

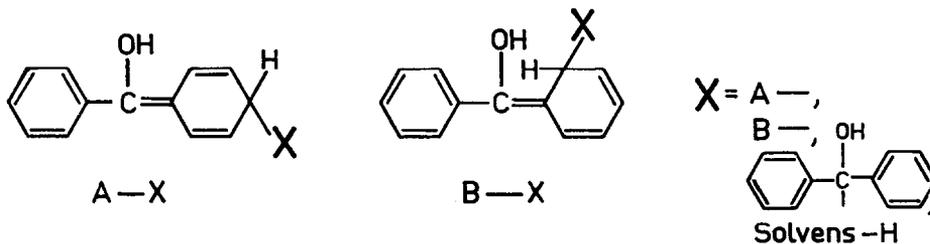
ZUR ALKYLIERUNG VON METALLKETYLEN

G.O.Schenck und G.Matthias¹

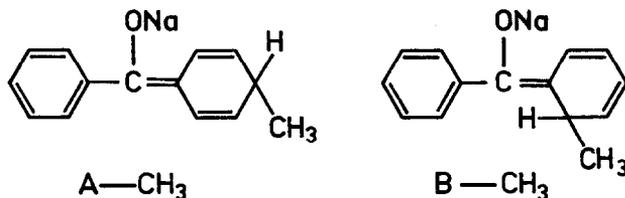
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
Mülheim-Ruhr

(Received 16 December 1966)

Wir haben zeigen können, daß der spektrale Effekt bei der Photoreduktion des Benzophenons von desaromatisierten Produkten (I), z.B. von einem Kombinationsprodukt A-A, verursacht wird². Das Auftreten eines ähnlichen spektralen Effekts bei einigen Ketylreaktionen veranlaßte uns, nach p- und o-Substitutionsprodukten bei der Methylierung von Natriumbenzophenonketyl mit CH_3J zu suchen, da hierbei ebenfalls desaromatisierte Strukturen (II) zu beobachten sein sollten.



I



II

Wir fanden, daß bei der Alkylierung von Benzophenonketyl mit überschüssigem Methyljodid in einer Reihe von Lösungsmitteln neben der bereits bekannten Methylierung des aliphatischen C-Atoms³⁻¹¹ eine bisher übersehene Methylierung in o- und p-Stellung eines Phenylringes erfolgte, wobei in den meisten von uns untersuchten Fällen die Phenylalkylierung sogar überwog

Die nach der Hydrolyse und Luftoxydation der Reaktionsmischung vorhandenen Reaktionsprodukte (Natriumjodid, Benzophenon, p-Methylbenzophenon, o-Methylbenzophenon und 1.1-Diphenyläthanol) wurden dünnschichtchromatographisch identifiziert. Durch Chromatoxydation des Gemisches wurde aus dem p-Methylbenzophenon die Benzophenon-4-carbonsäure erhalten. Die Produktverteilung wurde nach Aufarbeiten (Luftoxydation, Ansäuern mit Eisessig, Einengen, Versetzen mit Wasser, Ausäthern und Einengen der Ätherphase) der Reaktionsmischung aus den *NMR*-Spektren berechnet. Für die Ketylalkylierung in einigen Lösungsmitteln (Tabelle, Nr. 7, 8, 9) ergaben die *NMR*-Spektren Hinweise auf das Vorliegen von Äthergruppen in den Reaktionsprodukten, die jedoch noch nicht genauer untersucht wurden.

Benzophenonzusatz zur Methyljodidlösung vor der Vereinigung mit der Ketylösung bewirkte einen bisher übersehenen katalytischen Effekt derart, daß a) die Reaktion allgemein beschleunigt (Entfärbung der Lösung) und b) der Anteil der Phenylalkylierung auf Kosten der Methylierung am aliphatischen C-Atom erhöht wurde (vgl. Vers. 3 und 4).

Bei der Umsetzung von Fluorenoketyl und 4-Phenylbenzophenonketyl mit CH_3J scheint, wie die *NMR*-Spektren zeigen, ebenfalls eine Alkylierung aromatischer Positionen stattzufinden. Die Reaktion mit Fluorenoketyl ist viel langsamer als die mit den anderen hier untersuchten Ketylen.

