

Gert Köbrich und Peter Buck<sup>1)</sup>

## Nachweis und Darstellung metallierter Nitroaromaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 19. Dezember 1969)

■ Nitrobenzol wird durch Lithiumorganyle nicht metalliert. Dagegen oxydiert es Phenyllithium in Tetrahydrofuran (THF) schon bei tiefer Temperatur quantitativ zu Phenol. Der Brom-Lithium-Austausch an 2-Brom-1-nitro-benzol und seinen Methylhomologen führt in hohen Ausbeuten zu den unterhalb von  $-100^{\circ}$  stabilen, tieffarbigem Titelverbindungen, die man durch Carboxylierung nachweist. Die mit dem Halogen-Metall-Austausch konkurrierende Reduktion der Nitrogruppe tritt bei höherer Temperatur und in weniger polaren Lösungsmitteln stärker hervor; sie überwiegt bei 3- und 4-Brom-1-nitro-benzol auch unter optimalen Bedingungen.

### Identification and Preparation of Metalated Nitroarenes

Phenyllithium is unable to metalate nitrobenzene in THF, but instead is oxidized quantitatively to phenol at low temperatures. With 2-bromo-1-nitrobenzene and its methyl homologues a bromo-lithium exchange is effected to give high yields of the deeply coloured title compounds. They are stable only below  $-100^{\circ}$  and are trapped as carboxylic acids with carbon dioxide. The halogen-metal exchange competes with the reduction of the nitro group, the latter reaction being favoured at higher temperatures and in solvents of low polarity. The redox reactions at the nitro group predominate with 3- and 4-bromo-1-nitrobenzene even under optimum conditions.

■ Das breite Spektrum möglicher Reaktionsweisen von Nitro- und Polynitroaromaten mit Basen, präparativ und mechanistisch voll reizvoller Probleme, läßt sich summarisch nach dem Angriffsziel der Base unterteilen in<sup>2)</sup>:

1. Redoxreaktionen an der Nitrogruppe, die vor allem bei Mononitroverbindungen beobachtet werden und zu Azo- und Azoxyaromaten, Diarylaminen und anderen Produkten führen (Weg a, Formel 1).

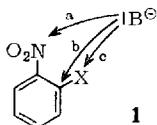
2. Additionen an (insbesondere mehrfach) nitrierte Aromaten zu delokalisierten Anionen (z. B. *Meisenheimer-Komplexen*), oft als Primärschritt einer nucleophilen aromatischen Substitution vom  $AF$ -Typ<sup>2,3)</sup> (Weg b, Formel 1).

<sup>1)</sup> P. Buck, Diplomarb. 1966; Dissertat., Univ. Heidelberg 1967.

<sup>2)</sup> Übersicht: P. Buck, Angew. Chem. 81, 136 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 120 (1969).

<sup>3)</sup> Übersichten: J. F. Bunnett, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 1958, 1; J. Sauer und R. Huisgen, Angew. Chem. 72, 294 (1960); S. D. Ross, Progr. phys. org. Chem. 1, 31 (1963); G. Illuminati, Advances heterocycl. Chem. 3, 285 (1964); J. Miller, Aromatic Nucleophilic Substitution, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, London, New York 1968.

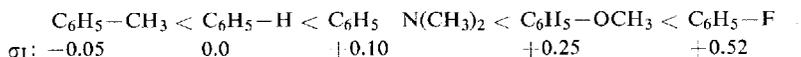
Wegen der hohen Elektrophilie von Nitrogruppen verlaufen solche Umsetzungen vor allem mit starken Basen so rasch, daß ein dritter Reaktionstyp bisher verborgen blieb: die *elektrofuge* Ablösung eines Substituenten vom aromatischen Ring unter Bildung von Nitroarylanionen (Weg c, Formel 1). Hierzu zählen außer den hier zu



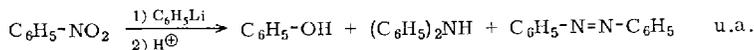
besprechenden, schon früher kurz mitgeteilten<sup>4)</sup> Br/Li-Austauschreaktionen an Nitrobromaromaten bislang nur einige H/D-Austauschexperimente an *m*-Di-<sup>5)</sup> und *symm*-Trinitrobenzol<sup>6)</sup> mit relativ schwachen (Sauerstoff- und Stickstoff-)Basen. Um Nitroaryllithium-Verbindungen erstmals nachweisen zu können und als synthetisch nutzbare Reagentien zugänglich zu machen, bedurfte es wegen der hohen Basizität von Lithiumorganylanen besonderer Vorkehrungen.

