

## RICHARD KUHN und HEINRICH TRISCHMANN

## Monoketale von 1.2-Diketonen

## Ein Beitrag zur Theorie der Benzilsäure-Umlagerung

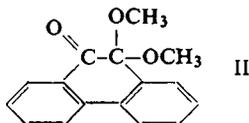
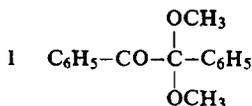
Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 14. Februar 1961)

Benzil und Phenanthrenchinon werden durch Methyljodid in Dimethylformamid unter Zusatz von Silberoxyd bzw. Bariumoxyd in die Monoketale  $-\text{CO}-\text{C}(\text{OCH}_3)_2-$  verwandelt. Monoketone wie Benzophenon und Fluorenon bleiben unter denselben Bedingungen unverändert. Aus 1.2.3-Triketonen wie Ninhydrin erhält man die Monoketale. Indigo, der als nicht methylierbar galt, liefert glatt *N,N'*-Dimethyl-indigo. — Das aus Benzil durch Addition von  $\text{OH}^\ominus$  an eine Ketogruppe entstehende Anion VI wird unter den Bedingungen der Methylierung als Dimethylketal I abgefangen.

Die Permethylierung von Zuckern und Oligosacchariden mit Methyljodid und Silberoxyd bzw. Bariumoxyd gelingt, schon bei Raumtemperatur, besonders gut und vielfach in einer einzigen Operation, wenn man Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel verwendet<sup>1)</sup>. Um dieses Verfahren auch auf Ketosäuren und Lactone der Zuckergruppe übertragen zu können, haben wir die Methylierbarkeit einfacher Ketone und Lactone unter den angegebenen Bedingungen geprüft.

Dabei fanden wir, daß Monoketone wie Benzophenon, Desoxybenzoin und Fluorenon unter mannigfach abgeänderten und auch verschärften Bedingungen unverändert bleiben, 1.2-Diketone dagegen leicht methylierbar sind. Aus *Benzil* wird das Monoketal I (Schmp. 63–64°) erhalten, während 2.2'-Dimethoxy-benzil<sup>2)</sup> nicht reagiert. *Phenanthrenchinon* liefert das Monoketal II (Schmp. 106–107°). Diese farblosen Dimethylketale sind gegen Alkali auch beim Kochen beständig und werden von verd. Mineralsäure leicht in die gelben 1.2-Diketone zurückverwandelt. Wird statt BaO bei der Methylierung von Benzil  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  angewandt, so tritt Benzilsäure-Umlagerung ein und man erhält den  $\alpha$ -Methoxy-diphenylessigsäure-methylester.

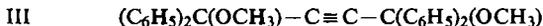


Daß auch tertiäre Hydroxyle mit unserem Methylierungsgemisch glatt methylierbar sind, zeigt nicht nur das Beispiel der Benzilsäure, die den bekannten  $\alpha$ -Methoxy-

<sup>1)</sup> R. KUHN, H. TRISCHMANN und I. LÖW, *Angew. Chem.* **67**, 32 [1955]. Weitere Anwendungen des Verfahrens: *Chem. Ber.* **88**, 1537 [1955]; **89**, 504, 2514 [1956]; *Liebigs Ann. Chem.* **611**, 236 [1958], wo die Anwendung von BaO anstelle von  $\text{Ag}_2\text{O}$  (nach Versuchen von H. TRISCHMANN) beschrieben ist.

<sup>2)</sup> A. SCHÖNBERG und O. KRAEMER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **55**, 1174 [1922].

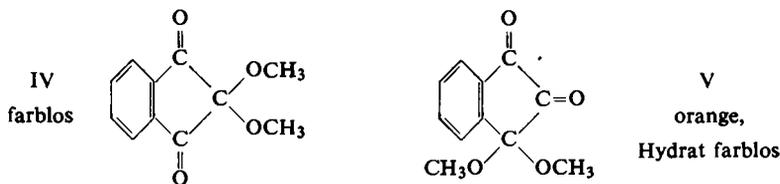
diphenylessigsäure-methylester lieferte, sondern auch das des *Tetraphenyl-butindiole*-(1,4), das nahezu quantitativ den Dimethyläther III ergab.