Tabelle

Relative Mengen der durch Umsetzung von Natriumbenzophenonketyl mit Methyljodid in verschiedenen Lösungsmitteln entstehenden Produkte nach der Luftoxydation

(ca. 0.03 Mol/l Ketyl + 10facher Überschuß Methyljodid)

Nr.	Lösungsmittel	Methylierung des Phenylringes				
		der Carbonylgruppe O %	C %	para %	ortho %	para + ortho %
1	n-Hexan	0	56	-	-	44
2	Benzol	0	47	45	8	53
3	Äther	0	27	67	6	73
4	Äther (Benzophenonzusatz: ca. 100 % der eingesetzten Ketylmenge)	0	16	75	9	84
5	Dioxan	0	20	62	18	80
6	Isopropanol	0	70	-	-	30
7	ohne Solvens (CH ₃ J + festes Ketyl)	43	14	-	-	43
8	Glykoldimethyläther	im NMR-Spektrum ausschließlich -OCH ₃ - Gruppen und Aryl-H				
9	Bis(2-methoxyäthyl)-äther (Diglyme)	wie 8; daneben in geringem Maße aliphatische H-Atome				

Anmerkungen:

- 1) In allen Versuchen wurden nach der Aufarbeitung mindestens 70 % Benzophenon gefunden.
- 2) Im Versuch 6 wurde das Ketyl photochemisch durch UV-Bestrahlung einer alkalischen Benzophenon-Lösung erzeugt (HPK 125 W, Tauchlampenanordnung, Quarzschacht). Das Methyljodid wurde während der Bestrahlung tropfenweise zugefügt. In einem Kontrollversuch mit einer neutralen Benzophenon-Lösung entstanden keine methylierten Produkte.
- 3) Im Versuch 7 wurde CH₃J auf festes Na-Benzophenonketyl destilliert. Das Ketyl entfärbte sich sofort beim Eintropfen.

Nach der Reaktion zwischen Na-Benzophenonketyl und CH_3J ist die Lösung tiefgelb. Das UV-Spektrum dieser alkalischen Lösung zeigt eine weit höhere Absorption (Schulter) bei 28 000 bis 29 000 cm^{-1} als dem Benzophenongehalt allein entspricht; Ansäuern verschiebt das Maximum reversibel nach 30 000 cm^{-1} (Indikatoreffekt). Das Maximum der alkalischen oder sauren Lösung verschwindet beim Schütteln mit O_2 ; Diphenylpicrylhydrazyl, KMnO_4 und Br_2 werden entfärbt. Die mit HCl angesäuerte Lösung gibt mit FeCl_3 eine intensiv rote Färbung (Enolreaktion) Diese Befunde stimmen mit der Annahme desaromatisierter Zwischenprodukte (II; A- CH_3 und B- CH_3) überein, die wie die Isobenzpinakole mit O_2 leicht zu den entsprechenden Ketonen oxydierbar sind. Als Enole geben sie eine rote Färbung mit FeCl_3 , und die Lage ihrer längstwelligsten Maxima wird durch Salzbildung bathochrom verschoben.

Literaturverzeichnis

- 1 G.Matthias, Dissertation, Würzburg 1965
- 2 G.O.Schenck, M.Cziesla, K.Eppinger, G.Matthias und M.Pape, Tetrahedron Letters, im Druck
- 3 W.Schlenk und T.Weickel, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 1182 (1911)
- 4 W.Schlenk und T.Bergmann, Liebigs Ann.Chem. 464, 22 (1928)
- 5 C.B.Wooster, J.Amer.chem.Soc. 50, 1388 (1928)
- 6 P.J.Hamrick, Jr. und C.R.Hauser, J.Amer.chem.Soc. 81, 493 (1959)
- 7 E.L.Anderson und J.E.Casey, Jr., J.org. Chemistry 30, 3959 (1965)
- 8 D.J.Morantz und E.Warhurst, Trans. Faraday Soc. 51, 1375 (1955)
- 9 H.V.Carter, B.J. McClelland und E.Warhurst, Trans. Faraday Soc. 56, 343 (1960)
- 10 A.Mathias und E.Warhurst, Trans. Faraday Soc. 56, 348 (1960)
- 11 A.Mathias und E.Warhurst, Trans. Faraday Soc. 58, 948 (1962)