### Nitrobenzol und Phenyllithium

Monosubstituierte Benzole werden umso leichter metalliert, je stärker der *induktive* Elektronenzug des Substituenten insbesondere den *o*-Wasserstoff acidifiziert<sup>7)</sup>: Der beobachteten Geschwindigkeitsfolge



entsprechen wachsende *Taft*sche  $\sigma_1$ -Konstanten<sup>8)</sup> der funktionellen Gruppen. Nitrobenzol ( $\sigma_1(\text{NO}_2)$ : +0.63) müßte besonders leicht metalliert werden. Dies verhindern aber schnellere Redoxreaktionen an der Nitrogruppe: Die bei  $-100^\circ$  glatte Umsetzung von Nitrobenzol in THF mit überschüssigem Phenyllithium<sup>9)</sup> ergibt bei nachfolgender Carboxylierung keine *o*-Nitro-benzoesäure, die die Bildung von *o*-Nitro-phenyllithium angezeigt hätte. Das Produktgemisch enthält neben undefinierten Verbindungen hauptsächlich Phenol, Azobenzol und Diphenylamin. Phenol bildet sich durch Sauerstoffübertragung von der Nitrogruppe auf Phenyllithium. Da aus 1 Mol Nitrobenzol mit 2.2 bis 2.4 Mol Phenyllithium annähernd 2 Mol Phenol hervorgehen, werden *beide* Sauerstoffatome der Nitrogruppe übertragen.



Daß der aromatische Rest des Phenols tatsächlich nur vom Lithiumorganyl, nicht von Nitrobenzol stammt, läßt sich leicht zeigen<sup>9)</sup>: Aus *p*-Nitro-toluol und Phenyl-

4) G. Köbrich und P. Buck, *Angew. Chem.* **78**, 1062 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 1044 (1966); P. Buck und G. Köbrich, ebenda **79**, 986 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 966 (1967).

5) R. J. Pollitt und B. C. Saunders, *Proc. chem. Soc. [London]* **1962**, 176; *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 4615; R. Foster und R. K. MacKie, *Tetrahedron [London]* **19**, 691 (1963); M. R. Crampton und V. Gold, *J. chem. Soc. [London]* **B 1966**, 498; E. Bunzel und A. W. Zabel, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3082 (1967).

6) E. Bunzel und E. A. Symons, *Canad. J. Chem.* **44**, 771 (1966).

7) G. Wittig, *Naturwissenschaften* **30**, 696 (1942); A. I. Shatenshtein, *Tetrahedron [London]* **18**, 95 (1962).

8) R. W. Taft und I. C. Lewis, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2436 (1958).

9) P. Buck und G. Köbrich, *Tetrahedron Letters [London]* **1967**, 1563.



lithium erhöht die **5**-Ausbeute auf 87–97% und gestattet zudem wegen der analytisch leichter erfaßbaren Produkte einen genaueren Einblick in die Reaktionszusammenhänge (s. unten).

### Temperatur- und Lösungsmiteleinflüsse

Nach den hohen **5**-Ausbeuten sind Temperaturen zwischen  $-110$  und  $-100^\circ$  optimal für die **4**-Bereitung. Doch reagiert **3** mit Butyllithium noch bei  $-150^\circ$  langsam unter Br/Li-Austausch. Im  $\alpha$ -Methyl-tetrahydrofuran („THS“ = Tetrahydrosilvan) fand sich ein geeignetes Solvens für diesen extremen Temperaturbereich. Während THF *unvermischt*<sup>14)</sup> nur bis  $-110^\circ$  eingesetzt werden kann, ist THS bei sonst gleich günstigen Eigenschaften bis  $-160^\circ$  noch hinreichend dünnflüssig. Als Kältebad empfiehlt sich<sup>1)</sup> schmelzendes Vinylchlorid (Schmp.  $-159,7^\circ$ <sup>16)</sup>).

