

# Über Additionsverbindungen des Titanphenolates

Von H. FUNK und R. MASTHOFF

## Inhaltsübersicht

Ausgehend von der Verbindung  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  wurde durch Ersatz des addierten Moles Phenol durch Ammoniak, bzw. stickstoff- oder sauerstoffhaltige organische Verbindungen eine Anzahl von Titanphenolat-Komplexen dargestellt, die auf ein Mol  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$  jeweils ein Mol der addierten Komponente enthalten. Durch Abspaltung des Ammoniaks aus der unten beschriebenen Verbindung  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{NH}_3$  konnte Titan-tetraphenolat  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$  erhalten werden. Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode ergaben für die Ausgangsverbindung  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  in benzolischer Lösung einen mit steigender Verdünnung zunehmenden Zerfall in  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$  und Phenol.

Bei der Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Phenolen beobachtet man, daß sowohl die vollsubstituierten Reaktionsprodukte  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  — ( $\text{OR}$  = Phenolrest) — wie auch die nur teilweise substituierten  $\text{TiCl}_n(\text{OR})_{4-n}$ , häufig noch ein Mol des betreffenden Phenols addieren, selten mehr. So erhält man z. B. aus Titan-tetrachlorid und Phenol leicht die Verbindung  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

Es zeigt sich nun, daß sich das addierte Mol Phenol durch Ammoniak, Amine, bzw. durch sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Aceton oder Dioxan ersetzen läßt.

Man erhält auf diese Weise Titanphenolat-Addukte, die sich in entsprechender Weise zweifellos auch von anderen Titanphenolaten gewinnen lassen dürften. Die dargestellten Verbindungen enthalten auf ein Mol  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$  jeweils ein Mol der addierten Komponente. Sie sind sehr hygroskopisch und zersetzen sich an feuchter Luft rasch.

Das Titan zeigt in diesen Verbindungen die auffallende Koordinationszahl 5, wobei allerdings festgestellt werden muß, daß ein solcher Schluß allein aus der analytischen Zusammensetzung der kristallisierten Phase keineswegs zwingend ist.

Wir versuchten deshalb bei der Ausgangsverbindung  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , welche weniger feuchtigkeitsempfindlich und in Benzol löslich ist, das Molekulargewicht auf kryoskopischem Wege zu bestimmen. Dabei ergab sich, daß diese Verbindung mit steigender Verdünnung zunehmend in  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$  und Phenol zerfällt. Die gefundenen Werte sind

dementsprechend durchweg wesentlich kleiner als der für die obige Formel berechnete Wert, dem sie sich mit steigender Konzentration nähern. Dies macht wahrscheinlich, daß der undissoziierten Verbindung tatsächlich das berechnete Molekulargewicht zukommt. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindung  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  in benzolischer Lösung erhält man  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{NH}_3$ . Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man die bereits von SCHUMANN<sup>1)</sup> beschriebene Verbindung  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{HCl}$  mit Ammoniak umsetzt. Dies spricht dafür, daß der SCHUMANNschen Verbindung tatsächlich diese Formel zukommt und nicht die isomere  $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Die SCHUMANNsche Verbindung gehört also zur Gruppe der hier beschriebenen Additionsverbindungen des  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ .

Durch Abspaltung des Ammoniaks im Hochvakuum konnte aus der Verbindung  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{NH}_3$  das einfache Phenolat  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$  erhalten werden. Dieses wurde erstmals von LÉVY<sup>2)</sup> beschrieben. Seine wenig wahrscheinliche Darstellungsmethode wurde nachgearbeitet und ergab die von SCHUMANN<sup>1)</sup> bereits früher beschriebene Verbindung  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{HCl}$ . Das Tetraphenolat dürfte demnach erstmalig nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie<sup>3)</sup> durch Umsetzung von  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  mit Phenol dargestellt worden sein.

### Versuche

Die verwendeten Reagenzien, auch die Lösungsmittel, müssen möglichst rein und völlig trocken sein.

