

## Präparative Methoden zur Darstellung ätherischer Titan-tetramethylösungen

Von K.-H. THIELE und J. MÜLLER

Mit 2 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Ätherische Titan-tetramethylösungen lassen sich einfach durch Einwirkung von Titan(IV)-chlorid auf Methylmagnesiumhalogenidlösungen darstellen. Geeignete Apparaturen werden im folgenden beschrieben.

Kristallines Titan-tetramethyl (I) ist eine gelbe, thermisch äußerst unbeständige Verbindung, die bereits wenig oberhalb von  $-78^{\circ}$  zerfällt. Es ließ sich jedoch zeigen, daß Komplexverbindungen von I mit verschiedenen tertiären und ditertiären Aminen eine wesentlich größere Beständigkeit aufweisen<sup>2)</sup>. Wohl ebenfalls als Folge einer Donator-Acceptor-Wechselwirkung läßt sich I, in Diäthyläther gelöst, bei etwa  $-25^{\circ}$  längere Zeit aufbewahren, ja sogar zusammen mit Ätherdämpfen bei  $0^{\circ}$  unzersetzt destillieren<sup>3)</sup>. Derartige ätherische Lösungen werden daher neuerdings gern als geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung neuer titanorganischer Verbindungen, z. B. des Trimethyltitanjodids<sup>4)</sup> oder des Lithiumpentamethylotitanats<sup>5)</sup> verwendet.

Prinzipiell lassen sich ätherische Lösungen von I durch Umsetzung von Titan(IV)-chlorid mit Lithiummethyl oder Methylmagnesiumchlorid darstellen<sup>1)</sup>. Da die zitierten Publikationen jedoch keine Angaben über die erforderlichen experimentellen Bedingungen enthalten, wird im folgenden eine geeignete Darstellungsmethode beschrieben:

Zu einer unter kräftigem Rühren auf etwa  $-35^{\circ}$  abgekühlten Lösung von Methylmagnesiumjodid in Diäthyläther tropft man 60% der be-

<sup>1)</sup> H. J. BERTHOLD u. G. GROH, Z. anorg. allg. Chem. **319**, 230 (1963).

<sup>2)</sup> K.-H. THIELE u. J. MÜLLER, Z. Chem. **4**, 273 (1964).

<sup>3)</sup> K. CLAUSS u. C. BEERMANN, Angew. Chem. **71**, 627 (1959).

<sup>4)</sup> H. J. BERTHOLD u. G. GROH, Angew. Chem. **75**, 576 (1963).

<sup>5)</sup> K.-H. THIELE, J. MÜLLER u. K. MILOWSKI, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

rechneten Menge an Titan(IV)-chlorid, gelöst in etwas n-Hexan. Nach 1 bis 2 Stunden destilliert man das gebildete I mit dem Äther im Vakuum aus dem Reaktionsgefäß ab. Dessen Temperatur sowie die des Kühlers wird auf ungefähr  $-30^{\circ}$ , diejenige der Vorlage auf  $-78^{\circ}$  eingestellt. Gelegentlich weist das Destillat als Folge der Anwesenheit geringer Mengen eines Methyltitanchlorids eine rote Lösungsfarbe auf. Wiederholt man jedoch die Destillation nach Zusatz weniger ml einer Methylmagnesiumjodidlösung, so erhält man mit einer etwa 25proz. Ausbeute an I eine rein gelbe, halogenfreie Lösung.

Geeignete Apparaturen für die beschriebene Operation zeigen die Abb. 1 und 2. Die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur besteht aus dem eigentlichen Reaktionsgefäß und einem Vorlagegefäß. Beide werden in spezielle mit NS 29

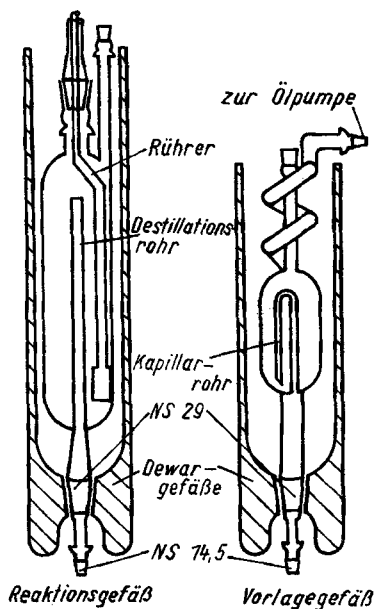


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung ätherischer Titan-tetramethyl-Lösungen

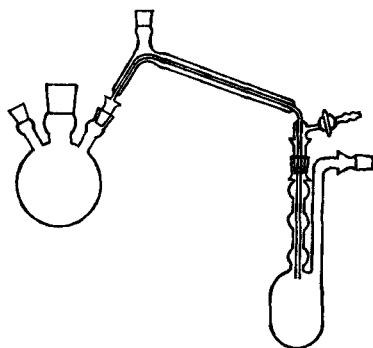


Abb. 2. Vereinfachte Apparatur zur Darstellung ätherischer Titan-tetramethyl-Lösungen

Hülsenschliffen versehene DEWAR-Gefäße eingesetzt. In der Längsachse des Reaktionsgefäßes befindet sich ein „Destillationsrohr“, das nach unten durch das DEWAR-Gefäß hindurchgeführt und mit dem Vorlagegefäß verbunden wird. Zur Darstellung von I versieht man das Reaktionsgefäß mit Rührer und Tropftrichter, verbindet den seitlichen Ansatz des Vorlagegefäßes mit der Ölpumpe und schließt die gesamte Apparatur am unteren Ende

durch ein gewöhnliches SCHLENK-Gefäß ab. Über den seitlichen Hahn des letzteren kann die gesamte Versuchsanordnung mit Inertgas gefüllt werden. Nach beendeter Umsetzung wird der Rührer durch einen Stopfen ersetzt und die Apparatur ekavuiert. Der dabei siedende Äther und das Titan-tetramethyl kondensieren in der tief gekühlten Vorlage als gelbe Lösung. Nach Abschluß der Destillation füllt man die Apparatur über den seitlichen Ansatz des Vorlagegefäßes mit Inertgas, wobei die Titan-tetramethyl-Lösung durch das Kapillarrohr in das SCHLENK-Gefäß überführt wird.

Die Verwendung der beschriebenen Apparatur gestattet bei guten Ausbeuten die Darstellung begrenzter Mengen eines sehr reinen Produktes. Der erforderliche Kühlmittelbedarf und der Zeitaufwand sind jedoch recht erheblich. Größere Mengen ätherischer Titan-tetramethyl-Lösungen lassen sich in einer vereinfachten Apparatur darstellen (Abb. 2). Diese besteht aus einem mit Rührer und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben als Reaktionsgefäß, einer kühlbaren Destillationsbrücke und einer Kühlfalle. Hat man bei etwa  $-30^{\circ}$  die Umsetzung einer ätherischen Methylmagnesiumjodid-Lösung mit Titan(IV)-chlorid beendet, so kühlt man die Destillationsbrücke und die Kühlfalle auf  $-78^{\circ}$  ab und destilliert die ätherische Titan-tetramethyl-Lösung im Vakuum. An allen nicht gekühlten Stellen der Apparatur tritt dabei ein schwarzer Spiegel von Zersetzungsprodukten des Titan-tetramethyls auf. Die dadurch bedingte Ausbeuteminderung ist jedoch unerheblich und wird durch den bedeutend geringeren Zeit- und Materialaufwand bei dieser Verfahrensweise ausgeglichen.

Magdeburg, Abteilung für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule „Otto von Guericke“.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1967.