

Über Titan—Stickstoff-Verbindungen, 1. Mitt.:

Addition von Stickstoff-Basen an Trialkoxy-titan-chloride

Von

Hans Bürger

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 11. April 1963)

Trialkoxy-titan-chloride $(RO)_3TiCl$ addieren in flüss. Ammoniak 3 NH_3 zu salzartigem $NH_4^+ [(RO)_3TiClNH_2 \cdot NH_3]^-$, das bei 40—60° in $(RO)_3TiCl \cdot NH_3$ übergeht. Beim weiteren NH_3 -Abbau tritt 3 $(RO)_3TiCl \cdot 2 NH_3$ als definierte Zwischenstufe auf. $R = C_2H_5$ bildet außerdem 1:1-Addukte mit Pyridin, Anilin und Dimethylsulfoxid. Mit Phenylhydrazin entstehen 1:1-, mit N,N-Dimethylhydrazin 2:1-Addukte mit 5fach koordiniertem Titan, die in Benzol monomer vorliegen.

1. Einführung

Untersuchungen der Reaktion von Titanhalogeniden mit Stickstoffbasen beschränkten sich bisher nahezu ausschließlich auf die Ammono- und Aminolyse von Titan(III)-trichlorid^{1, 2} und Titan(IV)-tetrahalogeniden¹⁻³. Hierbei können einerseits Addukte wie $TiCl_4 \cdot NR_3$ ¹ entstehen, in denen das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in die leeren 4 d-Bahnen des 4-bindigen Titans eingreift, ohne daß eine Titan—Halogen-Bindung gesprengt werden muß, andererseits solvolysiert z. B. flüssiges Ammoniak zu tiefgelbem $TiCl(NH_2)_3$ ⁴. Allgemein ist Titan bestrebt, durch Anlagerung von Lewis-Basen eine Koordinationszahl von 5 oder noch bevorzugter von 6 zu erreichen, und auch Titansäureester $Ti(OR)_4$ zeigen dieses Bestreben: Sie liegen in festem und flüssigem Zustand über

¹ G. W. A. Fowles und R. A. Hoodless, J. chem. Soc. [London] **1963**, 33.

² M. Antler und A. W. Laubengayer, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5250 (1955).

³ Z. B. a) O. C. Dermer und W. C. Fernelius, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 83 (1934); b) I. R. Beattie und G. J. Leigh, J. inorg. Nuclear Chem. **23**, 55 (1962); c) G. W. A. Fowles und D. Nicholls, J. chem. Soc. [London] **1959**, 990; d) H. J. Emeléus und G. S. Rao, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4245. Dasselbst weitere Literaturangaben.

⁴ G. W. A. Fowles und F. H. Pollard, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2588.

O-Brücken assoziiert vor^{5, 6}. Diese Brücken brechen dann bei Zugabe einer stärkeren Lewis-Base, wie ROH oder auch N₂H₄⁷, auf.

Titan—Stickstoff-Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 ließen sich nur mit Hilfe von Alkali-dialkylamiden⁸ nach

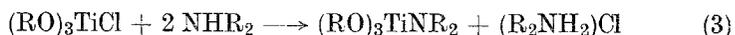


oder über Symproportionierungsreaktionen aus Titansäureester oder TiCl₄ und Titan-tetrakis-(dialkylamid)⁹ nach



darstellen.

Das Ziel der Untersuchungen, über die hier berichtet werden soll, war es, zu klären, ob Titanhalogenide, in denen 3 Valenzen durch Alkoxygruppen blockiert sind, mit Ammoniak, Aminen und Hydrazinen unter Solvolyse nach



oder unter Addition nach

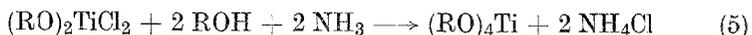


reagieren.

Nesmeyanow und Mitarbeiter¹⁰ berichten, daß Trialkoxy-titan-monochloride sich leicht als Piperidin-1:1-Addukte abfangen lassen, die zur Reinigung aus Benzol/Petroläther umkristallisiert wurden. Andere Hinweise auf Additions- oder Solvolyse-Produkte waren nicht zu finden.

