung von Lösungsmitteln gearbeitet wurde.

Umsetzung mit m-Kresol zu $\text{TiCl}_3(\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

In eine Lösung von 11 cm³ Titan-tetrachlorid in 15 cm³ Tetrachlor-kohlenstoff tropft man langsam 10 cm³ m-Kresol ein. Unter starker Chlorwasserstoffentwicklung färbt sich der Kolbeninhalt rot. Man läßt einige Zeit stehen und reibt gelegentlich kräftig mit einem Glasstab. Die abgeschiedenen, sehr kleinen, dunkelbraunen Kristalle werden nach scharfem Absaugen aus wenig Tetrachlor-kohlenstoff umkristallisiert und unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit zwischen Tonplatten getrocknet.

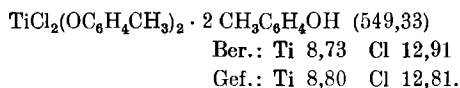
Die Verbindung kristallisiert in braunroten, stark verfilzten Stäbchen. Ausbeute etwa 10 g. Die außergewöhnlich feuchtigkeitsempfindliche Substanz zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

**Umsetzung mit p-Kresol zu $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$**

Man löst 10,2 cm³ (1/10 Mol) p-Kresol in 10 cm³ Tetrachlor-kohlenstoff und tropft langsam 5,5 cm³ (1/20 Mol) Titan-tetrachlorid ein. Unter

heftiger Entbindung von Chlorwasserstoff färbt sich das Reaktionsgemisch rot. Bald darauf scheiden sich kleine Kristalle aus, bis schließlich ein Kristallbrei entsteht. Nach dem Absaugen werden die Kristalle aus wenig Chloroform umkristallisiert und in der beschriebenen Weise getrocknet.

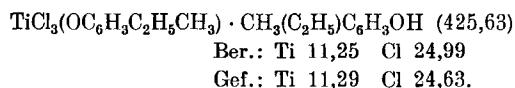
Die Verbindung bildet dunkelbraune Blättchen. Die Ausbeute beträgt 15 g. Sie ist wesentlich weniger feuchtigkeitsempfindlich als die Verbindungen mit o- und m-Kresol. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.



Umsetzung mit Methyläthylphenol zu
 $\text{TiCl}_3(\text{OC}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$

Man löst in einem kleinen Weithalskolben 6,8 g (1/20 Mol) symm. Methyläthylphenol in der gerade ausreichenden Menge Schwefelkohlenstoff (3–4 cm³) und tropft 2,75 cm³ (1/40 Mol) Titan-tetrachlorid ein. Unter starker Wärmeentwicklung und Rotfärbung wird Chlorwasserstoff entwickelt. Bereits in der Kälte entsteht nach kräftigem Reiben mit einem Glasstab nach einiger Zeit ein dunkelbrauner Kristallbrei. Nach scharfem Absaugen werden die Kristalle mehrere Male mit wenig Schwefelkohlenstoff gewaschen und wie oben getrocknet.

Dunkelrote, derb-stängliche Kristalle, die gegen Luftfeuchtigkeit relativ unempfindlich sind. Ausbeute etwa 7 g. Die Verbindung ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.



Versuche, sämtliche Chloratome durch Methyläthylphenol zu ersetzen, schlugen trotz Variationen der Reaktionsbedingungen fehl.

Umsetzung mit Brenzcatechin zu $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{Brk})_3]$

(Mit Brk wird im folgenden der Brenzcatechinrest $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ bezeichnet.)

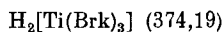
Man bringt in einem zweifach tubulierten Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Tropftrichter, die beide mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen sind, 11 g (1/10 Mol) Brenzcatechin in 100 cm³ Benzol durch Kochen in Lösung. Sodann läßt man, ohne dabei das

Sieden zu unterbrechen, langsam eine Lösung von 3,6 cm³ (1/30 Mol) Titantetrachlorid in 5 cm³ Benzol eintropfen. Es ist darauf zu achten, daß diese Lösung nicht an der Kolbenwand herabläuft, sondern direkt in die siedende Flüssigkeit tropft, da auf diese Weise ein reineres Produkt erhalten wird.

Die Lösung färbt sich bei Zugabe des Titantetrachlorids dunkelrot und entwickelt laufend Chlorwasserstoff, wobei alsbald ein dunkelroter, kristalliner Niederschlag entsteht. Nachdem das gesamte Titantetrachlorid zugetropft ist, setzt man das Sieden noch so lange fort, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört, was nach 10–15 Minuten der Fall ist. Sodann wird der heiße Kolbeninhalt rasch abgesaugt und einige Male mit heißem Benzol gewaschen. Das benzolfeuchte Produkt kann an der Luft getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der Theorie.