Umsetzungen von 2-Brom-1-nitro-benzol (**3**) mit Phenyllithium bei variablen Temperaturen in verschiedenen Solventien

Temperatur	Produkte	Ausbeuten (%) im Solvens:					
		THF		Diäthyläther		Toluol	
		a)	b)	a)	b)		
$-100^\circ$	<b>5</b>	87	97	52	55		
	Brombenzol		96	62	55		
	Phenol	2	3	31	36		
$-80^\circ$	<b>5</b>		61	38	54	a) 0*)	b) 26
	Brombenzol		68		54	28	36
	Phenol		20–25	42	37	52	60
$-60^\circ$	<b>5</b>	a) 33	b) 13	a) 27	b) 25		12
	Brombenzol		64	42	35		13
	Phenol	24	19	56	43		62
$-40^\circ$	<b>5</b>		6		0		
	Brombenzol		58		36		
	Phenol		24		52		

\*) 20% einer harzigen, nicht identifizierten Säure.

Temperatur- und Solvenseinflüsse auf Bildung und thermische Stabilität von **4** bei und oberhalb  $-100^\circ$  erkennt man aus Reihenversuchen, bei denen man **3** in THF bzw. Äther oder Toluol mit ätherischem Phenyllithium umsetzte. Brombenzol und Phenol geben ein Maß für den Halogen-Metall-Austausch bzw. die Nitrogruppenreduktion; an der Ausbeuten-Differenz zwischen Brombenzol und **5** läßt sich ein Thermozerfall von **4** erkennen. Die Ergebnisse faßt obige Tabelle zusammen. Die nicht immer gute Übereinstimmung bei Doppelversuchen (a, b) warnt vor einer Überbewertung der Reproduzierbarkeit und Meßgenauigkeit. Man erkennt aber zweifelsfrei:

1. Halogen-Metall-Austausch und Nitrogruppenreduktion sind Konkurrenzreaktionen. Der bei  $-100^\circ$  in THF praktisch ausschließlich realisierte Br/Li-Tausch weicht 1. bei höherer Temperatur und 2. bei abnehmender Solvenspolarität (THF > Äther > Toluol) mehr und mehr der Redoxreaktion an der Nitrogruppe. Der Mechanismus beider Reaktionen ist bislang zu wenig erforscht, um diesen Befund mehr als nur spekulativ zu deuten.

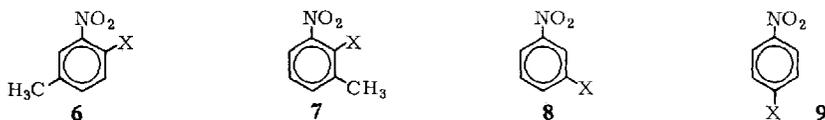
<sup>16)</sup> L. I. Dana, J. N. Burdick und A. C. Jenkins, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2801 (1927).

2. *o*-Nitro-phenyllithium (**4**) zerfällt „spätestens“ ab  $-80^\circ$  (wie empfindlichere Messungen zeigen, sogar schon ab  $-100^\circ$ <sup>17)</sup>). So wird der bislang mißglückte Nachweis dieser Verbindungsklasse verständlich. Es wäre ein Trugschluß, die bei gleicher Temperatur sinkenden 5-Ausbeuten in der Reihe THF > Äther > Toluol (Tab.) einem Solvenseinfluß auf die thermische Stabilität von **4** zuzuschreiben. Hierfür ist die solvensabhängige Konkurrenzreaktion verantwortlich (s. o.). Die Zerfallsbereitschaft von **4** wird vom Solvens im Rahmen der bisher erzielten Meßgenauigkeit nicht erkennbar beeinflusst.

*Schlußfolgerung:* Optimale Bildungsbedingungen für lithiierte Nitroaromaten wie **4** bietet der Halogen-Metall-Austausch an *o*-Nitro-bromaromaten mit Phenyllithium in polaren Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur.

### Substituenteneinflüsse

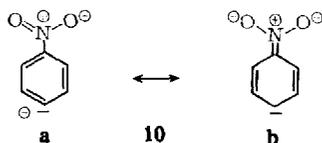
*o*-Nitro-bromtoluole werden ebenfalls glatt in Li-Derivate übergeführt: Aus 4-Brom-3-nitro-toluol (**6a**) bildet sich 2-Nitro-*p*-tolyllithium (**6b**) (Ausb. an Carbonsäure **6c** etwa 80%). Auch das beidseits flankierte Halogen im 2-Brom-3-nitro-toluol (**7a**) wird glatt durch Phenyllithium abgelöst; die Carboxylierung von **7b** ergibt 92% der zugehörigen Benzoesäure **7c**.



a: X = Br; b: X = Li; c: X = CO<sub>2</sub>H

Mit größerer Distanz zwischen Nitrogruppe und Halogen verringert sich der induktiv-elektronenziehende Effekt der Nitrogruppe und damit auch die Bereitschaft zum Halogen-Metall-Austausch, so daß Redoxreaktionen an der Nitrogruppe in den Vordergrund rücken. Zonengeschmolzenes 3-Brom-1-nitro-benzol (**8a**) ergibt ca. 60–70% Phenol, 30% Brombenzol und nur 16% *m*-Nitro-phenyllithium (**8b**) (Nachweis als **8c**). Aus 4-Brom-1-nitrobenzol (**9a**) entstehen 78% Phenol und 18% Brombenzol; die Carboxylierung liefert aber kein **9c** und damit keinen direkten Nachweis von *p*-Nitro-phenyllithium (**9b**). Aus den Diskrepanzen zwischen Brombenzol- und Nitrobenzoesäure-Ausbeuten läßt sich die höhere Zerfallsbereitschaft der intermediären Li-Verbindungen **8b** und **9b** ablesen.

Der kontinuierlich abnehmende Br/Li-Tausch in der Reihe 2-, 3- und 4-Brom-1-nitro-benzol stützt die Anschauung vom induktiv aktivierenden Einfluß der Nitrogruppe. Die Mesomerie **10a, b**, die sich schon im Übergangszustand des Halogen-Metall-Austausches bemerkbar machen sollte, leistet keinen erkennbaren Beitrag zur Stabilisierung des Carbanions.



<sup>17)</sup> P. Buck, R. Gleiter und G. Köbrich, Chem. Ber. **103**, 1431 (1970).

Wir danken Fräulein Dr. G. Krauß, Frau S. Schneider, Frau G. Rissmann, Fräulein I. Sieburger und Herrn Dr. Ch. Wünsche für die Registrierung zahlreicher Spektren. Die Arbeit unterstützten dankenswerterweise die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* durch Sachmittel und die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, durch Chemikalien. Der eine von uns (P. B.) dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Stipendium.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Allgemeines

Aparaturen und die allgemeine Arbeitstechnik für Tieftemperaturmetallierungen und für Carboxylierungen sowie die Vorbehandlung der Lösungsmittel entsprachen denen zur Darstellung von Carbenoiden, die früher detailliert beschrieben wurden<sup>18)</sup>. Zur Erzielung optimaler Ausbeuten bei den nachfolgenden Versuchen bedarf es hochreiner, peinlich trockener Substrate und Solventien.

*Substrate:* Nitrobenzol wurde über  $P_2O_5$  bei 1 Torr destilliert, 2-Brom-1-nitro-benzol (EGA-Chemie) 2 mal aus Äthanol umkristallisiert und bei 80–100°/12 Torr sublimiert (Schmp. 42,5°) oder zonengeschmolzen; 3-Brom-1-nitro-benzol: 4 mal aus Äthanol umkristallisiert oder zonengeschmolzen (Schmp. 55°); 4-Brom-1-nitro-benzol: mehrfach aus Äthanol umgelöst (Schmp. 127°). 2-Brom-3-nitro-toluol (**7a**)<sup>19)</sup> (Schmp. 39,5–40°) und 4-Brom-3-nitro-toluol (**6a**)<sup>20)</sup> (Schmp. 32,5–33°, 4 mal aus Äthanol) bereitete man nach Lit.-Angaben, *n*-Butyllithium wurde aus *n*-Butylbromid in olefinfreiem Petroläther (60–70°) hergestellt; Phenyllithium (aus Brombenzol) und *p*-Tollythium (aus *p*-Chlor-toluol) wurden in Äther bereitete und verwendet. Der Li-Phenolat-Gehalt des Phenyllithiums wurde bestimmt und bei Ausbeuteermittlungen berücksichtigt. — THS wurde, wie THF, über KOH aufbewahrt und vor Gebrauch über Lithiumalanat gekocht, sodann direkt in das Reaktionsgefäß eindestilliert.