Mit Ausnahme der Ausgangsverbindung  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , die weniger feuchtigkeitsempfindlich ist, werden die unten beschriebenen Verbindungen unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit dargestellt. Die Umsetzungen, sowie die Filtration und das Auswaschen der Reaktionsprodukte, erfolgen zweckmäßig in einer geschlossenen Apparatur, ebenso die Entfernung der Lösungsmittel durch Überleiten völlig trockener Luft. Letzte Lösungsmittelreste werden notfalls durch kurzes Stehen im Vakuumexsikkator beseitigt.

### $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Diese Verbindung wurde von dem einen von uns schon früher beschrieben<sup>4)</sup>. Die damals gegebene Vorschrift wird zweckmäßig in folgender Weise modifiziert:

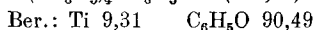
<sup>1)</sup> A. SCHUMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1079 (1888).

<sup>2)</sup> L. LÉVY, Ann. Chim. Physique (6) **25**, 433 (1892).

<sup>3)</sup> I. G. Farbenind. A.G. F. P. 818570 v. 1. 3. 1937.

<sup>4)</sup> H. FUNK u. E. ROGLER, Z. anorg. allg. Chem. **252**, 323 (1944).

In einen kleinen Schlifffkolben gibt man etwa 20 g Phenol, die man mit einer Eis-Kochsalzmischung kühlt, um eine sofortige stürmische Reaktion bei Zugabe des  $\text{TiCl}_4$  zu vermeiden. Sodann gibt man 3 g  $\text{TiCl}_4$  zu und setzt sofort den Kühler auf, der mit einem Chlorcalciumrohr gegen Feuchtigkeitszutritt gesichert ist. Nun erhitzt man bis zum Sieden des Phenols, das man so lange unterhält, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, was etwa eine Stunde beansprucht. Man läßt die dunkelrote Schmelze etwas abkühlen aber nicht erstarren und gießt sie in eine trockene Kristallisierschale, die sich in einem mit konz. Schwefelsäure beschickten Exsikkator befindet. Wenn sich die ersten Kristalle gebildet haben, setzt man 20–30 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff unter Umrühren zu und läßt im Exsikkator völlig erkalten. Man verhindert auf diese Weise, daß die Schmelze zu einem festen Kristallkuchen erstarrt und erhält so einen Kristallbrei. Man saugt die Kristalle auf einer Glasfritte ab, behandelt sie nochmals mit 30–40 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff, saugt wiederum ab und wiederholt diese Manipulation ein drittes Mal. Auf diese Weise erhält man die Verbindung völlig frei von anhaftendem Phenol. Sie bildet orange bis orangerot gefärbte Prismen, die sich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff lösen und durch Wasser verhältnismäßig langsam zersetzt werden. Schmp. 159° C.



4 g  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  werden in einem Schlifffkolben, der durch einen mit einem Chlorcalciumrohr gesicherten Kühler verschlossen wird, in 40 cm<sup>3</sup> trockenen Benzols durch Erwärmen gelöst. Wenn sich eine klare, tiefrote Lösung gebildet hat, entfernt man den Kühler, verdrängt sofort die Luft oberhalb der Lösung durch trockenes Ammoniak, ohne dieses jedoch in die Lösung selbst einzuleiten. Man verschließt den Kolben sogleich wieder mit einem Schliffstopfen und schüttelt kräftig um. Diese Operation wiederholt man ein zweites und drittes Mal. Sodann kühlt man den verschlossenen Kolben unter leichtem Umschwenken mit kaltem Wasser. Aus der gelborange gewordenen Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit leuchtend gelbe Kristalle ab. Nach etwa 15 Minuten ist die Kristallisation beendet. Die Verbindung wird unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit isoliert. Als Waschflüssigkeit dient trockenes Benzol, dessen Reste durch Überleiten trockener Luft entfernt werden.

Die Verbindung bildet ein leuchtend gelbes, mikrokristallines Pulver, das sich in Benzol wenig, in Tetrachlorkohlenstoff nicht löst. An feuchter Luft beginnt sofort die Abspaltung des Ammoniaks.

$\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{NH}_3$ (437,33)			
Ber.: Ti	10,95	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 85,15	N 3,20
Gef.: Ti	10,91	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 85,31	N 3,21.