2. Die Reaktion von Trialkoxy-titan-chloriden mit Ammoniak

Titansäure-tetraalkylester stellt man am bequemsten so dar, daß man in ein Gemisch von TiCl₄ und 4 Mol Alkohol, das allein nur zum (RO)₂TiCl₂ reagiert¹¹, Ammoniak einleitet, wobei nach



das Ammoniak die vollständige Alkoholyse der TiCl-Bindung ermöglicht¹².

⁵ Zusammenfassung bei *D. C. Bradley*, Metal Alkoxides, in „Progress in Inorganic Chemistry“, Intersci. Publ. 1960, Vol. 2, S. 303 ff.

⁶ *J. A. Ibers*, Nature [London] **197**, 686.

⁷ *M. S. Bains* und *D. C. Bradley*, Canad. J. Chem. **40**, 1350 (1962).

⁸ *D. C. Bradley* und *I. M. Thomas*, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3857.

⁹ *E. Benzing* und *W. Kornicker*, Chem. Ber. **94**, 2263 (1961).

¹⁰ *A. N. Nesmeyanow*, *R. Kh. Freidlina* und *E. M. Brainina*, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1954**, 987, zitiert nach Chem. Abstr. **49**, 6822 (1955).

¹¹ *J. S. Jennings*, *W. Wardlaw* und *W. J. R. Way*, J. chem. Soc. [London] **1936**, 637.

¹² *J. Nelles*, U. S. Pat. (1940) 2137821, ref. Chem. Abstr. **34**, 3764 (1940).

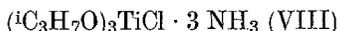
Titansäuretetraalkylester werden also in Lösung von gasförmigem Ammoniak nicht ammonolytisch und bilden keine unlöslichen, thermisch beständigen Addukte¹³. Andererseits vermag NH_3 allein aus Titan-tetrahalogeniden höchstens 3 Halogenatome abzuspalten: *Fowles* und *Pollard*⁴ erhielten sowohl im Rohr bei 20° als auch durch Auswaschen eines bei -33° aus TiCl_4 und NH_3 dargestellten Produktes mit flüssigem Ammoniak stets $\text{ClTi}(\text{NH}_2)_3$.

Leitet man in eine benzolische Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{TiCl}$ bei 20° NH_3 ein, so bildet sich unter Erwärmung allmählich ein kristalliner Niederschlag der stöchiometrischen Zusammensetzung



Substitution des Cl läßt sich auch bei 60° nicht beobachten. Ein gleiches Experiment mit $(^i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{TiCl}$ führt zu einem äußerlich gleichen Produkt, das jedoch ein Gemisch aus einem Addukt und NH_4Cl ist. Bereits hier ist zu erkennen, daß das Cl im Tri-isopropoxytitanchlorid wesentlich leichter als in der Äthoxy-Verbindung abzuspalten ist. Eine II entsprechende Isopropoxy-Verbindung konnte auf diesem Weg nicht isoliert werden.

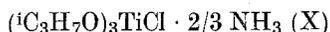
Da im $(^i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{TiCl}$ der Austausch des Cl gegen NH_2 temperaturabhängig zu sein schien, wurde dies mit flüssigem Ammoniak umgesetzt, obwohl es bekanntlich besonders stark solvolysiert. Bei ca. -50° bildete sich beim Aufkondensieren von NH_3 auf Tri-isopropoxytitanchlorid spontan ein weißes Pulver, das nach Abdampfen des NH_3 , zuletzt bei 20° und 1 Torr, die Zusammensetzung



hatte. Es gab im Ölpumpenvakuum erst bei $55-65^\circ$ weiteres NH_3 ab und ging in



über, dessen Darstellung auf anderem Wege vergeblich versucht worden war. Erst oberhalb $80^\circ/1$ Torr zerfällt IX und gibt ein weiteres Drittel NH_3 unter Bildung von



ab.