*Chromatographische Methoden:* Zur Säulenchromatographie diente Kieselgel (Korngröße 0,05–0,2 mm), zur Schichtchromatographie Kieselgel PF<sub>254+366</sub> (beides von Merck, Darmstadt). Zur gaschromatographischen Bestimmung von Brombenzol (auch Nitrobenzol und anderen Neutralprodukten) verwendete man ein Modell 1520 B (Varian-Aerograph) mit 1,5 m-Carbowax-Säule 20M oder ein Fraktometer F 6/4 (Perkin-Elmer) mit 2m-41 S-Säule (15%), mit Flammenionisationsdetektor und Stickstoff als Trägergas. Es wurden stets Doppelbestimmungen ausgeführt, die man an Hand von Eichkurven mit Chlorbenzol als innerem Standard auswertete; verzeichnet sind die Mittelwerte, die um weniger als 5% von den Einzelmessungen abwichen.

Phenol und/oder Carbonsäuren bestimmte man an Aliquoten durch potentiometrische Titration mit Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid (Merck, Darmstadt) in Aceton, Chlorid und Bromid durch Titration in wäbr. Aceton mit wäbr. *n*/10 AgNO<sub>3</sub>.

Zur Temperaturmessung dienten entweder nachgeeichte Tieftemperaturthermometer oder — bei Temp. unter –115° und bei Auftau-Ansätzen — Thermoelemente aus Ni/Be-Legierung/Chromnickel B oder aber Kupfer/Konstantan, die an einen Millivolt-Kompensationsschreiber (Kipp BD1 oder Honeywell) angeschlossen waren. Zur Eichung diente schmelzendes Eis (0°), festes CO<sub>2</sub> (–78°), schmelzender Diäthyläther (–116,4°) und schmelzendes

<sup>18)</sup> G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670, 680 (1966); G. Köbrich und K. Flory, ebenda **99**, 1773 (1966).

<sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. IV, 42 (1963); <sup>19b)</sup> S. H. Tucker und M. Whalley, J. chem. Soc. [London] **1952**, 3187.

<sup>20)</sup> A. Lüttringhaus und H. Graltheer, Liebigs Ann. Chem. **550**, 67 (1942).

Vinylchlorid ( $-159.7^\circ$ ). Bezugstemp. waren  $0^\circ$ ,  $-23^\circ$  oder  $-78^\circ$  (Eis- bzw.  $\text{CCl}_4$ -Schmelze und Trockeneis). Schmp. wurden mit einem Gerät nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) ermittelt und sind korrigiert.

*Spektren*: IR (KBr oder Kapillarfilm): Modell 21 oder 221 (Perkin-Elmer); UV: Modell 350 (Perkin-Elmer); NMR (in  $\text{CCl}_4$  mit TMS als innerem Standard): Modell A60A (Varian); Massenspektren: Atlas CH4.

Unter „Petroläther“ ohne Siedebereichangaben wird eine zwischen  $60$  und  $70^\circ$  siedende Fraktion verstanden.

## 2. Darstellung von *o*-Nitro-phenyllithium (4) — Allgemeine Vorschrift

Einen 250-ccm-Dreihalskolben, ausgerüstet mit KPG-Rührer (mit Gaseinlaß) und graduiertem Tropftrichter, der zweifach i. Vak. ausgeheizt und mit  $\text{N}_2$  gefüllt worden war, beschickte man mit 2.05 g (10.1 mMol) 2-Brom-1-nitro-benzol (3) und 50 ccm THF (über  $\text{LiAlH}_4$  eindestilliert), führte am dritten Stutzen ein Tieftemperatur-Thermometer ein und kühlte auf  $-104$  bis  $-100^\circ$ . Innerhalb von 12 Min. ließ man 10.1 mMol Phenyllithium (0.51 m) zutropfen (nur geringe Wärmetönung) und rührte die schwarzrote Mischung insges. 105 Min., bevor man mit überschüss., eisfreiem Trockeneis carboxylierte<sup>18</sup>). Nach weiteren 10 Min. erwärmte man durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemp. und verteilte zwischen organ. Solvens und wäbr. verd. Natronlauge. Die nach Ansäuern der wäbr. Phase (verd. Schwefelsäure) freigesetzten Säuren nahm man in Äther auf und erhielt nach üblicher Weiterbehandlung 1.46 g (87%) 5 vom Schmp.  $144^\circ$  (roh) bzw.  $148^\circ$  (2mal aus Benzol), identifiziert durch Mischprobe und IR-Spektrum, daneben 2% Phenol (titrimetrisch bestimmt). Ein Kontrollansatz ergab laut Titration 9.8 mMol (97%) 5 und 0.33 mMol (3%) Phenol; der Neutralteil enthielt 9.7 mMol (96%) Brombenzol, identifiziert durch Mischchromatogramme und IR-Spektren.

