

ÜBER DIE REAKTION VON TETRAMETHYLTITAN MIT TRIPHENYLBOR UND TRIBENZYLBOR

P. ZDUNNECK UND K.-H. THIELE

Technische Hochschule Otto von Guericke, Lehrgruppe für anorganische Chemie, Magdeburg (DDR)

(Eingegangen den 22. Dezember 1969)

SUMMARY

Tetramethyltitanium reacts with triphenylboron and tribenzylboron with exchange of the organic substituents by using diethyl ether as a solvent. In this way dimethyldiphenyltitanium, methyltribenzyltitanium and tetrabenzyltitanium could be obtained. The latter compound was separated and identified in form of its bipyridine adduct.

ZUSAMMENFASSUNG

Tetramethyltitan reagiert in ätherischer Lösung mit Triphenylbor bzw. Tribenzylbor unter Austausch der organischen Substituenten. Auf diese Weise konnten Dimethyldiphenyltitan, Methyltribenzyltitan und Tetrabenzyltitan erhalten werden. Letzteres wurde als Bipyridin-Addukt isoliert und charakterisiert.

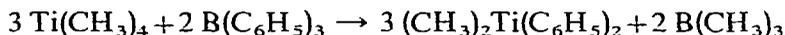
EINLEITUNG

Zur Darstellung von Alkyltitanverbindungen werden im allgemeinen Titan(IV)-halogenide, -alkoxide oder gemischte -halogenid-alkoxide mit Lithium-, Zink- und Aluminiumalkylen oder Alkylmagnesium-halogeniden umgesetzt. In gleicher Weise lassen sich im Prinzip auch Aryl- und Benzyltitanverbindungen erhalten, doch fällt auf, dass weit mehr Alkyl- als Aryltitanverbindungen beschrieben wurden, sofern man von den zahlreichen Cyclopentadienylaryl-titan-Verbindungen absieht. Die Ursache hierfür hängt wohl mit Schwierigkeiten zusammen, die bei der Präparation reiner Aryltitanverbindungen auftreten. So sind aus Titan(IV)-chlorid bzw. -alkoxiden und Lithiumarylen erhaltene Reaktionsprodukte stets lithiumhaltig¹. Zum Teil entstehen recht komplizierte Komplexverbindungen, wobei bisher nur aus dem Komplex $C_6H_5Ti(OC_3H_7)_3 \cdot LiOC_3H_7 \cdot LiBr \cdot (C_2H_5)_2O$ das Phenyltitan-triisopropoxid als reine Aryltitanverbindung abgetrennt werden konnte^{2,3}. Entsprechend verhindern die bei der Reaktion von Titan(IV)-chlorid mit Phenylmagnesium-bromid entstehenden Magnesiumsalze und Additionsverbindungen der ungefähren Zusammensetzung $Ti(C_6H_5)_4 \cdot n MgX_2$ die Isolierung definierter Phenyltitanverbindungen⁴⁻⁶. Ähnliche Verhältnisse gelten auch für das von Razuwajew beschriebene Tetraphenyltitan, bei dem zusätzlich dessen geringe thermische Stabilität eine nähere Charakterisierung erschwerte^{7,8}.

Die dargelegten Gründe veranlassten uns zur Suche nach geeigneteren Ausgangsstoffen für die Darstellung von Phenyl- und Benzyltitanverbindungen. Aus der Literatur ist bekannt, dass die entsprechenden Verbindungen von Aluminium und Zink bequem aus den Methyl- bzw. Äthylverbindungen dieser Metalle durch Umsetzung mit Triphenylbor bzw. Tribenzylbor erhalten werden können^{9,10}. Uns interessierte daher die Frage, ob das aus Titan(IV)-chlorid und Methylmagnesiumhalogeniden in ätherischer Lösung einfach darstellbare Tetramethyltitan¹¹ bei Einwirkung von Borarylen ebenfalls eine Alkyl-Aryl-Austauschreaktion eingeht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tetramethyltitan reagiert bei -40° in ätherischer Lösung rasch mit Triphenylbor. Die Farbe der ursprünglich gelben Tetramethyltitanlösung vertieft sich; gleichzeitig fällt ein gelber, flockiger, borhaltiger Niederschlag aus. Daneben entsteht Trimethylbor, das im Äther gelöst bleibt. Bei dem gelben Niederschlag handelt es sich um Dimethyldiphenyltitan, das entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung entsteht und stets etwa 10–15% Triphenylbor eingeschlossen enthält:

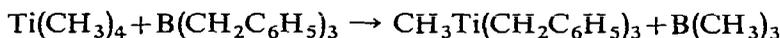


Eine Veränderung des Molverhältnisses beider Reaktionspartner ist ohne Einfluss auf den Reaktionsablauf. Auch in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel lassen sich nicht mehr als zwei Methylgruppen des Tetramethyltitans austauschen.