Diketone von der Art des Anthrachinons und Indigos scheinen der Acetalisierung nicht zugänglich zu sein. Aus *Alizarin* erhielten wir neben 1-Hydroxy-2-methoxy-anthrachinon als höchstes Methylierungsprodukt 1,2-Dimethoxy-anthrachinon, ohne daß die 9,10-ständigen Carbonyle acetalisiert wurden. Auch im Falle des *Indigos* traten die CO-Gruppen nicht in Reaktion. Mit BaO (und etwas Wasser) in Dimethylformamid lieferte Indigo mit Methyljodid in sehr guter Ausbeute *N,N'*-Dimethylindigo. Nach A. VON BAEYER<sup>3)</sup> und R. PUMMERER<sup>4)</sup> soll Indigo nicht methylierbar sein. Bisher war *N,N'*-Dimethylindigo nur auf dem Umweg über die Leuko-Verbindung oder durch Totalsynthese zugänglich. Dieses Beispiel zeigt, welche Vorteile Methylierungen in Dimethylformamid auch außerhalb der Gruppe der Kohlenhydrate bieten.

Der auffallende Unterschied im Verhalten von 1,2-Diketonen gegenüber Monoketonen läßt sich durch Bildung von Hydraten  $-\text{CO}-\text{C}(\text{OH})_2-$  erklären, deren OH-Gruppen dann in üblicher Weise methyliert werden. Solche 1,2-Diketonhydrate sind für eine Isolierung viel zu instabil; sie dürften in geringer Gleichgewichtskonzentration nur in Lösung vorliegen. Daß viele Methylierungen nur bei Zusatz geringer Mengen von Wasser gelingen<sup>5)</sup>, deutet in diese Richtung, obwohl ein sehr großer Einfluß geringer Wassermengen auch bei der Methylierung von OH-Gruppen und von NH-Gruppen in Erscheinung tritt.

Ist diese Erklärung richtig, dann sollten 1,2,3-Triketone, die zur Bildung stabiler Hydrate  $-\text{CO}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{CO}-$  befähigt sind, auch mit Methyljodid methylierbar sein. Das ist, wie wir am Beispiel des Triketohydrindenhydrats (Ninhydrin) festgestellt haben, in der Tat der Fall. Man erhält mit  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{J}$  das fast farblose Dimethylketal IV vom Schmp. 70–71°, während mit Dimethylsulfid ein isomeres, orangefarbenes Dimethylketal (V) vom Schmp. 81–82° erhalten wird, das ein farb-



loses Hydrat bildet. V wird schon durch  $n/100$  HCl, IV erst durch  $n$  HCl bei kurzem Kochen zu Ninhydrin (krist., Mischprobe) gespalten. Unter den üblichen Bedingungen gibt V mit Glykokoll und anderen Aminosäuren die bekannte Blaufärbung, während IV nicht reagiert.

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2202 [1883].

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. **590**, 173 [1954].

<sup>5)</sup> Bzw. bei Zusatz von  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  zu BaO oder von  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bei Methylierungen mit SrO und Methyljodid. Für Methylierungen mit Methyljodid ohne Lösungsmittel empfohlen bereits J. E. HODGE und K. E. RIST, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1498 [1939], die Anwendung von feuchtem Silberoxyd.

Zwischen Farbe und Methylierbarkeit ist kein Zusammenhang ersichtlich. Das gelbe Fluorenon, das kein Hydrat bildet, reagiert im Gegensatz zum Benzil nicht.