Die Verbindung bildet dunkelrote Kristalle, die beim Erhitzen unter Abgabe von Brenzcatechin dunkel werden. Auch beim längeren Aufbewahren unter Luftzutritt wird die Substanz langsam dunkel. In Wasser ist sie nur wenig löslich. Die hellgelben Lösungen reagieren gegen Lackmus schwach sauer. In Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol ist die Löslichkeit ebenfalls sehr gering. Mit Äther und Alkohol bilden sich leicht dunkelrote Lösungen, die aber beim Verdunsten des Lösungsmittels nur einen roten Lack hinterlassen. Durch Fällern mit Benzin oder Petroläther erhält man aus diesen Lösungen nur amorphe Massen.

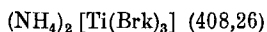
Es zeigte sich weiter, daß die lufttrockene Substanz hartnäckig etwas Benzol festhält, das erst beim Erwärmen auf 80° C abgegeben wird.



Ber.: Ti 12,80 C 57,77 H 3,77

Gef.: Ti 12,78 C 58,21 H 4,12.

Mit Basen bildet die Verbindung intensiv gefärbte Salze, von denen eine Anzahl dargestellt und analysiert wurden, um sie mit den von SCHENDEL³⁾ auf anderem Wege erhaltenen Salzen zu vergleichen. Bis auf den z. T. verschiedenen Gehalt an Kristallwasser stimmen unsere Formeln mit den SCHENDELSCHEN überein. Das wasserfreie Ammoniumsalz, das wasserfreie und wasserhaltige Natriumsalz, sowie das Guanidin- und das Piperidinsalz wurden von uns erstmalig dargestellt.



Man löst 3 g der Säure in 200 cm³ wasserfreiem Äther und leitet trockenes Ammoniak bis zum völligen Umsatz der Säure ein. Der ausfallende gelbe Niederschlag wird mit

³⁾ l. c.

trockenem Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator vom Lösungsmittel befreit. Ausbeute fast theoretisch.

Ber.: Ti 11,72 N 6,87
Gef.: Ti 11,67 N 7,10

$(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{Brk})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (444,29).

In halbverdünntes, zum Sieden erhitztes Ammoniakwasser trägt man die Säure bis fast zur Sättigung ein, wobei man zur Vermeidung der Oxydation zweckmäßig unter Stickstoff arbeitet. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz kristallin ab. Es wird aus schwach ammoniakalischem Wasser umkristallisiert. Dunkelrotes Kristallpulver, das sich, wie auch das oben beschriebene wasserfreie Salz, leicht in Wasser und Alkohol löst. Die konz. Lösungen besitzen eine tief dunkelrote, verdünnte eine orangegelbe Farbe.

Ber.: Ti 10,78 N 6,31
Gef.: Ti 10,79 N 6,47.

$(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{Brk})_3] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (435,28).

Beim längeren Liegen an der Luft oder besser beim Stehen über konz. Schwefelsäure gibt das Dihydrat ein halbes Mol Wasser ab.

Ber.: Ti 11,01 N 6,44
Gef.: Ti 10,96 N 6,68.

$\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{Brk})_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (544,28).

Man trägt die Säure im Überschuß in heiße Sodalösung ein, filtriert von der nicht umgesetzten Säure ab und engt die Lösung stark ein. Dunkelrote Kristalle, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen.

Ber.: Ti 8,80 Na 8,45
Gef.: Ti 8,96 Na 8,43.

$\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{Brk})_3]$ (418,17).

Das wasserfreie Salz erhält man durch Erhitzen des Heptahydrates mit Pyridin. Dabei geht das Hydrat zunächst in Lösung. Beim weiteren Erhitzen des Pyridins bis zum Sieden fällt in zunehmendem Maße das wasserfreie Salz als fein kristalliner gelber Niederschlag aus.

Von dem anhaftenden Pyridin wird es durch mehrfaches Waschen mit trockenem Benzol befreit und dieses durch Nachwaschen mit wasserfreiem Äther entfernt. Man trocknet im Exsikkator über konz. Schwefelsäure. Die Verbindung löst sich mit dunkelroter Farbe in Wasser. Aus der Lösung läßt sich das oben beschriebene Heptahydrat abscheiden.

Ber.: Ti 11,46 Na 11,00
Gef.: Ti 11,37 Na 11,01.

$\text{Ba}[\text{Ti}(\text{Brk})_3] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (671,68).

In eine Suspension von 4 g Bariumkarbonat in 100 cm³ Wasser werden bei Siedehitze 7,5 g der Säure portionsweise eingetragen. Man erhält einige Zeit im Sieden und

filtriert dann heiß. Das Filtrat wird auf 30 cm³ eingedampft. Dunkelrote Kristalle, die in ihrer Löslichkeit zwischen dem Natrium- und Ammoniumsalz stehen.

