

Im IR-Spektrum erscheinen zwei CO-Banden bei 5.65 und 5.80 μ (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 vor¹⁾. Wenig ist dagegen über analoge Verbindungen der Übergangselemente bekannt. O. C. DERMER und W. C. FERNELIUS²⁾ erhielten Tetrakis-diphenylamido-titan aus Titantetrachlorid und Kaliumdiphenylamid in Benzol. In ähnlicher Weise stellten kürzlich D. C. BRADLEY und I. M. THOMAS^{3,4)} einige Tetrakis-dialkylamide des Titans und Zirkons aus den Metallchloriden und Lithiumdialkylamiden in Äther dar. Schon vorher hatten H. GILMAN und Mitarbeiter⁵⁾ Tetrakis-diäthylamido-uran(IV) so dargestellt.

Wir haben uns dafür interessiert, ob sich Symproportionierungen, wie sie beispielsweise zwischen Titan(IV)-alkoholaten und Titantetrachlorid stattfinden^{6,7)} 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

¹⁾ 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.

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. **221**, 83 [1934].

³⁾ Proc. chem. Soc. [London] **1959**, 225.

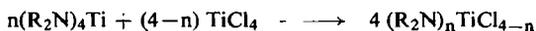
⁴⁾ J. chem. Soc. [London] **1960**, 3857.

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

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

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

Verhältnis 1 : 1 immer stärker braun wird, fällt, wenn dieses Verhältnis überschritten wird, ein grüner Niederschlag aus. Durch Zusammengeben der Reaktionspartner in den entsprechenden stöchiometrischen Mengen, einstündiges Erhitzen unter Rückfluß und Einengen bzw. Filtrieren der Lösung wurden $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiCl}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{TiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NTiCl}_3$ als kristalline, im Vakuum sublimierbare Verbindungen erhalten.



In ähnlicher Weise wurden $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiCl}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiCl}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NTiCl}_3$ dargestellt. Ausbeuten, Aussehen und Löslichkeitseigenschaften der Amido-titanchloride zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Amido-titanchloride

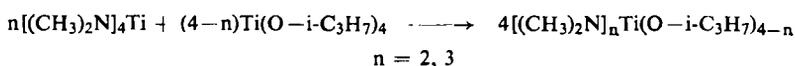
Verbindung	Physik. Eigenschaften	Ausb. %	Löslichkeiten
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiCl}$	gelbe Kristalle Schmp. 60–62°	23	lösl. in Benzol, Hexan und Diäthyläther
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{TiCl}_2$	braune Kristalle	50	lösl. in Benzol, unlös. in Petroläther
$(\text{CH}_3)_2\text{NTiCl}_3$	grüne Kristalle	92	lösl. in Äthylenglykol- dimethyläther, unlös. in Benzol und Hexan
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiCl}$	rotbraune Flüssigkeit Sdp. 0.02 95°	47	lösl. in Benzol
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{TiCl}$	violettrot krist. Pulver	65	lösl. in Benzol, unlös. in Petroläther
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NTiCl}_3$	schwarzes krist. Pulver	11	lösl. in Benzol, unlös. in Petroläther

$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiCl}$ ließ sich einfacher und mit besserer Ausbeute durch Zugabe von Titantetrachlorid zu einer Suspension von Lithiumdimethylamid in n-Hexan in der Kälte gewinnen.



Bemerkenswerterweise entsteht in Hexan auch dann kein $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$, wenn das Molverhältnis Lithiumdimethylamid : Titantetrachlorid ≥ 4 ist, auch nicht, wenn das Reaktionsgemisch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt wird. Nach D. C. BRADLEY und I. M. THOMAS⁴⁾ erhält man nämlich in Äther unter analogen Bedingungen ausschließlich $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Amidogruppen am Titan tatsächlich gegen Chlor austauschbar sind, fragten wir uns, ob ein solcher Austausch auch gegen Alkoxygruppen erfolgt. Tatsächlich ließ sich aus einem äquimolaren Gemisch von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{Ti}$ und $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$, das in Benzol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt wurde, eine einheitliche Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ abdestillieren. Analog erhält man durch entsprechende Änderung des Molverhältnisses $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{TiO}-i\text{-C}_3\text{H}_7$.