## 3. Varianten des Halogen-Metall-Austausches an 3

a) Mit Butyllithium bei  $-150^\circ$ : 1.01 g (5.00 mMol) 3 in 25 ccm THF versetzte man bei  $-152$  bis  $-149^\circ$  binnen 10 Min. mit 5.05 mMol Butyllithium. Es bildete sich ein heller Niederschlag, der allmählich dunkelte. Nach weiteren 30 Min. carboxylierte man und arbeitete nach 2. weiter. Der Säureteil enthielt laut potentiometrischer Titration zwei Carbonsäuren im Verh. 1 : 4 (20% 5 und 80% Valeriansäure aus Butyllithium), Gesamtausb. 43%.

b) Mit Butyllithium bei  $-102^\circ$ : Zu 1.53 g (7.60 mMol) 3 in 50 ccm THF ließ man bei  $-102^\circ$  10.0 mMol Butyllithium tropfen und carboxylierte nach insges. 70 min. Rühren bei der gleichen Temp. Es resultierten 1.02 g (80%) 5 vom Schmp.  $148^\circ$  (2mal aus Benzol). Verwendete man nicht über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknetes 3, wurde kein 5 isoliert.

c) Mit Phenyllithium bei verschiedenen Temperaturen: Man setzte jeweils zwischen 5.5 und 10.0 mMol 3 in 50 ccm Solvens bei verschiedenen Temp. (Tab.) mit der äquimolaren Menge Phenyllithium um und verfuhr im übrigen nach 2. Bei Versuchen über  $-80^\circ$  kühlte man vor der Carboxylierung (nach jeweils 100 Min.) auf etwa  $-90^\circ$  ab. Die Ergebnisse sind in der Tabelle S. 1415 zusammengestellt. Das bei mehreren Versuchen nachgewiesene Nitrobenzol (Ausb. 1–7%) ist nicht aufgeführt.

## 4. Umsetzung von Nitroaromaten mit Aryllithium

a) Nitrobenzol und Phenyllithium: Man versetzte 1 ccm (1.2 g, 9.60 mMol) Nitrobenzol in 50 ccm THF bei  $-104^\circ$  tropfenweise mit 19.5 mMol ätherischem Phenyllithium und carboxylierte die tiefgrüne Mischung nach 60 Min. Man hielt weitere 15 Min. bei tiefer Temp., bevor man das Kühlbad entfernte und das Produkt nach Erreichen der Raumtemp. in einen Neutral- und einen Säureauszug (verd. Natronlauge) zerlegte. Der Neutralteil ergab nach einer Wasserdampfdestillation ein dunkles Öl, das man schichtchromatographisch (aufge-

tragen mit 10 ccm Methanol) auftrennte. Man entwickelte 3 bis 4 mal mit Cyclohexan und eluierte die Bänder mit Aceton. Außer einem dunklen Öl am Start isolierte man 0.11 g (12%) *Azobenzol* und 0.40 g (25%) *Diphenylamin*, die man durch Misch-Schmp. und IR-Spektren identifizierte. Laut potentiometr. Titration enthielt der Säureteil keine Carbonsäure, sondern 19.2 mMol (100%, bez. auf beide Sauerstoffe der Nitrogruppe) *Phenol*.

*Kontrollansatz* (mit 1 Moläquiv. Phenyllithium): 34% *Nitrobenzol* (gaschromatographisch bestimmt), 15% *Azobenzol*, 26% *Diphenylamin* und 100% *Phenol* (bez. auf Phenyllithium).

b) *p-Nitro-toluol* und Phenyllithium: In eine Lösung von 2.34 g (17.1 mMol) *p-Nitro-toluol* in 50 ccm THF ließ man unter Rühren bei  $-102^{\circ}$  20.0 mMol Phenyllithium eintropfen, *carboxylierte* nach insges. 80 Min. und entfernte nach weiteren 90 Min. das Kühlbad. Man extrahierte zunächst mit gesätt. wäbr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (aus der sich nachfolgend keine Carbonsäure gewinnen ließ), sodann mit verd. Natronlauge die phenolischen Bestandteile. Dieser Auszug hinterließ nach üblicher Weiterverarbeitung 1.60 mg (17.0 mMol, entspr. 99%) *Phenol*, das laut IR-Spektrum kein *p*-Kresol enthielt (Schlüsselbanden: 689 und 751/cm (Phenol), 739 und 816/cm (*p*-Kresol)).

c) *Nitrobenzol* und *p-Tollyllithium*: Aus 19.5 mMol *Nitrobenzol* resultierten mit 19.5 mMol *p-Tollyllithium* unter den Bedingungen von 4.a) 1.67 g (15.4 mMol, 79%) *p-Kresol*, das nach dem IR-Spektrum (vgl. 4.b) kein Phenol enthielt.