Ber.: Ti 7,13 Ba 20,48
Gef.: Ti 7,16 Ba 20,41.

Die Salze des Magnesiums, Zinks, Nickels und Kobalts erhält man durch Umsetzung der Lösungen der entsprechenden Sulfate mit einer Lösung des Ammoniumbrenzcatechintitanates.

15–20 g der Metallsulfate und 2–3 g Ammoniumchlorid werden in 150–200 cm³ Wasser gelöst (beim Mg-Salz nur 100 cm³ Wasser) und zu der eventuell filtrierten Lösung eine frisch bereitete Lösung von 5 g Ammoniumsalz zugegeben. Hierbei ist gut zu rühren, um einen örtlichen Überschuß zu vermeiden. Man läßt die Lösung über Nacht in einem geschlossenen Gefäß stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden auf einem Tonteller getrocknet. Die Salze kristallisieren alle in kurzen, dicken Prismen und zeigen dunkelrote Farbe. In Wasser sind sie wenig, in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Mg[Ti(Brk)₃] · 5 H₂O (486,58)
Ber.: Ti 9,84 Mg 5,00
Gef.: Ti 9,83 Mg 4,94.

Zn[Ti(Brk)₃] · 5 H₂O (527,64)
Ber.: Ti 9,08 Zn 12,39
Gef.: Ti 9,29 Zn 12,57.

Ni[Ti(Brk)₃] · 8 H₂O (575,0)
Ber.: Ti 8,33 Ni 10,21
Gef.: Ti 8,42 Ni 10,21.

Das Kobaltsalz besitzt dieselbe Kristallform wie das Nickelsalz und bläulichrote Farbe. Es wurde nicht analysiert.

Die Brenzcatechintitanate organischer Basen wurden mit Ausnahme des Guanidinsalzes in wasserfreiem Medium dargestellt, indem als Lösungsmittel die jeweilige Base diente. Bei Anwesenheit größerer Mengen Wasser trat Hydrolyse ein unter Abscheidung gelber amorpher Produkte. Die Brenzcatechintitanate der organischen Basen lassen sich gut umkristallisieren und können deshalb sehr rein erhalten werden.

Guanidiniumsalz (CH₆N₃)₂[Ti(Brk)₃] · 2 H₂O (528,37).

3,6 g Guanidiniumcarbonat werden in 150 cm³ Wasser gelöst und in der Siedehitze 3,7 g der komplexen Säure eingetragen. Man filtriert heiß, filtriert anderntags die ausgeschiedenen Kristalle ab und trocknet sie auf dem Tonteller. Ausbeute 80–90% der Theorie. Das Salz ist in Alkohol und Wasser leicht löslich und läßt sich aus ersterem leicht umkristallisieren. Dunkelrote Kristalle, die sich unter dem Mikroskop als längs-seits verwachsene Nadeln erweisen.

Ber.: Ti 9,07 C 45,46 H 5,34% N 15,91
Gef.: Ti 9,06 C 45,25 H 5,20% N 15,89.

Pyridiniumsalz (PyH)₂[Ti(Brk)₃] (532,39).

In schwach siedendes wasserfreies Pyridin wird Brenzcatechintitansäure in kleinen Portionen bis fast zur Sättigung eingetragen. Man filtriert heiß und läßt erkalten, zum

Schluß im Eisschrank. Die Kristalle werden abgesaugt und aus wasserfreiem Pyridin umkristallisiert. Sie werden einige Male mit trockenem Benzol gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Rote würfelförmige Kristalle, die in Alkohol leicht löslich sind.

Ber.: Ti 9,00 C 63,17 H 4,54 N 5,26
 Gef.: Ti 9,05 C 63,36 H 4,71 N 5,26.

Piperidiniumsalz $(C_5H_{12}N)_2[Ti(Brk)_3] \cdot C_5H_{11}N$ (629,64).

Die Darstellung erfolgt in der entsprechenden Weise wie beim Pyridiniumsalz. Dunkelrote Kristalle, die sich in Alkohol leicht lösen und durch Umkristallisieren aus Piperidin leicht rein erhalten werden können.

Ber.: Ti 7,61 C 62,95 H 7,52% N 6,68
 Gef.: Ti 7,52 C 62,80 H 7,76% N 6,75.

Aniliniumsalz $(C_6H_5NH_2)_2[Ti(Brk)_3] \cdot C_6H_5NH_2$ (653,56).

Man trägt in schwach siedendes, wasserfreies Anilin Brenzcatechintitansäure bis zur Sättigung ein, filtriert heiß und läßt erkalten. Die Substanz läßt sich aus siedendem Anilin leicht umkristallisieren. Sie bildet dunkelrote Kristallblättchen, die sich in Alkoholen und anderen Lösungsmitteln lösen und bei 181° schmelzen.

Ber.: Ti 7,33 C 66,16 H 5,40 N 6,43
 Gef.: Ti 7,33 C 66,15 H 5,19 N 6,52.

ROSENHEIM und SCHENDEL⁴⁾ erhielten das Anilinsalz mit einem H₂O durch Eintragen des Ammoniumsalzes in siedendes Anilin. Wir haben das Salz auch auf diese Weise dargestellt. Es gab dieselben Analysenwerte, wie das in der oben beschriebenen Weise unter Ausschluß von Wasser dargestellte Salz.

Abbau der Brenzcatechintitansäure zu Titandibrenzcatechinat $Ti(Brk)_2$

Wird die Brenzcatechintitansäure vorsichtig erhitzt, so gibt sie ab etwa 165°C Brenzcatechin ab. Dieser Vorgang wurde quantitativ verfolgt, indem eine gewogene Menge der Säure in einer geschlossenen Apparatur unter Stickstoff oder im Vakuum (um eine teilweise Oxydation zu vermeiden) so lange auf 170–180°C erhitzt wurde, bis die Abspaltung beendet war. Dies war daran zu erkennen, daß die Menge des im kälteren Teil der Apparatur in schönen Kristallen niedergeschlagenen Brenzcatechins nicht mehr zunahm.

Bei 4 in dieser Weise durchgeführten Abbauversuchen ergab sich im Mittel ein Gewichtsverlust von 29,29%, gegenüber einem berechneten Gewichtsverlust von 29,43% bei Abgabe eines Moles Brenzcatechin. Der verbleibende Sublimationsrückstand sollte demnach die Zusammensetzung $Ti(Brk)_2$ besitzen. Dies wurde durch die Analyse bestätigt.

⁴⁾ l. c.

Ti(Brk)₂ (264,08)

Ber.: Ti 18,14 C 54,58 H 3,05

Gef.: Ti 18,06 C 54,58 H 3,27.

Die feinkristalline Verbindung besitzt schwarzbraune Farbe und ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Schmelzen mit Brenzcatechin scheint eine geringfügige Rückbildung der ursprünglichen Brenzcatechintitansäure stattzufinden.

Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Resorcin

LÉVY⁵⁾ erhielt aus TiCl₄ und Resorcin eine rotbraune, amorphe Substanz, die sehr feuchtigkeitsempfindlich war, und sehr schwankende Titanwerte gab. ROSENHEIM und Mitarbeiter⁶⁾ geben dagegen an, daß die beiden Komponenten überhaupt nicht miteinander reagieren.

Wir fanden, daß beim Eintropfen einer benzolischen Lösung von TiCl₄ (1/40 Mol) in eine siedende Lösung von Resorcin (1/20 Mol) in 300 cm³ Benzol unter HCl-Entwicklung ein rotbrauner feinkristalliner Niederschlag entsteht. In der üblichen Weise isoliert und getrocknet resultierte ein gelbbraunes feinkristallines Pulver. Die Verbindung enthält Chlor und zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Ein geeignetes Lösungsmittel zur Umkristallisation konnte nicht gefunden werden.

Die Analyse mehrerer Präparate ergab im Mittel

14,23% Ti und 10,22% Cl

Umsetzung mit Hydrochinon

LUTSCHINSKY⁷⁾, der diese Reaktion untersucht hat, erwähnt lediglich eine rote, bzw. violette Färbung, während ROSENHEIM und Mitarbeiter⁸⁾ das Eintreten einer Reaktion überhaupt bestreiten.

Eigene Versuche, bei denen Titan-tetrachlorid in Benzol mit Hydrochinon erhitzt wurde, zeigten folgendes: Es wurde Chlorwasserstoff entwickelt und im oberen Teil des Reagenzglases zeigten sich Kristalle von Chinhydron, während der untere Teil der Flüssigkeit durch Titan-trichlorid violett gefärbt war. Beim Schütteln verschwand diese

⁵⁾ L. LÉVY, Ann. Chim. Physique (6) **25**, 500 (1892).

⁶⁾ A. ROSENHEIM, R. SCHNABEL, R. BILECKI, Ber. deutsch. chem. Ges. **48**, 447 (1915).

⁷⁾ G. LUTSCHINSKY, Z. anorg. allg. Chem. **225**, 321 (1935).

⁸⁾ l. c.

Farbe durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes, kehrte aber beim Stehen infolge des überschüssigen Hydrochinons wieder zurück.

Das Titan-tetrachlorid wird also durch das Hydrochinon zu Titan-trichlorid reduziert, wobei Chlorwasserstoff und Chinon entstehen. Letzteres liefert mit Hydrochinon das entsprechende Chinhydrone.

Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1956.