Dieselbe Verbindung kann auch aus  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{HCl}$  und Ammoniak erhalten werden:

4 g  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{HCl}^{1)}$  werden in einem Schliffkolben in etwa 50 cm<sup>3</sup> trockenen Benzols durch Erwärmen gelöst. In die heiße Lösung leitet man einen kräftigen Strom trockenen Ammoniakgases ein. Die Lösung verfärbt sich nach gelborange, und Ammoniumchlorid fällt aus. Die gleichzeitig entstandene Ammoniakverbindung bleibt gelöst, solange die Lösung heiß ist. Man filtriert rasch durch eine Glasfritte und kühlt die klare Lösung stark ab. Die Lösung neigt zur Übersättigung. Die ausgeschiedene gelbe Verbindung wird unter Feuchtigkeitsausschluß isoliert. Als Waschflüssigkeit dient trockenes Benzol. Die Substanz enthält kein Chlor und ist mit der oben beschriebenen Verbindung identisch.

$\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{NH}_3$ (437,33)			
Ber.: Ti	10,95	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 85,15	N 3,20
Gef.: Ti	11,09	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 84,64	N 3,20.

#### **$\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ aus $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{NH}_3$ durch Abspaltung des Ammoniaks im Hochvakuum**

4–5 g  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{NH}_3$  bringt man rasch in einen mit trockener Luft gefüllten Schliffkolben und setzt ein U-Rohr mit Schliff auf, welches man zuvor mit Glaswolle beschickt, die mit konz. Schwefelsäure befeuchtet wurde. Das freie Ende des U-Rohres ist zu einer Olive ausgezogen und wird mit der Hochvakuumanlage verbunden. Nachdem ein Vakuum von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mm erreicht ist, erhitzt man den Kolben im Sandbad bis zum Schmelzen der Substanz und dann mit freier Flamme vorsichtig weiter. Im Verlauf von 30 bis 45 Minuten wird das Ammoniak quantitativ abgegeben. Man läßt die Schmelze erkalten, hebt das Vakuum auf und löst die Schmelze in etwa 30 cm<sup>3</sup> Benzol unter Ausschluß von Feuchtigkeit durch Erhitzen auf. Beim Abkühlen dieser Lösung fällt das entstandene  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$  in feinen, gelborange gefärbten Kristallen aus. Die Lösung neigt zur Übersättigung. Nötigenfalls destilliert man einen Teil des Benzols durch Erwärmen im Vakuum ab, kühlt ab und überläßt die Lösung feuchtigkeitsgeschützt sich selbst. Trotzdem kann es vorkommen, daß eine Kristallabscheidung erst nach

Tagen eintritt. Das Kristallpulver wird unter Feuchtigkeitsausschluß isoliert. Als Waschflüssigkeit verwendet man eine kleine Menge kalten Benzols.

Die Verbindung bildet ein gelborange gefärbtes, mikrokristallines Pulver (Prismen). Sie löst sich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff und wird durch feuchte Luft sehr leicht zersetzt.

$\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$  (420,30)

Ber.: Ti 11,40     $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  88,60

Gef.: Ti 11,35     $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  88,41.

#### $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$

4 g  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  werden in einem 100-cm<sup>3</sup>-Kolben in 40 cm<sup>3</sup> trockenen Benzols durch Erhitzen gelöst. In die heiße Lösung leitet man einen kräftigen Strom trockenen Methylamingases ein, bis die tiefrote Farbe hell-orangegelb geworden ist. Nun verschließt man den Kolben und kühlt ihn mit Methanol-Kohlensäureschnee stark ab. Der erstarrte Kolbeninhalt wird bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Während der langsamen Erwärmung setzt die Kristallisation ein. Nun entnimmt man dem Kolben ungefähr 2 cm<sup>3</sup> der mit Kristallen durchsetzten Lösung und bewahrt sie vor Luftfeuchtigkeit geschützt auf, um sie später — falls erforderlich — zum Animpfen zu verwenden.

