

- [8] *J. R. Parikh & W. von E. Doering*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5505 (1967).
- [9] *R. F. Borch, M. D. Bernstein & H. D. Durst*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 2897 (1971).
- [10] *R. Imhof, E. Gössinger, W. Graf, W. Schnüringer & H. Wehrli*, *Helv.* 54, 2795 (1971).
- [11] *J. D. Albright & L. Goldman*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2416 (1967).
- [12] *L. Berner-Fenz, H. Berner, W. Graf & H. Wehrli*, *Helv.* 53, 2258 (1970).
- [13] *L. A. Carpino*, *J. org. Chemistry* 35, 3971 (1970).
- [14] *Z. Tuba, M. Bor & S. Görög*, *Deutsche Patentauslegeschrift* 1668604.
- [15] *R. Binder & H. Wehrli*, *Helv.* 51, 1989 (1968).

152. Etudes sur les composés organométalliques XIV¹⁾

Réactivité du tétrabenzyltitane²⁾ (1^{ère} communication)

par **Jacques Causse, Raffaele Tabacchi et André Jacot-Guillarmod**

Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel

(3 V 72)

Summary. The reactivity of tetrabenzyltitanium with acetone, benzophenone, butanal, acetyl chloride, butyl acetate, ethyl chloroformate, benzonitrile, propylene oxide, carbon dioxide has been investigated.

The results show that tetrabenzyltitanium reacts like benzylmagnesium-chloride. The so-called 'anomalous reaction' is observed. Benzonitrile, propylene oxide and carbon dioxide, on the other hand, do not react.

Si l'étude de la synthèse de composés tétraorganiques du titane a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années [3]–[8], peu d'entre ceux-ci font mention des aptitudes réactionnelles de ces substances. Certes, on connaît la sensibilité de la liaison titane-carbone à l'élévation de la température [5] [9] et son inertie vis-à-vis du dioxyde de carbone [10]; toutefois, d'une manière générale, l'étude des propriétés de cette liaison n'a pas été abordée systématiquement.

Mentionnons que nous avons montré dans un précédent mémoire [5] que le brome ou l'oxygène réagissait avec le tétrabenzyltitane comme avec le chlorure de benzylmagnésium, pour donner, après hydrolyse, du bromure de benzyle et de l'alcool benzylque respectivement. Enfin, récemment, *Giannini & Zucchini* [8] ont fait réagir, en quantités stoechiométriques, l'éthanol ou le gaz chlorhydrique sur le tétrabenzyltitane; ils obtiennent ainsi le diéthoxydibenzyltitane et le chlorure de tribenzyltitane.

Dans le présent travail, nous avons étudié la réaction entre le tétrabenzyltitane et respectivement l'acétone, la benzophénone, le butanal, le chlorure d'acétyle, l'acétate de butyle, le chloroformate d'éthyle, le benzonitrile, l'oxyde de propylène, le dioxyde de carbone.

Rappelons que la synthèse du tétrabenzyltitane a été réalisée par *Boustany & Jacot-Guillarmod* [4], il y a quelques années, par action du chlorure de benzylmagnésium sur le tétrachlorure de titane à -20° . Bien que cette méthode ait l'inconvénient de conduire aussi à des produits de réduction du titane IV en titane III, elle a été utilisée avec succès par *Giannini & Zucchini* [8] pour la préparation du composé cristallisé.

¹⁾ Partie XIII, voir [1].

²⁾ Voir communication préliminaire [2].

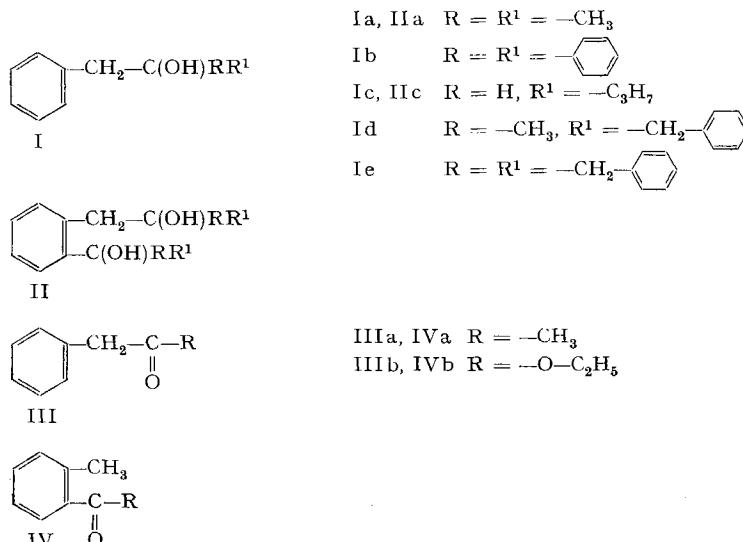
Dans le cas présent, nous avons néanmoins renoncé à l'emploi de cette technique, puisqu'il s'agissait avant tout de préparer du tétrabenzyltitane en solution, à l'image d'un réactif de *Grignard*, mais dépourvu autant que possible de titane III. A cet égard, les méthodes consistant, soit à faire réagir le tétrabutoxyde de titane avec l'organomagnésien (*Tabacchi & Jacot-Guillarmod* [7]), soit à réaliser la synthèse en milieu pentanique avec $TiCl_4$ et le diorganomagnésien (*Jacot-Guillarmod, Porret, Tabacchi* [6]) nous ont paru plus dignes d'intérêt. Elles nous ont permis d'aboutir avec succès à la préparation de solutions contenant 10–30 mmoles de tétrabenzyltitane et exemptes de titane III.