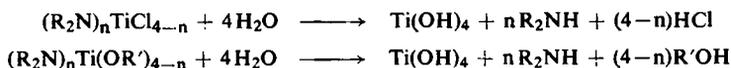


Die erhaltenen Ausbeuten und physikalische Eigenschaften zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten Amido-titanalkoholate

Verbindung	Physik. Eigenschaften	Ausb. %	Löslichkeiten
$[(CH_3)_2N]_3Ti(O-i-C_3H_7)$	gelbe Flüssigkeit Sdp. 0.1 87°	31	lösl. in Benzol
$[(CH_3)_2N]_2Ti(O-i-C_3H_7)_2$	gelbe Flüssigkeit Sdp. 0.02 60°	95	lösl. in Benzol

Alle beschriebenen Verbindungen sind sehr feuchtigkeitsempfindlich, was bei ihrer Darstellung und Handhabung zu beachten ist. Ihre Lösungen in Kohlenwasserstoffen werden durch Sauerstoff in bisher nicht untersuchter Weise verändert. Deshalb wurden alle Arbeiten unter Reinststickstoff durchgeführt. Mit Ausnahme der Diphenylamidogruppen enthaltenden Verbindungen (die wahrscheinlich extrem schwer wasserlöslich sind) werden alle beschriebenen Amido-titanchloride und Amido-titanalkoholate durch Wasser augenblicklich hydrolysiert. Dabei entstehen Titanhydroxyd, Amin und Salzsäure oder Alkohol. Diese Reaktionen lassen sich bequem zur acidimetrischen Titration heranziehen.



Die Auswahl der brauchbaren Lösungsmittel für Amido-titanchloride und Amido-titanalkoholate ist begrenzt, weil diese mit zahlreichen Stoffklassen reagieren. So setzen sie sich zum Teil heftig mit Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Aceton um. Diese und weitere Reaktionen untersuchen wir gegenwärtig.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Mikroanalysen wurden von Herrn A. PEISKER, Brugg (Aargau), ausgeführt. Die zu den Umsetzungen benutzten Lösungsmittel waren wasserfrei; es wurde unter trockenem Reinststickstoff gearbeitet.

Tris-dimethylamido-titan(IV)-chlorid, $[(CH_3)_2N]_3TiCl$

a) *Durch Symproportionierung:* Ein Reaktionskölbchen von 100 ccm Inhalt, mit N_2 -Einleitungsrohr und aufgesetztem Kühler mit Hg-Verschluß ausgestattet, wird mit 50 ccm Benzol und 6.7 g (0.03 Mol) $[(CH_3)_2N]_4Ti^{4+}$ gefüllt. Diese Lösung wird mit 1.1 ccm (0.01 Mol) *Titantetrachlorid* versetzt. Nach Beendigung der an einer deutlichen Wärmeentwicklung kenntlichen Reaktion wird die klare Lösung 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Durch Sublimation (40–50°/0.05 Torr) gewinnt man 2.0 g (23% d. Th.) zitronengelbe Nadeln, Schmp. 60–62°.



Bestimmung von Chlorid (potentiometrisch): 109.1 mg verbrauchen 4.45 ccm 0.1106 n $AgNO_3$ (ber. 4.58 ccm).

Basentitration: 199 mg verbrauchen 18.30 ccm 0.1 n HCl (ber. 18.48 ccm).

b) *Direkte Darstellung:* In einen 5-l-Dreihalskolben gibt man 2.0 l 2.25 m *n-Butyllithium* in Hexan⁸⁾. Durch den Tropftrichter läßt man im Verlauf von 15 Min. eine Lösung von

⁸⁾ Handelsprodukt der Firma Hans Heinrich Hütte, Frankfurt.

203 g (4.5 Mol) wasserfreiem *Dimethylamin* in ca. 800 ccm Hexan unter intensiver Kühlung des Kolbens mit einer Trockeneis/Aceton-Mischung einlaufen. Der Lithiumdimethylamid-suspension läßt man unter Rühren und Trockeneis/Aceton-Kühlung im Lauf 1 Stde. eine Lösung von 165 ccm (1.5 Mol) *Titantetrachlorid* in ca. 400 ccm Hexan zutropfen, wobei eine olivgrüne Suspension entsteht. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Lösung wird unter Stickstoff dekantiert und i. Vak. am Rotationsverdampfer eingengt. Durch Vakuumdestillation in einer vorgewärmten Apparatur erhält man eine goldgelbe Flüssigkeit, welche in der Vorlage kristallisiert. Sdp_{0.001} 82–84°. Ausb. 226 g (70% d. Th.). Die Verbindung ist extrem feuchtigkeitsempfindlich.

Bis-dimethylamido-titan(IV)-dichlorid, $[(CH_3)_2N]_2TiCl_2$: In einer Apparatur wie oben unter a) werden 4.5 g (0.02 Mol) $[(CH_3)_2N]_4Ti$ mit 2.2 ccm (0.02 Mol) *Titantetrachlorid* in 50 ccm absol. Benzol versetzt. Die tiefbraune Lösung wird 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht, von eventuell ausgefallenem olivgrünem $(CH_3)_2NTiCl_3$ wird dekantiert. Beim Einengen der Lösung scheiden sich braune Kristalle ab. Ausb. 4.1 g (50% d. Th.). Die Verbindung sublimiert langsam bei 60°/0.001 Torr.

$C_4H_{12}Cl_2N_2Ti$ (207.0) Ber. C 23.21 H 5.85 Cl 34.26 N 13.54 Ti 23.14
Gef. C 23.07 H 6.04 Cl 34.67 N 13.36 Ti 22.72

Dimethylamido-titan(IV)-trichlorid, $(CH_3)_2NTiCl_3$: In einer Apparatur wie oben unter a) werden 4.9 g (0.022 Mol) $[(CH_3)_2N]_4Ti$ mit 7.3 ccm (0.066 Mol) *Titantetrachlorid* in 100 ccm absol. Benzol versetzt. Die tiefgrün gefärbte Suspension wird 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die unlösliche Verbindung wird unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Man erhält 16 g (92% d. Th.) grünes kristallines Pulver (Nadeln). Die Verbindung ist i. Hochvak. bei 70° sublimierbar.

$C_2H_6Cl_3NTi$ (198.4)

Bestimmung von Chlorid (potentiometrisch): 166.0 mg verbrauchen 22.60 ccm 0.1106 n $AgNO_3$ (ber. 22.70 ccm).

Säuretitration: 173 mg verbrauchen 17.50 ccm 0.1 n NaOH (ber. 17.44 ccm).

Tris-diäthylamido-titan(IV)-chlorid, $[(C_2H_5)_2N]_3TiCl$, durch Symproportionierung: Ein Gemisch von 30.3 g (0.09 Mol) $[(C_2H_5)_2N]_4Ti^4$ und 3.3 ccm (0.03 Mol) *Titantetrachlorid* in absol. Benzol wird 1 1/2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Durch eine Hochvakuumdestillation erhält man 17 g (47% d. Th.) tief braunrote Flüssigkeit. Sdp_{0.02} 95°.

$C_{12}H_{30}ClN_3Ti$ (299.5) Ber. C 48.16 H 9.95 Cl 11.85 N 14.00 Ti 16.04
Gef. C 47.93 H 9.67 Cl 11.15 N 14.32 Ti 15.71

Tris-diphenylamido-titan(IV)-chlorid, $[(C_6H_5)_2N]_3TiCl$: Ein Gemisch aus 6.5 g (0.009 Mol) $[(C_6H_5)_2N]_4Ti^2$, 0.33 ccm (0.003 Mol) *Titantetrachlorid* und 40 ccm absol. Benzol wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die eingengte Lösung scheidet, mit hochsiedendem Petroläther versetzt, über Nacht 4.6 g (65% d. Th.) violettrotes Pulver aus.