Die übrige Lösung engt man durch schwaches Erwärmen im Vakuum um ungefähr die Hälfte ein. Dann wird der absteigende Kühler rasch durch einen Rückflußkühler ersetzt, der durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen ist. Man erhitzt, bis man eine klare Lösung erhält und kühlt diese mit Wasser.

Meist setzt hierbei die Kristallisation ein, nötigenfalls versetzt man mit den zurückbehaltenen Impfkristallen. Nach etwa 15–20 Minuten ist die Kristallisation beendet. Die Substanz wird unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit isoliert. Als Waschflüssigkeit dient kaltes Benzol. Die Verbindung ist äußerst hygroskopisch und je nach der Größe der Kristalle gelb bis gelborange gefärbt.

$\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$  (451,36)

Ber.: Ti 10,61     $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  82,51    N 3,10

Gef.: Ti 10,56     $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  82,76    N 3,19.

#### $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$

4 g  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  werden in ungefähr 40 cm<sup>3</sup> trockenen Benzols unter Erwärmung gelöst. In die heiße Lösung leitet man einen kräftigen Strom trockenen Dimethylamins ein. Die rote Lösung färbt

sich gelborange und alsbald fallen leuchtend gelbe Kristalle aus. Wenn die Kristallisation begonnen hat, verschließt man den Kolben, schüttelt den Inhalt kräftig durch und kühlt dann mit kaltem Wasser ab. Nach 15–20 Minuten werden die ausgeschiedenen Kristalle unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit isoliert. Zum Auswaschen verwendet man wenig Benzol. Leuchtend gelb bis orange gefärbtes Kristallpulver; äußerst hygroskopisch und an feuchter Luft leicht zersetzlich.

$\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ (465,38)			
Ber.:	Ti 10,29	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 80,02	N 3,01
Gef.:	Ti 10,20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 80,15	N 3,09.

#### $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

4 g  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  werden in 20 cm<sup>3</sup> Benzol durch Erwärmen gelöst. Die heiße Lösung versetzt man mit 5 cm<sup>3</sup> reinstem und trockenem Triäthylamin. Nach dem Abkühlen gibt man überschüssiges Pentan hinzu, bis das Reaktionsprodukt als rotes Öl ausfällt. Dieses erstarrt beim Anreiben nach einiger Zeit zu orange gefärbten Kristallmassen. Diese werden isoliert, nochmals in heißem Benzol gelöst, nach dem Erkalten wiederum mit Pentan als Öl gefällt, dieses zur Kristallisation gebracht und die Kristalle mit Pentan gewaschen und isoliert. Alle Operationen müssen unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit ausgeführt werden. Die Verbindung bildet eisblumenartige und sternförmige miteinander verwachsene Kristalle oder auch dünne Blättchen. Sie ist sehr feuchtigkeitsempfindlich, zersetzt sich aber auch bei völligem Feuchtigkeitsausschluß nach einiger Zeit.

$\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (521,49)			
Ber.:	Ti 9,18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 71,41	N 2,69
Gef.:	Ti 9,20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 71,87	N 2,68.

#### $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$

Zu 4 g  $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  gibt man so viel trockenes Pyridin, daß die Substanz gerade davon bedeckt wird. Man erwärmt bis sich alles gelöst hat. Die Lösung wird abgekühlt und mit etwa 80 cm<sup>3</sup> Pentan versetzt, wobei ein orangerot gefärbtes Öl ausfällt. Dieses wird durch reiben und abkühlen zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle werden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit isoliert, nochmals in Benzol gelöst, wieder mit Pentan gefällt und nochmals isoliert, wobei man als Waschflüssigkeit reichlich Pentan verwendet.

Die Verbindung bildet kleine, miteinander verfilzte Prismen, die gelb bis gelborange gefärbt sind. Sie löst sich in Benzol, Pyridin und Tetrachlorkohlenstoff und wird durch feuchte Luft zersetzt.

Ti (OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> · NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (499,40)			
Ber.:	Ti 9,59	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O 74,57	N 2,80
Gef.:	Ti 9,56	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O 74,13	N 2,98.