Das stark luftempfindliche Dimethyldiphenyltitan beginnt sich oberhalb von 0° unter Grün- und Schwarzfärbung thermisch zu zersetzen, doch kann es kurzfristig bei Zimmertemperatur gehandhabt werden. Bei -78° ist die Verbindung unbegrenzt haltbar. Bei vorsichtiger Hydrolyse werden die Methylgruppen quantitativ in Methan überführt, während die Phenylgruppen wie bei der thermischen Zersetzung der Substanz in Benzol und Diphenyl übergehen. Entsprechend dem offensichtlich partiell radikalischen Zerfall bei der Hydrolyse findet man einen Teil des Titans in Form von Titan(III)-ionen wieder. Das in der Titanverbindung enthaltene Triphenylbor kann nach der Einwirkung von Wasser unverändert zurückerhalten werden.

In aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist Dimethyldiphenyltitan bei -40° unlöslich; es ist in Äther schwer und in Tetrahydrofuran besser löslich. Schmelzendes Dioxan zersetzt die Substanz thermisch. In Pyridin geht die Titanverbindung mit rotbrauner Farbe in Lösung; ein Addukt mit Pyridin oder Bipyridin liess sich jedoch nicht erhalten. Ebenso war auf diesem Wege keine Abtrennung vom beigemengten Triphenylbor möglich.

Im Gegensatz zur Reaktion zwischen Tetramethyltitan und Triphenylbor ist für den Ablauf der entsprechenden Umsetzung mit Tribenzylbor das Molverhältnis der Reaktionspartner und ganz besonders die Reaktionstemperatur von entscheidender Bedeutung. Bei -78° entsteht aus den Reaktionspartnern eine tiefrote Lösung, aus der Methyltribenzyltitan in Form roter Blättchen kristallisiert



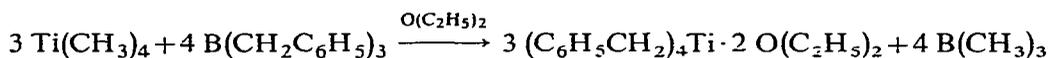
Methyltribenzyltitan ist äusserst sauerstoffempfindlich; bei plötzlichem Luftzutritt verglüht die Substanz. Die bei tiefen Temperaturen beständige Verbindung kann kurzfristig bei Zimmertemperatur gehandhabt werden, doch beginnt bei dieser Tem-

peratur bereits nach wenigen Minuten eine Abspaltung vom Methan. Der gleiche Effekt wird durch Lichteinwirkung schon bei niedrigeren Temperaturen bewirkt.

Bei der Solvolyse des Methylbenzyltitans mittels Alkohol bei etwa -10° entstehen Methan und Toluol im Molverhältnis 1/3. Das Titan fällt nach Zusatz von Wasser quantitativ als Titan-dioxid-hydrat an.

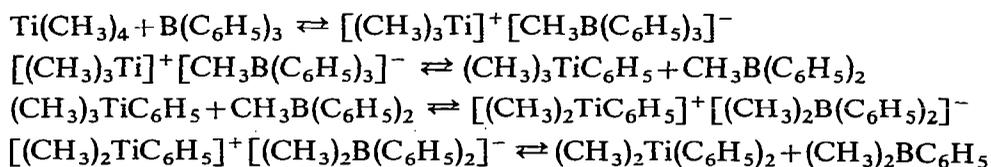
Methyltribenzyltitan ist in Hexan verhältnismässig schwer, in Benzol besser und gut in Äther und Tetrahydrofuran löslich. Es gelang nicht, durch Zusatz von Pyridin oder Bipyridin zu definierten Komplexverbindungen zu gelangen. Diese Tatsache ist erstaunlich, da sowohl vom Tetramethyltitan Donator-Acceptor-Komplexe bekannt sind^{12,13}, als auch das Tetrabenzyltitan solche zu bilden vermag (s.u.).