#### 5. Umsetzung anderer Nitrobromaromaten mit Phenyllithium

a) *4-Brom-3-nitro-toluol* (6a): 0.55 g (2.54 mMol) 6a in 20 ccm THF versetzte man nach 2. zwischen  $-105$  und  $-108^{\circ}$  mit 2.56 mMol Phenyllithium. Die schwarze Mischung hellte sich ca. 100 Min. nach der *Trockeneis*-Zugabe nach Orange auf. Der NaOH-Auszug enthielt kein Phenol, sondern 2.00 mMol (78%, titrimetrisch bestimmt) 6c vom Schmp.  $160-161^{\circ}$  (1mal aus verd. Äthanol mit Aktivkohle); Lit.-Schmp.  $161^{\circ}$ <sup>21)</sup>.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$  (181.1) Ber. C 53.04 H 3.89 N 7.73 Gef. C 53.12 H 4.25 M 8.08

b) *2-Brom-3-nitro-toluol* (7a): Aus 0.561 g (2.60 mMol) 7a bildete sich nach 5.a) eine dunkelrote bis schwarze Mischung, aus deren *Carboxylierung* ein nur schwach gefährhtes Produkt hervorging. Der Säureteil enthielt 2.40 mMol (92%) 7c (titriert) vom Schmp. und Lit.-Schmp.<sup>22)</sup>  $151-152^{\circ}$  (aus Petroläther/Äther) (kein Phenol).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$  (181.1) Ber. C 53.04 H 3.89 N 7.73 Gef. C 53.07 H 4.01 N 7.90

c) *3-Brom-1-nitro-benzol* (8a): Eine Lösung von 0.92 g (4.55 mMol) zonengeschmolzenem 8a in 40 ccm THF versetzte man bei anfänglich  $-108^{\circ}$ , am Ende  $-115^{\circ}$ , binnen 10 Min. mit 5.60 mMol Phenyllithium und *carboxylierte* nach weiteren 2 Min. Die gelbe Mischung dunkelte beim Auftauen und gaste bei der Hydrolyse. Nach potentiometrischer Titration enthielt der Säureteil 0.71 mMol (16%) *m-Nitro-benzoesäure* (8c) und 3.36 mMol (74%) *Phenol*, der Neutralteil 1.30 mMol (29%) *Brombenzol*. -- Aus ähnlichen Versuchen isolierte man 8c, das nach dem Umlösen aus Toluol/Petroläther und Sublimation ( $120^{\circ}/1$  Torr) durch IR-Spektren und den Misch-Schmp.  $141^{\circ}$ , zudem als Methylester (mit Diazomethan) vom Schmp.  $77.5$  bis  $78^{\circ}$  (Lit.-Schmp.  $78.5^{\circ}$ <sup>23)</sup>) identifiziert wurde, Ausb. 9%; Phenolausbb.: 61 und 67%, Brombenzol: 22 und 39% d. Th.

d) *4-Brom-1-nitro-benzol* (9a): Einer Lösung aus 1.23 g (6.10 mMol) 9a in 50 ccm THF setzte man bei  $-105^{\circ}$  unter Rühren 6.10 mMol Phenyllithium tropfenweise zu und *carboxylierte* die dunkelkarminrote Mischung nach insges. 100 Min. (Aufhellung). Das Produkt enthielt außer ungefähr 30% Substrat 9a 4.70 mMol (78%) *Phenol* (Kontrollansatz: ebenfalls 78%) (titriert) und 1.10 mMol (18%) *Brombenzol*; 9c war nicht nachweisbar.

<sup>21)</sup> S. Niementowski und B. Rozanski, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1992 (1888).

<sup>22)</sup> S. Gabriel und A. Thieme, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1079 (1919).

<sup>23)</sup> H. Meyer, Mh. Chem. **22**, 426 (1901).