### Ti(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> · OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

5 g Ti(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH werden in 30 cm<sup>3</sup> trockenem, gereinigtem Aceton durch Erwärmen unter Feuchtigkeitsausschluß gelöst. Man kühlt nunmehr den Kolbeninhalt mit einer Eis—Kochsalz-Mischung ab, wobei sich das Reaktionsprodukt in kristalliner Form abscheidet. Man isoliert es unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Als Waschflüssigkeit dient kaltes Aceton. Die Kristalle werden rasch in ein trockenes Wäageglaschen überführt und das restliche Aceton im Vakuumexsikkator entfernt. Die Verbindung bildet Rhomboeder und Prismen und löst sich in Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Sie ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. An feuchter Luft färbt sich die hellgelbe Substanz rasch orangerot. Das erste Stadium der Zersetzung besteht lediglich in einer Abspaltung von Aceton.

Ti(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> · OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (478,38)			
Ber.:	Ti 10,01	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O 77,85	
Gef.:	Ti 10,07	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O 78,25.	

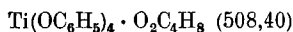
### Ti(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> · O<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>

Zur Darstellung dieses Dioxan-Adduktes werden 4 g Ti(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH in 40—50 cm<sup>3</sup> 1,4-Dioxan durch Erwärmen unter Feuchtigkeitsausschluß gelöst. Die orangerote, klare Lösung wird auf 40—50° abgekühlt. Hierbei soll keine Abscheidung eines Niederschlages eintreten. Nötigenfalls wird eine solche durch schwaches Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Die klare Lösung wird mit einer Aufschwemmung von Impfkristallen (siehe unten) versetzt und vor Feuchtigkeit geschützt unter gelegentlichem Umschwenken an der Luft abgekühlt. Hierbei müssen ausschließlich glänzende, zu Boden sinkende Kristalle entstehen. Bisweilen erstarrt beim Abkühlen der gesamte Kolbeninhalt zu einer gelben Masse, oder die ausfallenden Kristalle sind mit amorphem Material verunreinigt. Solche Niederschläge sind unbrauchbar. Sie werden durch Erwärmen wieder aufgelöst und neuerlich geimpft.

Die Impfkristalle erhält man am ehesten, wenn man eine Spatelspitze voll Ti(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH im Reagenzglas in etwa 3 cm<sup>3</sup> Dioxan durch Erwärmen löst und dann langsam abkühlen läßt. Auch hier ist unbedingt darauf zu achten, daß man reine Kristalle erhält. Tritt dieser Fall nicht sofort ein, dann muß das Auflösen und Abkühlen öfter wiederholt werden. Die schließlich abgeschiedenen Kristalle werden unter

Feuchtigkeitsausschluß isoliert, wobei eine kleine Menge kaltes Dioxan als Waschflüssigkeit dient.

Die Verbindung bildet ein leuchtend gelbes, feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver. In Dioxan, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ist sie löslich.



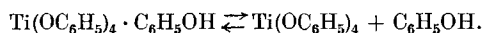
Ber.: Ti 9,42     $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  73,25

Gef.: Ti 9,45     $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  73,70.

### Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung für die Verbindung $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Die Bestimmung erfolgte nach der kryoskopischen Methode. Als Lösungsmittel diente Benzol (jeweils 17,572 g).

Für diese Verbindung berechnet sich ein Molekulargewicht von 514,4. Sämtliche gefundenen Werte liegen unterhalb des berechneten Wertes, was darauf hindeutet, daß in benzolischer Lösung eine Dissoziation stattfindet:



Diese Dissoziation ist konzentrationsabhängig und nimmt mit steigender Verdünnung zu:

Einwaage	$\Delta T$	scheinbares Molekulargewicht	Dissoziationsgrad in %
0,1211	0,135° C	259	98,4
0,2218	0,21° C	312	64,7
0,3162	0,26° C	351	46,4
0,4045	0,28° C	417	23,3
0,5441	0,36° C	436	17,8

Eine weitere Erhöhung der Konzentration war wegen der begrenzten Löslichkeit bei dem in Frage kommenden Temperaturbereich nicht möglich.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1956.