Ces conditions ne peuvent être remplies que si, lors des opérations de synthèse, l'on maintient la température entre -20° et -30° . Rappelons toutefois que le tétrabenzyltitane formé est stable en solution éthérée ou pentanique, même à ébullition du solvant [9]. De ce fait, nos réactions avec les agents antagonistes ont pu être effectuées à ébullition du milieu, en procédant soit à l'addition directe (réactant sur tétrabenzyltitane), soit à l'addition inverse. La réaction achevée, on hydrolyse le tout de manière classique.

Tableau 1. *Etude de la réactivité du tétrabenzyltitane*

Réactants	Produits obtenus ¹⁾
Acétone	Ia, IIa (traces)
Benzophénone	Ib
Butanal	Ic, IIc
Acétate de butyle	Id, IIIa
Chloroformiate d'éthyle	Ie, IIIb, IVb
Chlorure d'acétyle	IIIa, IVa

¹⁾ Pour la proportion des produits obtenus, voir tableau 2.



L'examen de l'ensemble des résultats obtenus (voir tableaux 1 et 2) lors des réactions du tétrabenzyltitane avec les réactants choisis appelle les remarques suivantes:

Bien que le titane soit un élément du groupe IV du tableau périodique, le tétrabenzyltitane présente une réactivité générale assez voisine de celle du chlorure de benzylmagnésium [11] [12]. Certes, pour toutes les réactions étudiées, la réactivité de notre composé est moindre que celle du réactif de *Grignard* correspondant; cela se traduit expérimentalement par la présence de toluène après hydrolyse du milieu réactionnel. Pour des cas extrêmes, à savoir: dioxyde de carbone, oxyde de propylène et benzonitrile, nous n'avons enregistré aucune réaction.

On observe, comme dans le cas du chlorure de benzylmagnésium, la réaction dite «anormale» avec transposition en ortho. Avec le chlorure d'acétyle, le chloroformiate d'éthyle, le produit anormal est du type IV [12]. Avec le butanal et l'acétone³), il est du type II [11]; la réaction normale se manifeste aussi puisque nous avons isolé les composés du type I et III. Relevons encore qu'à l'image du magnésien correspondant, le tétrabenzyltitane ne donne pas de réaction anormale avec la benzophénone et l'acétate de butyle [12].

Quant aux produits de réactions III et IV, ils peuvent réagir à leur tour avec le tétrabenzyltitane; ainsi, dans le cas du chloroformiate d'éthyle, nous avons isolé également du tribenzyl-méthanol I e.

Le bilan des réactions montre qu'en moyenne, le 50% des groupes benzyles seulement est mis à contribution, le reste se retrouvant après l'hydrolyse, sous forme de toluène. Des essais avec l'acétone (tableau 3) montrent clairement que même la prolongation du temps de chauffage avant l'hydrolyse ne permet pas d'atteindre un rendement quantitatif. Il est certain que les alcoxy-benzyl-titanes $R_{4-n} Ti(OR_1)_n$, résultant de l'attaque du composé carbonylé, ont une réactivité moindre comparée à celle du tétrabenzyltitane; c'est le cas en particulier du diméthoxy-dibenzyltitane⁴), qui, soumis à l'action de l'acétone, ne nous a fourni que 4% d'alcool tertiaire I a. Ce manque de réactivité peut s'expliquer par une structure dimère [8], qui empêcherait la coordination de l'acétone.

D'ailleurs, la présence d'un ligand plus basique que l'éther, par exemple, la pyridine, diminue la réactivité de notre tétrabenzyltitane (essais 2 et 6, tableau 2). Autre fait à souligner: un milieu apolaire (pentane) ne paraît pas influencer le déroulement de la réaction (essai 3, tableau 2).