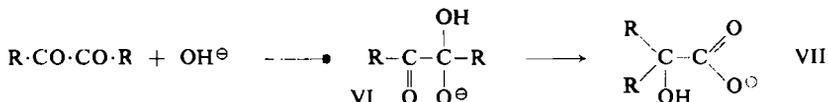
Offenbar sind die 1.2-Diketone, hinsichtlich ihrer Fähigkeit Hydrate zu bilden, zwischen die Monoketone und 1.2.3-Triketone einzuordnen:



Daß dabei die Natur der Substituenten von sehr großem Einfluß ist, weiß man vom Chloral und anderen Carbonylverbindungen.

Hervorgehoben sei, daß das 2.2'-Dimethoxy-benzil, das im Gegensatz zum Benzil kein Dimethyl-ketal gab, auch zum Unterschied zu Benzil in schmelzendem Bariumhydroxy-octahydrat noch keine Benzilsäure-Umlagerung erleidet. Die Annahme der Hydratbildung kann daher nicht nur für die Acetalisierung, sondern auch für weitere Umsetzungen bei 1.2-Diketonen von Bedeutung sein.

Als Reaktionsmechanismus kommt die primäre Addition eines  $OH^\ominus$ -Ions in Betracht. Im Falle des Benzils wird offenbar das schon lange als Zwischenprodukt der Benzilsäure-Umlagerung postulierte Anion VI<sup>6)</sup> unter unseren Bedingungen schneller methyliert als es



sich in das Anion der Benzilsäure (VII) umzulagern vermag. Wird  $Ba(OH)_2$  an Stelle von  $BaO$  verwendet, so verläuft die Benzilsäure-Umlagerung so rasch, daß die Methylierung nicht das Ketal I, sondern nur  $\alpha$ -Methoxy-diphenyllessigsäure-methylester ergibt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Benzil-dimethylacetal (I)*: 12.6 g Benzil werden in 100 ccm DMF gelöst und mit 30 g  $BaO$  versetzt. Unter lebhaftem Rühren läßt man 50 ccm  $CH_3J$  zutropfen. Man rührt 40–50 Stdn. bei ca. 20° weiter und versetzt dann den braunen Brei mit Chloroform. Die  $CHCl_3$ -Lösung wird mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und 1mal mit  $Na_2S_2O_3$ -Lösung sowie 2mal mit Wasser durchgeschüttelt. Der nach dem Trocknen über  $Na_2SO_4$  und Verdampfen i. Vak. erhaltene Rückstand (14 g = ca. 92% d. Th. gelbes Öl) wird destilliert. Zwischen 100 und 110°/0.001 Torr geht das Dimethylacetal als farbloses Öl ( $n_D^{20}$ : 1.564, gef.  $OCH_3$  21.94) über, das zum großen Teil erstarrt. Aus Benzin farblose Prismen (40% d. Th.) vom Schmp. 63–64°. Das IR-Spektrum zeigt die CO-Bande bei 5.9  $\mu$ .

$C_{16}H_{16}O_3$  (256.3) Ber. C 74.98 H 6.20 2  $OCH_3$  24.22 Gef. C 75.03 H 6.25  $OCH_3$  24.49

Gegen Alkali (unter den Bedingungen der Benzilsäure-Umlagerung) ist I völlig beständig; durch 3stdg. Kochen mit  $n/100$  HCl wird es quantitativ in Benzil zurückverwandelt. Ähnlich wie Benzil ist auch das Dimethylacetal *lichtempfindlich*: 1-proz. Lösungen in Benzol oder in 90-proz. Methanol, die 6 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt waren bzw. 3 Tage mit einer 350-Watt-Lampe belichtet wurden, reagierten stark sauer und lieferten krist. Benzoesäure (Mischprobe).

Mit *Silberoxyd* + Methyljodid in DMF sowie mit *Dimethylsulfit* läßt sich aus Benzil dasselbe Dimethylacetal gewinnen; doch war es schwieriger, durch Destillation und Kristallisation ein reines Produkt mit berechnetem  $OCH_3$ -Gehalt zu erreichen. 4.2 g Benzil + 100 ccm DMF + 15 g  $Ag_2O$  + 4 ccm  $H_2O$  + 20 ccm  $CH_3J$  lieferten nach 20 stdg. Rühren

<sup>6)</sup> Alkalisalze von VI wurden beschrieben von H. STAUDINGER und H. BINKERT, *Helv. chim. acta* 5, 703 [1922], sowie von G. SCHEUING, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 56, 252 [1923].