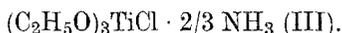
Ganz analog reagiert auch Triäthoxytitanchlorid: In flüssigem NH_3 bildet sich



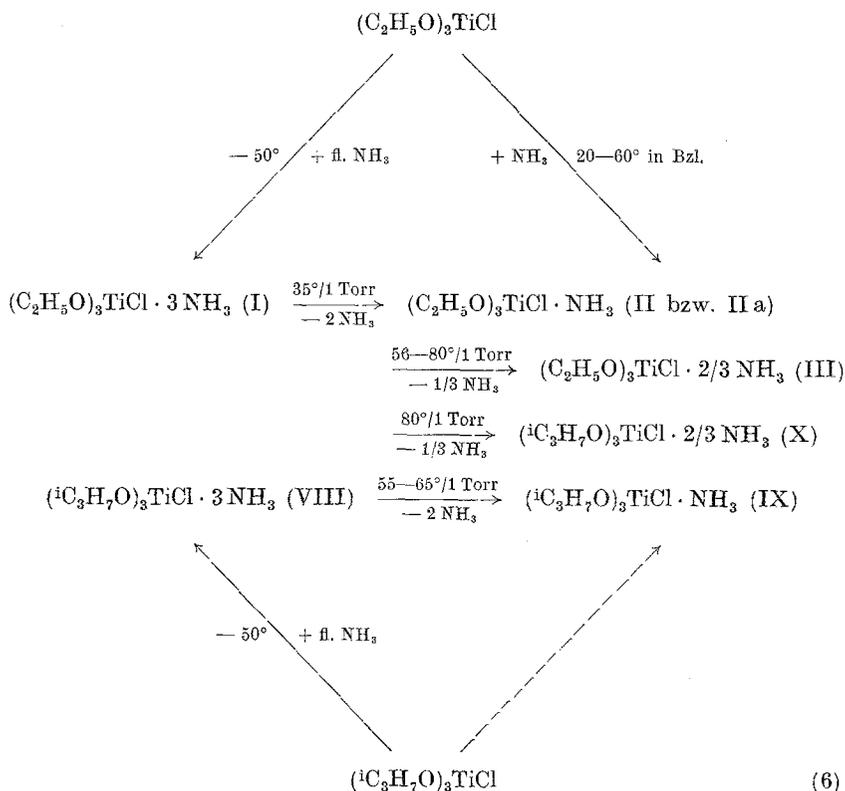
das bei 20° langsam, bei 35° im Vakuum schnell in das mit II identische

¹³ O. Schmitz-Du Mont, *Angew. Chem.* **62**, 560 (1950).

1:1-Addukt (II a) übergeht. II und II a spalten dann bei 56—80°/1 Torr weiteres NH_3 ab und hinterlassen

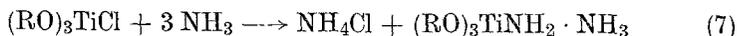


Im Reaktionsweg 6 sind diese Schritte zusammengefaßt:



3. Struktur und Eigenschaften der Ammoniak-Addukte

Die in flüssigem NH_3 entstandenen 1:3-Addukte schienen bei erstem Betrachten Gemische zu sein, die auf Solvolysereaktionen wie

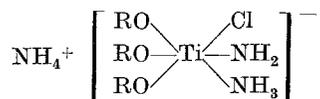


zurückgingen, da koordinativ 7-bindiges Titan für ein einfaches 1:3-Addukt unwahrscheinlich erschien.

Bei der Extraktion eines solchen Gemisches mit flüssigem NH_3 schien sich auch NH_4Cl extrahieren zu lassen, jedoch stellte sich bei der Analyse des Rückstandes und des extrahierten weißen Produktes heraus, daß diese unverändertes 1:3-Addukt waren. Im Debyeogramm des $({}^i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{TiCl} \cdot 3 \text{NH}_3$ fand sich keine Linie, die NH_4Cl zuzuordnen war,

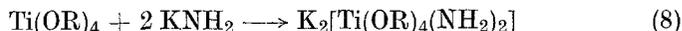
und die Abbaureaktionen, die zu 1:1-Addukten führten, ließen sich ebenfalls nicht mit einem Gemisch nach (7) vereinbaren.

Die Löslichkeit in flüssigem NH_3 — VIII löst sich zu mehr als 1 g/Liter darin — sprach für eine salzartige Struktur des 1:3-Adduktes. Diese sollte sich in einer erheblichen Leitfähigkeit äußern. Messungen der an I bzw. VIII gesättigten Lösungen in flüssigem NH_3 zeigten bei $-50 \pm 1^\circ$ eine Leitfähigkeit von $8,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ für die Äthoxy- und $1,35 \pm 0,1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ für die Isopropoxy-Verbindung. Bei Berücksichtigung der geringen Löslichkeit spricht diese hohe Leitfähigkeit für das Vorhandensein von den am besten leitenden NH_4^+ - oder NH_2^- -Teilchen. Demnach sind die 1:3-Addukte als Salze



mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ und ${}^i\text{C}_3\text{H}_7$ zu formulieren.

Solch salzartige Strukturen werden auch für die Ammoniak-Addukte der Titan-tetrahalogenide^{3c} sowie die aus $\text{Ti}(\text{OR})_4$ und KNH_2 nach



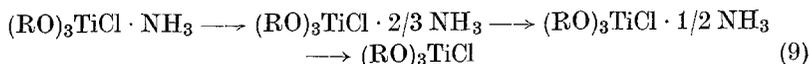
entstehenden Verbindungen¹³ angenommen. $[\text{Ti}(\text{NH}_2)_3]_n$ vermag mit Ammonsalzen sogar Kationen des Typs $[\text{Ti}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_n^{n+}$ auszubilden¹⁴.

Beim Erwärmen im Vakuum spalten die 1:3-Addukte dann nach (6) laut



2 NH_3 ab und gehen in offensichtlich monomere Addukte mit der Koordinationszahl 5 über. Die NH_3 -Addukte lösen sich zu wenig, um das Mol-Gewicht kryoskopisch bestimmen zu können. Das im nächsten Abschnitt beschriebene, besser lösliche Pyridin-Addukt ist ebenso wie die Trimethylamin-Addukte $\text{TiCl}_4 \cdot \text{NR}_3$ und $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{NR}_3$ ¹ monomer; dies macht wahrscheinlich, daß auch die 5-Liganden-Komplexe II und IX monomer vorliegen.

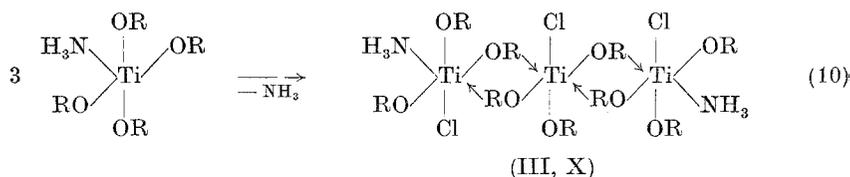
Weiteres Erhitzen der 1:1-Addukte im Vakuum führt nochmals zu einer stabilen Stufe mit 0,6—0,67 NH_3 je Titan. Man kann diese Verbindungen als die ersten Glieder auf dem Weg vom $(\text{RO})_3\text{TiCl} \cdot \text{NH}_3$ zum polymeren¹⁵ $(\text{RO})_3\text{TiCl}$ auffassen:



¹⁴ O. Schmitz-Du Mont, P. Simons und G. Broja, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 307 (1949).

¹⁵ C. N. Caughlan, H. S. Smith, W. Katz, W. Hodgson und R. W. Crowe, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5652 (1951).