Les cas du chlorure d'acétyle et du chloroformiate d'éthyle mis à part, les différentes réactions évoluent pratiquement sans réduction notable du Ti^{IV} en Ti^{III} ou en Ti^{II} . Cela confirme donc notre hypothèse [5] que le tétrabenzyltitane, une fois synthétisé, est moins labile que ne le laissaient supposer les travaux de *Hermann & Nelson* [10].

Etant donné que le mécanisme de décomposition est radicalaire avec couplage des restes organiques [9] il est possible de mesurer le taux de réduction par le dosage du dibenzyle formé.

³⁾ Le produit anormal se trouve en trace; sa présence a été prouvée par oxydation des résidus de distillation des produits de réaction, lesquels conduisent à l'acide phthalique [11]. Le chlorure de benzylmagnésium conduit également avec l'acétone au même résultat.

⁴⁾ Obtenu à partir d'une solution titrée de tétrabenzyltitane par adjonction de deux équivalents de méthanol. La solution est utilisée telle quelle.

Tableau 2. Réactivité du tétrabenzyllitane avec divers réactifs

Méthodes de synthèse du tétrabenzyllitane: I $\text{Ti(OBu)}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ dans éther [7]; II $\text{TiCl}_4 + [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]_2\text{Mg}$ dans pentane [6]. Le solvant du réactant est le même que celui du tétrabenzyllitane (2 mmoles réactant par ml solvant). d = mode d'addition directe (réactant sur tétrabenzyllitane); i = mode d'addition inverse

Essais No	$\text{Ti(C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ mmoles	solv. ml	Réactifs		mmoles	add.	durée	Produits formés en % par rapport aux groupes benzyles engagés dans la réaction		
			méthode							
1	I	33	400	acétone	200	i	$2^{1/2}$	Ia	50	IIa traces
2	I	10	150	idem	80 ¹⁾	d	24	Ia	44	IIa traces
3	II	10	350	idem	80	d	3	Ia	49	IIa traces
4	I	31	300	benzophénone	200	d	$3^{1/2}$	Ib	57	
5	I	26	400	butanal	200	i	$2^{1/2}$	Ic	13	IIc 32
6	II	11	350	idem	100 ¹⁾	d	$2^{1/2}$	Ic	8	IIc non analysé
7	I	22	400	acétate de butyle	150	i	$2^{1/2}$	Id	5	IIIa 23
8	I	36	400	chloroformiate d'éthyle	300	i	$2^{1/2}$	Ie	17	IIIb 5 IVb 9
9	I	27	400	chlorure d'acétyle	180	i	$2^{1/2}$	IIIa 3	IVa 1	
10	II	11	350	idem	100 ¹⁾	d	$2^{1/2}$	IIIa 1	IVa 3	
11	I	24	400	benzonitrile	150	i	$3^{1/2}$	pas de réaction; on isole $\text{Ti(C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$		
12	II	12	350	oxyde de propylène	100	d	4	est retrouvé sous forme de toluène après hydrolyse		
13	II	20	350	dioxyde de carbone	barbotage à 24° pendant 3 h					

1) Adjonction de pyridine au tétrabenzyllitane avant la réaction. 80 mmoles, essai 2; 50 mmoles, essai 6; 25 mmoles, essai 10.

Tableau 3. *Réactivité de l'acétone avec le tétrabenzyltitane en fonction du temps*

Tétrabenzyltitane 33 mmoles dans 400 ml éther; addition de 200 mmoles d'acétone dans 100 ml éther (durée 15 min.). Chauffage à ébullition. Dosage de Ia par chromatographie en phase vapeur. Résultats exprimés en % des groupes benzyles engagés

Chauffage (h)	Toluène	Ia
1	52	42
2	50	49
3 ^{1/2}	48	54
5	47	55
6	42	59
8 ^{3/4}	40	67
24	32	68

Tableau 4. *Dibenzyle formé au cours des réactions 1–10* décrites dans le tableau 2. Résultats exprimés en mmoles

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
avant la réaction	3,3	0,9	1,0	6,2	3,7	1,7	10,8	7,9	6,3	0,8
après la réaction	3,3	3,6	1,2	6,4	3,8	2,3	15,7	30,0	29,4	2,5

Avec l'acétone, la benzophénone, le butanal et l'acétate d'éthyle, l'augmentation de la quantité de dibenzyle est relativement peu élevée⁵⁾ (tableau 4).