(bei 20°) 4.6 g Rohprodukt mit 18.2% OCH<sub>3</sub>. Aus 2.1 g Benzil in 5 ccm absol. Methanol, die mit 1.2 g Dimethylsulfid und 1.5 ccm 5-proz. methanol. HCl 5 Stdn. gekocht wurden, isolierten wir, neben unverändertem Benzil, 1.2 g Rohprodukt vom Sdp.<sub>0.001</sub> 100–115° mit 17.2 bis 20.7% OCH<sub>3</sub>.

*α-Methoxy-diphenyllessigsäure-methylester*

a) aus Benzil: 20 g Benzil + 300 ccm DMF + 100 g Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (das Gemisch wird nach etwa 5 Min. farblos) werden langsam mit 50 ccm CH<sub>3</sub>J versetzt und 6 Stdn. bei 20° gerührt. Die Aufarbeitung liefert 22.7 g (93% d. Th.) farbloses Öl vom Sdp.<sub>0.001</sub> 105 bis 115°,  $n_D^{25}$ : 1.5595, das im Laufe mehrerer Tage zu Kristallen vom Schmp. 31–32° (Lit.<sup>7)</sup>: 29°) erstarrt.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (256.3) Ber. C 74.98 H 6.20 2OCH<sub>3</sub> 24.22 Gef. C 75.38 H 6.20 OCH<sub>3</sub> 24.06

b) aus Benzilsäure: 4.6 g Benzilsäure + 50 ccm DMF + 15 g Ag<sub>2</sub>O wurden langsam mit 15 ccm CH<sub>3</sub>J versetzt, worauf die Temperatur auf über 50° anstieg. Man kühlte, rührte 24 Stdn. bei ca. 20° und verdünnte den entstandenen dicken Brei vor der Aufarbeitung mit 50 ccm DMF. Erhalten wurden 5.1 g (98% d. Th.) *α-Methoxy-diphenyllessigsäure-methylester* vom Sdp.<sub>0.001</sub> ca. 115° (Badtemp.) und  $n_D^{25}$ : 1.5632, dessen IR-Spektrum mit dem nach a) erhaltenen übereinstimmte.

Die durch 3stdg. Kochen mit 2*n* NaOH aus dem Ester quantitativ entstehende *α-Methoxy-diphenyllessigsäure* schmolz bei 110–111°<sup>8)</sup> (aus Methanol/Wasser).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (242.3) Ber. C 74.36 H 5.83 OCH<sub>3</sub> 12.81 Gef. C 74.48 H 5.76 OCH<sub>3</sub> 12.81

2,2'-Dimethoxy-benzil blieb bei allen Methylierungsversuchen mit CH<sub>3</sub>J unverändert. Schmelzendes Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, das Benzil leicht in Benzilsäure verwandelt, blieb ohne Einwirkung<sup>9)</sup>.

2-Methoxy-cis-zimtsäure-methylester: 4.4g Cumarin in 100 ccm DMF wurden mit 30 g Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O<sup>10)</sup> und 15 ccm CH<sub>3</sub>J 50 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung lieferte 4.55 g (86% d. Th.) eines leicht beweglichen Öles vom Sdp.<sub>0.01</sub> ca. 115° (Bad) und  $n_D^{25}$ : 1.5613.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (192.2) Ber. C 68.73 H 6.29 2OCH<sub>3</sub> 32.26 Gef. C 68.61 H 6.36 OCH<sub>3</sub> 32.50

Nach 2stdg. Kochen des Esters mit 2*n* NaOH erhielt man beim Ansäuern sofort kristallisierende 2-Methoxy-cis-zimtsäure<sup>11)</sup> (85% d. Th.) vom Schmp. 84–85°.

Phenanthrenchinon-dimethylacetal (II): 400 mg Phenanthrenchinon in 10 ccm DMF wurden mit 2 ccm CH<sub>3</sub>J + 2 g BaO + 80 mg Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O bei 20° 14 Stdn. gerührt. Der Rückstand des CHCl<sub>3</sub>-Auszugs (ca. 470 mg) lieferte bei ca. 120°/0.001 Torr ein hellgelbes Öl, das beim Anreiben kristallisierte. Aus Benzol/Benzin farblose Kristalle vom Schmp. 106–107°.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (254.3) Ber. C 75.57 H 5.55 2OCH<sub>3</sub> 24.25 Gef. C 75.52 H 5.59 OCH<sub>3</sub> 24.25

Die Spaltung mit  $n_{100}$  HCl ergab Phenanthrenchinon (Mischprobe).

Ohne Ba(OH)<sub>2</sub> ließ sich aus den Methylierungsansätzen nur unverändertes Phenanthrenchinon isolieren; auch bei 4tägiger Reaktionsdauer oder Temperaturerhöhung auf 55° konnte ohne Ba(OH)<sub>2</sub> keine Acetalisierung erzielt werden.

<sup>7)</sup> H. MEERWEIN, Liebigs Ann. Chem. **396**, 200 [1912], und zwar S. 262.

<sup>8)</sup> Beilsteins Handbuch X [1. Erg.-Werk], S. 152, verzeichnet zwei verschiedene Präparate vom Schmp. 99–100° und 111–112°.

<sup>9)</sup> Mit NaOH in Butanol oder mit Kaliumäthylat in Äther gelingt die Umlagerung: A. H. FORD-MOORE, J. chem. Soc. [London] **1947**, 952; A. SCHÖNBERG und K. T. KELLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1638 [1923].

<sup>10)</sup> Wurden statt dessen 15 g BaO angewandt, so blieb alles Cumarin unverändert.

<sup>11)</sup> Nach E. BILLMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 3152 [1912], und zwar S. 3157 ist diese Säure dimorph: Schmp. 86 und 92°. Die *trans*-Säure schmilzt bei 185–186°.

*Alizarin-dimethyläther*: 2.4 g *Alizarin* in 50 ccm *DMF* + 8 ccm  $CH_3J$  + 8 g  $Ag_2O$  (30 Stdn. bei 20° gerührt). Aus dem Rohprodukt (2.3 g einer nahezu schwarzen, amorphen Masse) ließen sich nur 0.40 g (15% d. Th.) *Alizarin-dimethyläther* vom Schmp. 203–205° kristallisiert gewinnen. Der reine Dimethyläther<sup>12)</sup> schmilzt bei 214°.

$C_{16}H_{12}O_4$  (268.3) Ber. C 71.63 H 4.51  $2OCH_3$  23.14 Gef. C 71.22 H 4.17  $OCH_3$  22.48

Ein entsprechender Versuch mit 10 g  $BaO$  + 0.2 ccm  $H_2O$  lieferte 1.6 g *Alizarin-2-methyläther* (Schmp. 230–232°; gef.  $OCH_3$  12.58) und 0.50 g weniger reinen *Alizarin-dimethyläther* (Schmp. 190–193°; gef.  $OCH_3$  19.29).

3 g *Diacetylalizarin* in 75 ccm *DMF* + 15 ccm  $CH_3J$  + 10 g  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ . Die Farbe schlägt nach Dunkelblau um. Nach 1½ Stdn. wurden noch 10 ccm  $CH_3J$  und 5 g  $BaO$  zugegeben, worauf das Gemisch nach einigen Stunden dunkelrot und nach 6stdg. Kochen unter Rückfluß hellorange wurde. Nach 10stdg. Kochen gab man nochmals 10 ccm  $CH_3J$  zu und kochte weitere 2 Stdn. unter Rückfluß. Man erhielt 2.0 g *Alizarin-2-methyläther* (Schmp. 232°) und 400 mg *Alizarin-dimethyläther* (Schmp. 214–215°).

*1.1.4.4-Tetraphenyl-1.4-dimethoxy-butin (III)*: 1 g *Tetraphenyl-butin-diol-(1.4)* in 50 ccm *DMF* wird mit 15 g  $BaO$  + 0.2 ccm Wasser + 15 ccm  $CH_3J$  22 Stdn. bei ca. 20° gerührt. Isoliert wurden 0.98 g (92% d. Th.) des Dimethyläthers in derben Kristallen vom Schmp. 113–114° (aus Benzin, Sdp. 60–90°).

$C_{30}H_{25}O_2$  (418.5) Ber. C 86.09 H 6.26  $2OCH_3$  14.85 Gef. C 85.98 H 6.23  $OCH_3$  14.94

*N,N'-Dimethyl-indigo*: 5.25 g *Indigo* + 100 ccm *DMF* + 0.4 ccm Wasser + 20 g  $BaO$  + 20 ccm  $CH_3J$  werden unter  $N_2$  bei Raumtemperatur 18 Stdn. lebhaft gerührt. Die Aufarbeitung liefert 5.7 g (98% d. Th.) in Chloroform mit grüner Farbe löslichen Dimethylindigo vom Schmp. ca. 176°, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Benzin ab 165° teilweise sublimiert und bei 184–186° (Lit.: 182°) schmilzt.

$C_{18}H_{14}N_2O_2$  (290.2) Ber. C 74.47 H 4.86 N 9.65 Gef. C 74.36 H 4.93 N 9.71

*1.3-Diketo-2.2-dimethoxy-hydrinden (IV)*: 1 g *Ninhydrin-hydrat* wird in 20 ccm *DMF* gelöst und unter Rühren mit 6 ccm  $CH_3J$ , 3 g  $Ag_2O$  und 0.2 ccm Wasser versetzt. Nach etwa 30 Min. ist die Temperatur von 20 auf 40° gestiegen. Man rührt 12 Stdn. bei 20°, gießt in Chloroform, saugt den Niederschlag  $[(CH_3)_4NJ \cdot 2AgJ]$  ab, wäscht mit  $CHCl_3$  nach und schüttelt die Chloroformlösung mit KCN-haltigem Wasser gut durch. Nach dem Waschen mit Wasser wird über  $Na_2SO_4$  getrocknet und i. Vak. verdampft. Man erhält 1.1 g (95% d. Th.) öliges Ketal, das beim Anreiben erstarrt. Aus Benzin (70–80°) oder aus Methanol/Wasser farblose Prismen vom Schmp. 70–71°. Sdp.<sub>0.001</sub> 90–100°.

$C_{11}H_{10}O_4$  (206.2) Ber. C 64.07 H 4.86  $2OCH_3$  30.06 Gef. C 64.29 H 4.91  $OCH_3$  29.76

Das IR-Spektrum zeigt beide Carbonyle aber kein Hydroxyl.

*1.1-Dimethoxy-2.3-diketo-hydrinden (V)*: 1 g wasserfreies *Ninhydrin* (rot, i. Hochvak. bei 100° getrocknet) wird in 10 ccm absol. Methanol mit 2 g *Dimethylsulfid*<sup>13)</sup> und 0.2 ccm 5-proz. *methanol. HCl* 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man kühlt auf 0°, macht mit 2n  $Na_2CO_3$  alkalisch, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Chloroform aus. Dieses hinterläßt ein rotes Öl, das bei ca. 80–90° (Badtemp.) unter 0.001 Torr übergeht und beim Anreiben erstarrt. Ausb. 1 g. Bei 70° läßt sich das Ketal sublimieren. Orangefarbene Kristalle, Schmp. 81–82°.

$C_{11}H_{10}O_4$  (206.2) Ber. C 64.07 H 4.87  $2OCH_3$  30.05 Gef. C 63.70 H 4.87  $OCH_3$  29.15

<sup>12)</sup> P. PFEIFFER, Liebigs Ann. Chem. 398, 137 [1913], und zwar S. 187.

<sup>13)</sup> W. VOSS und E. BLANKE, Liebigs Ann. Chem. 485, 258 [1931], und zwar S. 272.

Im IR-Spektrum erscheinen zwei CO-Banden bei 5.65 und 5.80  $\mu$  (1770 und 1724/cm). An der Luft wird die Substanz farblos unter Bildung des *Hydrats*, das sich in Äther löst und sich daraus beim Verdunsten in farblosen Prismen vom Schmp. 92° (nach Sintern ab 75° und Rotfärbung ab ca. 85°) abscheidet.

$C_{11}H_{10}O_4 \cdot H_2O$  (224.2) Ber. C 58.87 H 5.39  $2OCH_3$  27.65 Gef. C 58.81 H 5.15  $OCH_3$  27.8

Das Ketal V reagiert mit Aminosäuren wie freies Ninhydrin, auch ohne Säurezusatz (Gegensatz zum Ketal IV).

## ERHARD BENZING und WALTER KORNIKER

### Dialkylamido-titan(IV)-chloride und -alkoholate

Von der Monsanto Research S. A., Zürich 3 (Schweiz)

(Eingegangen am 15. Februar 1961)

Synthesen und Eigenschaften von sechs Dialkylamido-titan(IV)-chloriden und zwei Dialkylamido-titan(IV)-alkoholaten werden beschrieben.

Über organisch substituierte Amide der Hauptgruppenelemente des periodischen Systems liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor<sup>1)</sup>. Wenig ist dagegen über analoge Verbindungen der Übergangselemente bekannt. O. C. DERMER und W. C. FERNELIUS<sup>2)</sup> erhielten Tetrakis-diphenylamido-titan aus Titantetrachlorid und Kaliumdiphenylamid in Benzol. In ähnlicher Weise stellten kürzlich D. C. BRADLEY und I. M. THOMAS<sup>3,4)</sup> einige Tetrakis-dialkylamide des Titans und Zirkons aus den Metallchloriden und Lithiumdialkylamiden in Äther dar. Schon vorher hatten H. GILMAN und Mitarbeiter<sup>5)</sup> Tetrakis-diäthylamido-uran(IV) so dargestellt.

Wir haben uns dafür interessiert, ob sich Symproportionierungen, wie sie beispielsweise zwischen Titan(IV)-alkoholaten und Titantetrachlorid stattfinden<sup>6,7)</sup> auch in der Reihe der Übergangsmetallamide verwirklichen lassen. Die dabei zu erwartenden neuen Verbindungen sollten als Ausgangsmaterialien für weitere Umsetzungen dienen. Wir haben unsere Untersuchungen mit den bereits bekannten und relativ leicht zugänglichen Titan(IV)-amiden begonnen.

Gibt man zu einer Lösung des gelben Tetrakis-dimethylamido-titans in Benzol oder Hexan Titantetrachlorid, so erwärmt sich die Lösung augenblicklich und ändert ihr Aussehen je nach dem Molverhältnis Chlorid : Amid. Während sie bis zu einem

<sup>1)</sup> Die Literatur bis 1957 ist zusammenfassend referiert in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, 4. Aufl., Stuttgart 1958, Band 11/2, S. 182.

<sup>2)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **221**, 83 [1934].

<sup>3)</sup> Proc. chem. Soc. [London] **1959**, 225.

<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] **1960**, 3857.

<sup>5)</sup> R. G. JONES, G. KARMA, G. A. MARTIN JR. und H. GILMAN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4285 [1956].

<sup>6)</sup> D. C. BRADLEY, D. C. HANCOCK und W. WARDLAW, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2773.

<sup>7)</sup> A. N. NESMEYANOV, E. M. BRAJNINA und R. KH. FREIDLINA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR. **94**, 249 [1954]; C. A. **49**, 3000 f [1955].