Hierbei wird dann die Lewis-Base NH_3 durch eine $\text{—}\bar{\text{O}}\text{—R}$ -Brücke eines anderen Moleküls verdrängt:

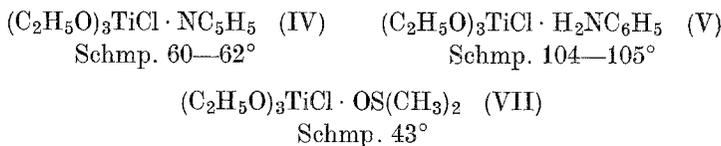


Hierbei entstehen Oligomere mit Sechser-Koordination, wie sie auch bei den Titansäureestern allein auftreten^{6, 16}. Die bisweilen etwas zu niedrigen N-Werte deuten auf gleichzeitig gebildetes $(\text{RO})_3\text{TiCl} \cdot 1/2 \text{NH}_3$ mit einer 4 Ti-Atome enthaltenden, analogen Struktur.

Wegen der Umwandlung in stickstoffärmere Verbindungen zeigt keine der Verbindungen I—III und VIII—X einen scharfen Schmelzpunkt. Die 1:1-Addukte sind nur noch wenig hydrolyseempfindlich; III und X zeigen schon wieder mehr die Eigenschaften der sehr feuchtigkeitsempfindlichen Trialkoxytitanchloride. Die 1:3-Addukte geben bei Feuchtigkeitszutritt spontan NH_3 ab und bilden NH_4Cl .

4. Adduktbildung mit anderen Lewis-Basen

Besonders deutliche Unterschiede in den Acceptor-Eigenschaften zeigten Triäthoxy- und Tri-isopropoxy-titan-chlorid gegenüber Aminen und Dimethylsulfoxid. Während es gelang, Triäthoxytitanchlorid in 1:1-Addukte mit Pyridin, Anilin und Dimethylsulfoxid überzuführen, ohne daß dabei eine Solvolyse zu beobachten war, bildete Tri-isopropoxytitanchlorid bei gleichen Bedingungen stets Hydrochloride der Basen, die dann im Gemisch mit nicht abtrennbaren Addukten vorlagen. Isoliert wurden die monomeren 1:1-Addukte



Mit sekundären Aminen, wie Diäthyl- oder Dibutylamin, bilden sowohl Triäthoxy- als auch Tri-isopropoxy-titan-chlorid nahezu quantitativ Amin-hydrochlorid. Das nach (3) erwartete Amin ließ sich jedoch bisher nicht isolieren: stets destilliert als Hauptprodukt $\text{Ti}(\text{OR})_4$ über.

Der Lewis-Base-Charakter von Hexamethyldisilazan, Dioxan, Phosphin, Tripropyl- und Triphenyl-phosphin war zu gering, um eine Ad-

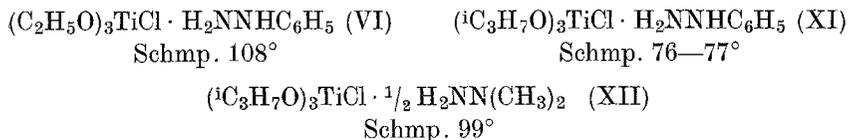
¹⁶ R. L. Martin und G. Winter, J. Chem. Soc. [London] 1961, 2947.

dition an Trialkoxytitanchloride zu ermöglichen — ein weiterer Beweis für die Einbeziehung des freien N-Elektronenpaares in die Si—N-Bindung des Hexamethyldisilazans. Phosphortrihalogenide spalten das $(\text{RO})_3\text{TiCl}$ -Molekül.

IV, V und VII sind, ähnlich wie die 1:1-Addukte mit NH_3 , wenig hydrolyseempfindliche, weiße, kristalline Substanzen, die in Benzol monomer vorliegen. V verfärbt sich mit der Zeit nach Grau.