En revanche, avec le chlorure d'acétyle et le chloroformiate d'éthyle, l'accroissement est considérable (essais 12 et 15, tableau 4). La présence d'un ligand (pyridine) susceptible de stabiliser les halogénures d'alkyles mixtes formés ($R_{4-n}TiCl_n$) élimine pratiquement la décomposition (essai 10, tableau 4).

Les auteurs remercient M. Jean-Michel Schwendimann, assistant à l'Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel, de sa précieuse collaboration.

Partie expérimentale

1. Solvants et produits de départ. – Les solvants anhydres (éther, pentane, hexane, toluène, dioxane) ont été préparés suivant les méthodes usuelles [13]. Les produits de départ «purum» de *Fluka* ou «puriss» de *Siegfried* ont été redistillés ou recristallisés. La pureté de ces produits a ensuite été contrôlée par chromatographie en phase vapeur. Le tétrachlorure de titane (qualité purum *Fluka*) est distillé immédiatement avant emploi. Le tétrabutoxyde de titane (pract. *Fluka*) est utilisé sans traitement préalable, les impuretés étant constituées uniquement par des quantités très variables de formes dimère ou polymère.

2. Synthèse de produits de comparaison. – Afin de vérifier la structure de composés obtenus lors des réactions étudiées, nous avons réalisé la synthèse des composés désirés par voie univoque, en employant du chlorure de benzylmagnésium à la place du tétrabenzyltitane.

3. Préparation des organomagnésiens. – 3.1. *Chlorure de benzylmagnésium*: préparé de manière classique et titré par acidimétrie [4].

3.2. *Dibenzylmagnésium*: obtenu à partir de chlorure de benzylmagnésium par précipitation de $MgCl_2$ au dioxyde [14]. Étant donné la faible solubilité du dibenzylmagnésium dans l'éther, il est souhaitable d'opérer avec des solutions de *Grignard* diluées (environ 0,5 N).

4. Synthèse du tétrabenzyltitane. – 4.1. *A partir de $Ti(OBu)_4 + C_6H_5CH_2MgCl$* : opéré selon [7]; rendements 30–45% à partir de 450 mmoles de réactif de *Grignard*.

⁵⁾ Le dibenzyle présent initialement dans la solution de tétrabenzyltitane provient de la synthèse du chlorure de benzylmagnésium.

4.2. *A partir de $TiCl_4 + (C_6H_5CH_2)_2Mg$ dans le pentane:* méthode décrite [6]; rendements 40–50% à partir de 100 mmoles dibenzylmagnésium.

5. Réactivité du tétrabenzyltitane. — 5.1. *Addition directe:* La solution de tétrabenzyltitane éthérée ou pentanique (300–500 ml) est placée dans un ballon à col rodé (2 l), avec tubulure latérale pour le passage de l'azote; ce ballon est surmonté d'un tube en Y portant une ampoule à brome contenant le réactif carbonylé désiré en solution dans l'éther ou le pentane (1 ml de solvant pour 2 mmoles de réactif), et d'un réfrigérant relié, à sa partie supérieure, au système d'arrivée d'azote. La solution de tétrabenzyltitane est maintenue à température ambiante et on ajoute, sous agitation magnétique, assez rapidement (15 min.) la solution de réactif. Puis le mélange est porté à reflux pendant 2–4 h. Cette solution est ensuite refroidie à -20° et hydrolysée par une solution d'acide sulfurique 10% (200–300 ml). Après décantation, la phase aqueuse est lavée à l'éther. Les phases éthérées sont neutralisées et séchées sur Na_2SO_4 anhydre.

Analyses effectuées sur phase aqueuse: Ti^{IV} , Ti^{III} . Analyses effectuées sur phase éthérée: produits de réaction, toluène, dibenzyle. Dans chaque cas, on vérifie le bilan des groupements benzyles.

5.2. *Addition inverse:* mode opératoire semblable, la solution de tétrabenzyltitane est introduite sur le composé carbonylé.

6. Analyses. — La plupart des produits de réaction ont été déterminés à partir de la phase organique par chromatographie en phase gazeuse analytique et préparative.

6.1. *Chromatographie analytique* (appareil *Perkin-Elmer F7*). Méthode de l'étalon interne

substances	colonnes	étalons	T (°C)
toluène	polyéthyléneglycol sur célite 545	mésitylène	120
dibenzyle	silicone DC 15% sur célite 545	diphényle	220
benzophénone Ia			
dibenzyle Ic	graisse d'Apiézon M 15% sur célite 545	idem	240
IIIa	idem	butyrophénone	200
IVa			
IIIb	graisse d'Apiézon M	diphényle	190
IVb	15% sur célite 545	diphényle	190

6.2. *Chromatographie préparative* (appareil *Perkin-Elmer F21*) Ia, Ic, Id, IIIa, IIIb, IVa, IVb, colonne Apiézon M 5% sur célite, 160–240°.