Wird die Reaktion zwischen Tetramethyltitan und Tribenzylbor zwischen -40 und -30° ausgeführt, so setzt sich beim weitgehenden Einengen aus der klaren, roten ätherischen Lösung ein zähes blutrotes Öl ab. Die analytische Zusammensetzung dieser durch kleine Mengen einer Borverbindung verunreinigten Substanz spricht für die Bildung eines Diätherates des Tetrabenzyltitans.



Dieses Ätherat scheidet sich aus einer auf -78° gekühlten ätherischen Lösung des roten Öls in Form orangegelber Kristalle aus. Der Äther lässt sich gegen stärkere Ligandenmolekeln austauschen. So konnte in analysenreiner Form das Tetrabenzyltitan-2,2'-bipyridin, $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, erhalten werden. Dieses Addukt, das auch aus reinem Tetrabenzyltitan¹⁴ dargestellt werden kann, bildet schokoladenbraune Kristalle, die bei 84 bis 85° unter Zersetzung schmelzen. Die bei tiefer Temperatur gewonnene Substanz bleibt an der Luft zuweilen mehrere Stunden unverändert. Das Bipyridinaddukt ist in Hexan bei Zimmertemperatur wenig, in Äther etwas besser löslich.

Über den Reaktionsmechanismus bei den Umsetzungen von Tetramethyltitan mit Triphenyl- bzw. Tribenzylbor sind bisher keine exakten Aussagen möglich. Man kann einmal eine Mischassoziation zwischen den Reaktionspartnern in Betracht ziehen, wie sie von Köster und Bruno für die Reaktion von Aluminiumalkylen mit Borarylen angenommen wird⁹. Diese ist jedoch im vorliegenden Fall wenig wahrscheinlich. Zwar ist über eine eventuelle Assoziation des Tetramethyltitans bisher nichts bekannt, doch dürfte diese in ätherischer Lösung wegen der starken Donator-Acceptor-Wechselwirkung zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und der Titanverbindung¹² auszuschliessen sein. Als weitere Möglichkeit wird von anderen Autoren für Alkylgruppen-Austauschreaktionen zwischen metallorganischen Verbindungen verschiedener Metalle die Bildung komplexer ionischer Übergangszustände diskutiert¹⁵. Sofern die beschriebenen Umsetzungen nach einem solchen Mechanismus ablaufen, ergibt sich beispielsweise für die Bildung des Dimethyldiphenyltitans folgendes Reaktionsschema:



Das neben dem Dimethyldiphenyltitan entstehende Dimethylphenylbor, vielleicht auch bereits das Methyldiphenylbor, tritt erneut mit Tetramethyltitan in Reaktion. Ein ähnlicher Mechanismus dürfte auch für die Reaktion von Tetramethyltitan mit Tribenzylbor anzunehmen sein. Darüber hinaus werden in diesem Fall die besonderen Verhältnisse, die bei der Bindung von Benzylgruppen an Übergangsmetalle vorliegen können, eine nicht unerhebliche Rolle spielen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Infolge der grossen Luftempfindlichkeit und der geringen thermischen Stabilität aller dargestellten und untersuchten Verbindungen wurden alle Operationen unter gereinigtem Stickstoff und einer zweckentsprechenden Kühlung mittels Trockeneis bzw. Trockeneis/Methanol-Gemischen durchgeführt.

Darstellung des Dimethyldiphenyltitans

Tropft man bei möglichst genauer Einhaltung eines Molverhältnisses von 4/3 innerhalb von etwa 3 Stdn bei -50° eine ätherische Lösung von Triphenylbor zu einer Tetramethyltitan-lösung in Diäthyläther, so fällt Dimethyldiphenyltitan in winzigen gelben Kristallen aus. Diese werden am geeignetsten bei -78° durch Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt, durch wiederholtes Suspendieren in kaltem Pentan und erneutes Zentrifugieren gewaschen und schliesslich bei -40° an der Pumpe getrocknet. Die Aufbewahrung der Substanz muss unterhalb von -20° erfolgen, doch kann sie kurzfristig bei Zimmertemperatur gehandhabt werden.

Die auf obige Weise erhaltene Substanz enthält gewisse Einschlüsse an Triphenylbor. Bei den folgenden korrigierten Analysenwerten wurde der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des nach Hydrolyse getrennt bestimmten Triphenylbors in Abzug gebracht. (Gef.: C, 72.25; H, 7.90; Ti, 20.27. $C_{14}H_{16}Ti$ ber.: C, 72.42; H, 6.95; Ti, 20.63%.) Das ermittelte Molverhältnis Ti/Methan (nach Hydrolyse) betrug 1/0.99.

Darstellung des Methyltribenzyltitans

Eine bei -78° gesättigte Lösung von 2.27 g Tribenzylbor in Diäthyläther wird langsam bei -78° zu einer 0.65 g enthaltenden ätherischen Tetramethyltitanlösung getropft. Eine eventuell auftretende Trübung wird unter guter Kühlung rasch abfiltriert. Aus der gebildeten tiefroten Lösung scheiden sich beim Aufbewahren in Trockeneis innerhalb von 2–3 Tagen rote Blättchen aus, die nach Filtration mit kaltem Pentan gewaschen und bei -20° getrocknet werden. Die Substanz kann kurzfristig bei Zimmertemperatur gehandhabt werden. (Gef.: Ti, 14.23; Ti/Methan/Toluol (nach Hydrolyse), 1/1.01/2.91; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 335. $C_{22}H_{24}Ti$ ber.: Ti, 14.24%; Ti/Methan/Toluol, 1/1/3; Mol.-Gew., 336.)

Darstellung des Tetrabenzyltitan-2,2'-bipyridins

Zu einer ätherischen Lösung von 1,2 g Tetramethyltitan wird bei -78° langsam eine Lösung von 5.4 g Tribenzylbor in 100 ml Diäthyläther gegeben. Danach wird die Lösung 2 Stdn. bei -30° gerührt und schliesslich bei dieser Temperatur bis zur Bildung roter öligler Tröpfchen eingengt. Man filtriert die Lösung und versetzt sie mit einer gekühlten ätherischen Lösung von 1.7 g Bipyridin. Das Bipyridinaddukt des Tetrabenzyltitans fällt augenblicklich in braunen Flocken aus, die mit Pentan

gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Schmp. 84–85°. (Gef.: C, 79.97; H, 6.36; N, 5.07; Ti, 8.41. $C_{38}H_{36}N_2Ti$ ber.: C, 80.27; H, 6.38; N, 4.93; Ti, 8.42%.)

DANK

Die Verfasser dieser Arbeit danken der Forschungsdirektion des VEB Chemische Werke Buna für die bei der Durchführung der Untersuchungen gewährte Unterstützung.

LITERATUR

- 1 H. GILMAN UND R. G. JONES, *J. Org. Chem.*, 10 (1945) 505.
- 2 D. F. HERMAN UND W. K. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2693.
- 3 D. F. HERMAN UND W. K. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3877.
- 4 D. F. HERMAN UND W. K. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3882.
- 5 K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER UND A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 1081.
- 6 K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER UND A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 1305.
- 7 G. A. RAZUWAJEW, W. N. LATJAJEWA, A. W. MALISCHEWA UND G. A. KILJAKOWA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 150 (1963) 566.
- 8 W. N. LATJAJEWA, G. A. RAZUWAJEW, A. W. MALISCHEWA UND G. A. KILJAKOWA, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 388.
- 9 R. KÖSTER UND G. BRUNO, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1960) 89.
- 10 K.-H. THIELE UND J. KÖHLER, *J. Prakt. Chem.*, 32 (1966) 54.
- 11 K.-H. THIELE UND J. MÜLLER, *J. Prakt. Chem.*, 38 (1968) 147.
- 12 K.-H. THIELE UND J. MÜLLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 362 (1968) 113.
- 13 J. MÜLLER UND K.-H. THIELE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 362 (1968) 120.
- 14 K.-H. THIELE, P. ZDUNNECK, W. BRÜSER UND F. BRUNE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 15 H. DANIEL UND J. PAETSCH, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 1451.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) 659–663