5. Addukte mit Hydrazinen

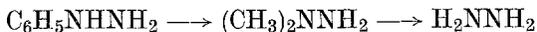
Da Hydrazine zu den wenigen Elektronendonatoren zählen, die mit Titansäuretetraalkylestern Koordinationskomplexe ausbilden können⁷, wurde ihr Verhalten gegenüber Triäthoxy- und Tri-isopropoxy-titanchlorid untersucht. In allen Fällen war mehr oder weniger ausgeprägte Hydrazinolyse zu beobachten. Nach Abtrennen der Hydrochloride ließen sich schließlich durch mehrfaches Umkristallisieren die folgenden Addukte darstellen:



Die Hydrazin-Addukte lösen sich besonders leicht in organischen Lösungsmitteln wie Benzin und Benzol und fallen als weiße Kristalle an. Die Phenylhydrazin-Derivate färben sich am Licht braun und sind nur unter N_2 eingeschmolzen im Dunkeln haltbar.

Ein VI entsprechendes N,N-Dimethylhydrazin-Addukt ließ sich nicht isolieren, da bei -20° sich abscheidende Kristalle auch in konzentrierter petrolätherischer Lösung bei $+10^\circ$ wieder geschmolzen waren; Analysen der im Vakuum eingengten Mutterlauge deuten darauf hin, daß sich ein 2:1-Addukt (wie XII) bildet.

Die solvolytische Wirkung nimmt in der Reihe

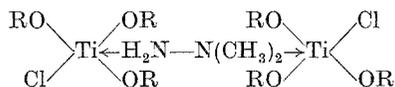


zu: Mit wasserfreiem Hydrazin ließ sich nur Hydrazinhydrochlorid isolieren.

Mit Aminen und Hydrazinen tritt nebenher noch eine Reduktion des Titan(IV) zum Titan(III) auf, wie sie auch von *Fowles* und *Hoodless*¹ beobachtet wurde. Welche Oxydationsprodukte letzten Endes auftreten, konnte in noch keinem Fall geklärt werden. Versuche, die Hydrazino-Verbindungen zu isolieren, gaben stets Titansäuretetraalkylester.

Die Struktur der Phenylhydrazin-Komplexe entspricht der der übrigen fünffach koordinierten Ti-Verbindungen. N,N-Dimethylhydrazin bil-

det ein 2:1-Addukt, dem Molgewichts-Bestimmungen in Benzol und Cyclohexan zufolge eine Brückenstruktur



zukommt. Im Phenylhydrazin ist ein N-Atom durch die elektronensaugende Wirkung der Phenylgruppe so an Elektronen verarmt, daß nur die freie NH_2 -Gruppe als Ligand wirken kann.

6. Experimentelles

a) Ausgangssubstanzen

Trialkoxytitanchloride wurden durch Zutropfen von TiCl_4 zu Titansäuretetraalkylester und anschließende Destillation nach *Nesmeyanow*¹⁷ dargestellt:

Triäthoxytitanchlorid, Sdp.₁₅ 174°, 90% Ausb., und Tri-isopropoxytitanchlorid, Sdp.₁ 90°, 94% Ausb., bilden beim Stehen mit der Zeit farblose, in Benzol und Benzin leicht lösliche Kristalle. NH_3 wurde über eine 2 m lange KOH-Säule getrocknet, Pyridin, Hydrazin, Phenylhydrazin, N,N-Dimethylhydrazin und Amine wurden nach klassischen Verfahren getrocknet und, in Ampullen eingeschmolzen, aufbewahrt.

b) Addukte der Trialkoxytitanchloride

Triäthoxytitanchlorid-3-Ammoniak (I) und *Tri-isopropoxytitanchlorid-3-Ammoniak* (VIII) (Analysen s. Tab. 1) wurden in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Trockenrohr durch Aufkondensieren von NH_3 bei ca. — 50° auf vorgelegtes $(\text{RO})_3\text{TiCl}$ und anschließendes Abpumpen des NH_3 bei 20° im Vak. dargestellt. Beim 1stdg. Erhitzen in der evakuierten Trockenspitole entstehen aus I bei 35° *Triäthoxytitanchlorid-Ammoniak* (II), aus VIII bei 55—65° *Tri-isopropoxytitanchlorid-Ammoniak* (IX), weiße, kristalline Substanzen, die nicht scharf schmelzen, sondern bei 80°/1 Torr in 3 *Triäthoxytitanchlorid-2 Ammoniak* (III) und 3 *Tri-isopropoxytitanchlorid-2 Ammoniak* (X) übergehen. X läßt sich bei 80—90°/1 Torr unzersetzt an einen Kühlfinger sublimieren.

II entsteht auch beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von 8 g $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{TiCl}$ in 30 ml Benzol bei 60° und fällt beim Abkühlen als farbloser Kristallbrei aus (II a).

Triäthoxytitanchlorid-Pyridin (IV), Schmp. 60—62°, *Triäthoxytitanchlorid-Anilin* (V), Schmp. 104—105°, und *Triäthoxytitanchlorid-Dimethylsulfoxid* (VII), Schmp. 43°, wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durch Zugabe von überschüssiger Base zu einer Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{TiCl}$ in der dreifachen Menge Benzol, Zusatz der ca. 5fachen Menge Petroläther (30 bis 40°) und Kühlen auf — 10° als kristalline, wenig hydrolyseempfindliche Pulver dargestellt.

¹⁷ A. N. Nesmeyanow, E. M. Brainina und R. Kh. Freidlina, Dokl. Akad. Nauk SSSR **94**, 249 (1954), zitiert nach Chem. Abstr. **49**, 3000 (1955).

Triäthoxytitanchlorid-Phenylhydrazin (VI), Schmp. 108°

Bei Zutropfen von 2 g Phenylhydrazin in 5 ml Toluol zu 10 g $(C_2H_5O)_3TiCl$ (exotherme Reaktion) und Kühlen auf -10° fiel VI als gelbstichiger, lichtempfindlicher, kristalliner Niederschlag aus.

Tri-isopropoxytitanchlorid-Phenylhydrazin (XI), Schmp. 76—77°

Bei Zugabe von 16 g Phenylhydrazin zu einer Lösung von 26,5 g $(iC_3H_7O)_3TiCl$ in 25 ml Toluol und anschließendes Fällen mit 25 ml Petroläther schied sich ein gelblich-fleischfarbener Niederschlag ab, der XI und alles Phenylhydrazin-Hydrochlorid enthielt. Im Dunkeln wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß hiervon abgesaugt und das Filtrat bei -20° in 150 ml Petroläther getropft. Die dabei ausfallenden weißen, lichtempfindlichen Kristalle wurden im Dunkeln getrocknet. Ausb. 6 g.

2-Tri-isopropoxytitanchlorid-N,N-Dimethylhydrazin (XII), Schmp. 99°

Zu 16 g $H_2NN(CH_3)_2$ wurden 16 g $(iC_3H_7O)_3TiCl$ in 20 ml Petroläther getropft und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 20 ml Benzol fielen beim Kühlen 5 g weiße Kristalle aus (gef. 16,88% Cl), bei denen es sich um ein Gemisch von XII und $[(CH_3)_2NNH_3]Cl$ handelt. Einengen und Kühlen auf -30° gab weitere 6,5 g weißer Kristalle, aus denen durch dreimaliges Umkristallisieren aus Petroläther XII rein erhalten wurde.

c) Analysen und physikalische Daten

C, H und N (nach *Dumas*) wurden in einem Halbmikroautomaten bestimmt, Ti ergab sich als Glührückstand der mit H_2SO_4 zersetzten Substanz, Cl wurde potentiometrisch in der mit salpetersaurem Methanol hydrolysierten Substanz bestimmt, S als $BaSO_4$ nach Peroxid-Aufschluß gefällt. Schmelzpunkte wurden im Schmelzpunktmikroskop bestimmt und sind korrigiert. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer Leitfähigkeitszelle (2 Pt-Elektroden von 1 cm Kantenlänge im Abstand 8 mm) bestimmt. Eine Elektronenröhre als Null-Instrument gestattete eine Kompensation des kapazitiven Widerstandes der Meßzelle.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *U. Wannagat*, gilt mein herzlichster Dank für Anregungen und wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein Forschungsstipendium.