$C_{36}H_{30}ClN_3Ti$ (588.0) Ber. C 73.60 H 5.12 Cl 6.03 N 7.12 Ti 8.13
Gef. C 73.40 H 5.52 Cl 5.47 N 7.06 Ti 8.35

Diphenylamido-titan(IV)-trichlorid, $(C_6H_5)_2NTiCl_3$: Ein Gemisch aus 2.9 g (0.004 Mol) $[(C_6H_5)_2N]_4Ti$, 1.3 ccm (0.012 Mol) *Titantetrachlorid* und 40 ccm absol. Benzol wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die eingengte Lösung scheidet, mit hochsiedendem Petroläther versetzt, über Nacht 0.6 g (11% d. Th.) schwarzes Pulver aus.

$C_{12}H_{10}Cl_3NTi$ (322.5) Ber. C 44.68 H 3.10 Cl 33.02 N 4.35 Ti 14.85
Gef. C 44.37 H 3.45 Cl 33.52 N 4.01 Ti 14.44

Tris-dimethylamido-titan(IV)-isopropylat, $[(CH_3)_2N]_3Ti-O-i-C_3H_7$: Ein Gemisch von 20.2 g (0.09 Mol) $[(CH_3)_2N]_4Ti$ und 8.5 g (0.03 Mol) *Titan-tetraisopropylat*⁹⁾ in absol. Benzol wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert sodann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und erhält durch eine Hochvakuumdestillation eine hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0.1} 87°. Ausb. 8.9 g (31% d. Th.).

$C_9H_{25}N_3OTi$ (239.2) Ber. C 45.20 H 10.52 N 18.01 Gef. C 45.1 H 10.4 N 17.9

Bis-dimethylamido-titan(IV)-diisopropylat, $[(CH_3)_2N]_2Ti(O-i-C_3H_7)_2$: Ein Gemisch von 11.2 g (0.05 Mol) $[(CH_3)_2N]_4Ti$ und 14.2 g (0.05 Mol) *Titan-tetraisopropylat* in absol. Benzol wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, sodann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Durch eine Hochvakuumdestillation erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0.02} 60°. Ausb. 24.2 g (95% d. Th.).

$C_{10}H_{26}N_2O_2Ti$ (254.2) Ber. C 47.28 H 10.33 N 10.97 Gef. C 47.1 H 10.3 N 11.0

⁹⁾ Handelsprodukt der Firma Laporte Titanium Ltd., Luton, England.

ELMAR PROFFT und WALTER STEINKE

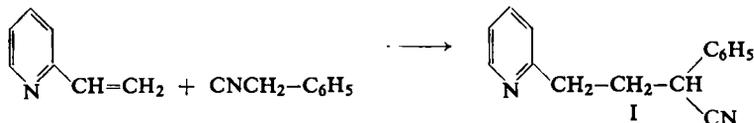
Über γ -[Pyridyl-(2)]-butyronitrile

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie
Leuna-Merseburg

(Eingegangen am 16. Februar 1961)

Die Anlagerung von aliphatischen und arylaliphatischen Nitrilen an 2-Vinylpyridin scheint eine Gleichgewichtsreaktion zu sein. Als Kondensationsmittel erwies sich Triton B als gut geeignet. Die erhaltenen substituierten Butyronitrile werden durch weitere Umsetzungen gekennzeichnet.

Durch Anlagerung von aliphatischen Nitrilen mit genügend aktiviertem Wasserstoff an 2-Vinylpyridin lassen sich γ -[Pyridyl-(2)]-butyronitrile gewinnen, wobei die Ausbeuten offensichtlich vom Grad der Aktivierung der α -Methylengruppen abhängen. So liefert die Umsetzung mit Benzylcyanid in Gegenwart von Triton B in methanolischer Lösung nach:



über 80% des substituierten Butyronitrils (I), während Acetonitril nur in Abwesenheit von Methanol und auch dann noch viel schlechter mit Vinylpyridin reagiert. Anscheinend wird Methanol leichter als Acetonitril angelagert. Basisch substituierte Nitrile wie *N*-[β -Cyan-äthyl]-piperidin und Dimethylaminoacetonitril reagierten unter den von uns gewählten Bedingungen überhaupt nicht mit 2-Vinylpyridin.

Bei der Anlagerung von Benzylcyanid erwies sich die Verwendung einer wäßrigen Lösung von Triton B als Katalysator gegenüber Eisessig oder Alkalihydroxyden als