6.3. IIc obtenu par distillation du mélange réactionnel: Eb. (0,3 Torr) 148–150°, F. 78–79°; litt. [11]: Eb. (2 Torr) 160–167, F. 79°.

Il obtenu par recristallisation du résidu de distillation: F. 112–113° (éthanol); litt. [15]: F. 115°–116°.

6.4. *Détermination des spectres IR. et RMN.* (respectivement appareil *Perkin-Elmer 521* et *Varian A 60 A*) effectuée sur toutes les substances obtenues.

6.5. Ti^{IV} , Ti^{III} , Mg^{2+} , Cl^- , à partir de la phase aqueuse selon [4].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. J. Dubsky & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* **54**, 1571 (1971).
- [2] A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Causse, *Chimia* **23**, 188 (1969).
- [3] K. Clauss, C. Beerman, *Angew. Chem.* **71**, 627 (1959); K. H. Thiele, J. Müller, *J. prakt. Chem.* **38**, 147 (1968); V. N. Latyaeva, G. A. Razuvaev, A. V. Malysheva, G. A. Kilyakova, *J. Organomet. Chem.* **2**, 388 (1964), *Doklady Akad. Nauk SSSR* **150**, 556 (1963); G. J. Dubsky, K. S. Boustany & A. Jacot-Guillarmod, *Chimia* **24**, 17 (1970); P. Zdunneck & K. H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **22**, 659 (1970).
- [4] K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* **50**, 1081 (1967).
- [5] K. S. Boustany, K. Bernauer & A. Jacot-Guillarmod, *Helv.* **50**, 1305 (1967).

- [6] *A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret*, *Helv.* **53**, 1491 (1970).
- [7] *R. Tabacchi, K. S. Boustany & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* **53**, 1971 (1970).
- [8] *U. Giannini & U. Zucchini*, *Chem. Commun.* 940 (1968); *U. Zucchini, E. Albizzati & U. Giannini*, *J. Organomet. Chem.* **26**, 357 (1971).
- [9] *R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod*, *Chimia* **25**, 326 (1971).
- [10] *D. F. Herman & W. K. Nelson*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3877, 3882 (1953).
- [11] *A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* **40**, 1639 (1957); *S. Siegel & W. Young*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3237 (1951).
- [12] *H. Gilman & J. E. Kirby*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 352 (1932); *P. R. Dustin & J. R. Johnson*, *ibid* **54**, 655 (1932).
- [13] *H. Gilman, E. A. Zollner & J. B. Dickey*, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1576 (1926).
- [14] *G. J. Dubsky & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* **52**, 1735 (1969).
- [15] *P. R. Austin & J. R. Johnson*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 647 (1932).

153. Die Synthese von asymmetrisch substituierten o-Hydroxyphenyl-s-triazinen

von **H. Brunetti*** und **C. E. Lüthi****

Forschungslaboratorien der Divisionen Kunststoffe und Additive* bzw. Farbstoffe**
der *CIBA-GEIGY AG*, Basel

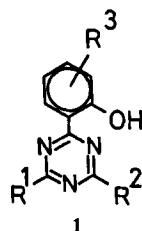
Herrn Prof. Dr. *Erich Ziegler*, Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet

(15. III. 72)

Summary. Mono- and bis-(2-hydroxyphenyl)-s-triazines **4**, **14**, **18**, **22**, **28**, **29** can be prepared by a) reaction of salicylic acid esters **2** with amidines **3**; b) reaction of 4*H*-1,3-benzoxazin-4-ones **10** with amidines **3**; and c) Friedel-Crafts-reaction of chloro-s-triazines **26**, **27** with resorcinol **24**.

In case b) the path of reaction is determined by the character of substituent R^4 in **10**. Scope and limitations of these reactions and accessibility of starting materials are discussed.

Einleitung. – *o*-Hydroxyphenyl-s-triazine **1** zeigen breite und intensive Absorptionsbanden bei 300–400 nm und eignen sich deshalb als Lichtschutzmittel für technische Hochpolymere [1] [2].



Durch geeignete Wahl der Substituenten R^1 – R^3 lassen sich polymerlösliche Verbindungen mit günstigem UV.-Spektrum und hohen Lichtechtheiten erhalten. Von besonderem Interesse sind dabei asymmetrische Strukturen mit einem oder zwei *o*-Hydroxyphenylresten, für deren Synthese vor allem zwei Methoden in Frage kommen: