

Peter Buck und Gert Köbrich

## Über Di- und Trinitroaryllithium-Verbindungen<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 19. Dezember 1969)



Durch Halogen-Metall-Austausch zwischen Di- und Trinitrobromaromaten und Phenyllithium werden bei tiefer Temperatur Lithiumaryle folgender Substitution dargestellt: 2,6-Dinitro (**2b**), 2,4-Dinitro-5(und 3)-methyl (**4b** und **5b**), 3,5-Dinitro-4-methyl (**6b**), 3,5-Dibrom-2,6-dinitro (**8**) und 3,5-Dibrom-2,4,6-trinitro (**15**). Der Nachweis von 2,4-Dinitrophenyllithium (**3b**), Pikryllithium (**13b**), 3,5-Dilithio-2,4,6-trinitro-biphenyl (**20**) und *symm.* Trilithio-trinitro-benzol (**22**) wird beschrieben. Es werden Faktoren mitgeteilt, welche den Halogen-Metall-Austausch gegenüber konkurrierenden Mechanismen Basenaddition an den Aromaten und Reduktion der Nitrogruppen – begünstigen.

### On Di- and Trinitroaryllithium Compounds

Halogen-metal exchanges between di- and trinitrobromobenzenes and phenyllithium at low temperatures allow the preparation of aryl lithium compounds with the following substituents: 2,6-dinitro (**2b**), 2,4-dinitro-5( and 3)-methyl (**4b** and **5b**), 3,5-dinitro-4-methyl (**6b**), 3,5-dibromo-2,6-dinitro (**8**), and 3,5-dibromo-2,4,6-trinitro (**15**). Proof is given for the existence of 2,4-dinitrophenyllithium (**3b**), picryllithium (**13b**), 3,5-dilithio-2,4,6-trinitrobiphenyl (**20**), and *symm.* trilithio-trinitrobenzene (**22**). Steric and electronic factors are elucidated which tend to favour the halogen-metal exchange over two competing side reactions, i. e., addition of the base to the aromatic ring and reduction of the nitro groups.



Wie die vorhergehende Arbeit zeigte, setzen sich Nitroaromaten mit Lithiumorganyle auch bei tiefer Temperatur unter Reduktion der Nitrogruppe um<sup>2)</sup>. Doch können die Redoxreaktionen bei bromierten Nitroaromaten unter geeigneten Bedingungen vollständig von einem Halogen-Metall-Austausch überspielt werden, der die unterhalb  $-100^\circ$  stabilen *o*-Nitro-aryllithium-Verbindungen zugänglich macht. In dieser Arbeit beschreiben wir ähnliche Versuche an bromierten Di- und Trinitroaromaten. Die Voraussetzungen zur Darstellung von Di- und Trinitrolithiumarylen sind insofern anders, als die Einführung einer zweiten – und mehr noch einer dritten – Nitrogruppe die Bereitschaft des Aromaten zur Addition von Basen so enorm steigert<sup>1,3,4)</sup>,

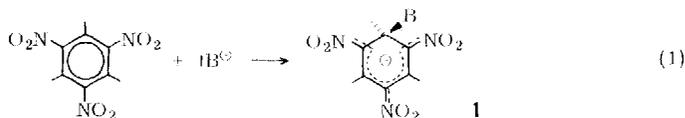
1) P. Buck, Diplomarb. 1966; Dissertat., Univ. Heidelberg 1967. Kurzmitteilungen: G. Köbrich und P. Buck, Angew. Chem. **78**, 1062 (1966); P. Buck und G. Köbrich, ebenda **79**, 986 (1967).

2) G. Köbrich und P. Buck, Chem. Ber. **103**, 1412 (1970), vorstehend.

3) Übersicht: P. Buck, Angew. Chem. **81**, 136 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 120 (1969).

4) Th. Severin, J. Loske und D. Scheel, Chem. Ber. **102**, 3909 (1969), und vorangegangene Arbeiten dieses Arbeitskreises.

daß selbst Redoxreaktionen an den Nitrogruppen in den Hintergrund treten. Einen Halogen-Metall-Austausch an Di- und Trinitroaromaten zu erzwingen, stellt daher zur Aufgabe, vor allem die Additionen an den Benzolring zu unterdrücken.

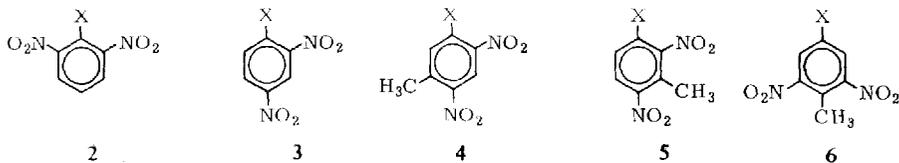


Folgende Überlegung erwies sich als hilfreich: Basenadditionen treten bekanntlich<sup>3)</sup> umso leichter ein, je besser das resultierende Anion **1** (Gl. (1)) durch Mesomerie mit den Nitrogruppen stabilisiert wird. Voraussetzung hierzu ist die (annähernd) koplanare Anordnung der Nitrogruppen zum Aromaten. Den Halogen-Metall-Austausch an Brombenzolen erleichtern die Nitrogruppen vermöge ihres *induktiven* Effektes<sup>2)</sup>, der nicht an die Koplanarität zum Aromaten gebunden ist. Folglich sollte der Halogen-Metall-Austausch vor allem bei solchen Polynitroaromaten möglich sein, deren Nitrogruppen sich durch sterische Hinderung mit Nachbarsubstituenten nicht koplanar orientieren können. Das Experiment bestätigt diese Erwartung.

## Dinitroaromaten

### Halogen-Metall-Austausch an monobromierten Dinitroaromaten

Günstige Voraussetzungen bietet 2-Brom-1,3-dinitro-benzol (**2a**), dessen Nitrogruppen durch den gemeinsamen Bromnachbarn sterisch behindert werden. Die Verbindung bildet mit Phenyllithium in THF bei etwa  $-105^\circ$  (den für den Halogen-Metall-Austausch optimalen Bedingungen<sup>2)</sup>) glatt 2,6-Dinitro-phenyllithium (**2b**), wie die nachfolgende Carboxylierung zu etwa 65% der Dinitrobenzoesäure **2c** bekundet. Da nur 3–7% Phenol nachweisbar sind, spielen Redoxreaktionen an der Nitrogruppe kaum eine Rolle.



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

4-Brom-1,3-dinitro-benzol (**3a**) besitzt eine unbehinderte Nitrogruppe. Seine Umsetzung mit Phenyllithium verläuft undurchsichtig und ergibt nach der Carboxylierung vornehmlich dunkle Öle, daneben aber rund 20% **3c**, welches die Bildung von 2,4-Dinitro-phenyllithium (**3b**) belegt. Da etwa 50% Brombenzol nachweisbar sind, die ein Maß für den Halogen-Metall-Austausch darstellen<sup>2)</sup>, ist anzunehmen, daß sich **3b** noch vor der Carboxylierung teilweise zersetzt.

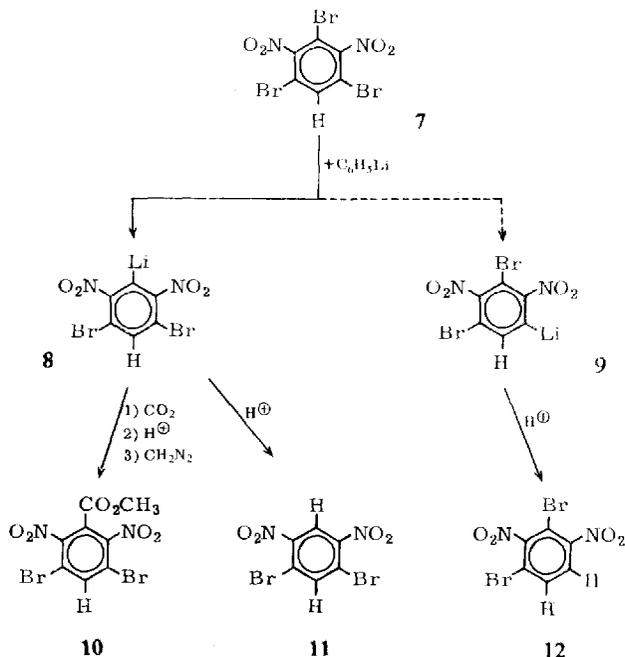
Die 1-Nitrogruppe von **3a** durch ein Nachbarmethyl aus der Aromatenebene herauszudrehen, bedeutet, den Br/Li-Tausch zu begünstigen. Tatsächlich erhält man

aus **4a** 77% der Säure **4c**, aus **5a** sogar 82% **5c**. Die Lithiumorganyle **4b** und **5b** bilden sich demnach glatt und sind zudem unter  $-100^\circ$  thermisch stabil. Als Nebenprodukt aus den Umsetzungen von **3a**, **4a** und **5a** entstehen jeweils rund 20% Phenol – mehr als aus **2a**, dessen durch zwei flankierende Nitrogruppen stärker aktiviertes Halogen der Nitrogruppenreduktion weniger Raum läßt.

Hervorzuheben ist die Bereitschaft von 4-Brom-2,6-dinitro-toluol (**6a**) zum Halogen-Metall-Austausch, die sich in der Umsetzung mit Phenyllithium zu 66% Brombenzol und etwa 40% der Säure **6c** (aus der Carboxylierung von **6b**) dokumentiert und das Ergebnis eines Wechselspiels mehrerer Faktoren sein dürfte: Die Aktivierung des Halogens durch *m*-ständiges  $\text{NO}_2$  ist geringer als in *o*-Position, wie der geringe Br/Li-Tausch an 3-Brom-1-nitro-benzol zeigt<sup>2)</sup>. Da aber zwei Nitrogruppen ihren induktiven Elektronensog vereinen und der Methylsubstituent zugleich ihren mesomeren Effekt aufhebt und damit die Addition an den Aromaten blockiert, kommt trotzdem der Br/Li-Austausch stärker als die Reduktion der Nitrogruppen (ca. 30% Phenol) zum Zuge.

### 3.5-Dibrom-2,6-dinitro-phenyllithium (**8**)

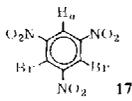
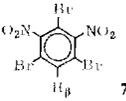
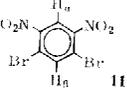
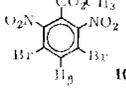
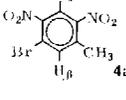
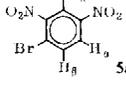
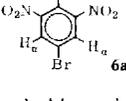
2,4,6-Tribrom-1,3-dinitro-benzol (**7**) reagiert mit Phenyllithium ausschließlich unter Halogen-Metall-Austausch (100% Brombenzol aus 1 Moläquivalent Phenyllithium). Bei der Carboxylierung mit anschließender Diazomethan-Veresterung isoliert man einen einheitlichen Methylester der erwarteten Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6$  mit Schmp.  $165 - 166^\circ$  und einem NMR-Singulett für ein aromatisches Proton bei  $\tau = 1.80$  ppm.



Wird das stärker aktivierte Brom zwischen den Nitrogruppen – oder wird eines der anderen, freier zugänglichen und statistisch begünstigten Halogene ausgetauscht? Die Spektren geben keine Auskunft und versuchte Methylierungen der intermediären Lithiumverbindung keine definierten Produkte. Doch liefert die Protolyse ein Dibromdinitrobenzol vom Schmp. 116°. Daß es sich um das symmetrische Isomere **11** handelt (Lit.-Schmp. 117°<sup>5)</sup>), beweist das NMR-Spektrum mit zwei *Singulets* bei  $\tau = 1.54$  und 1.78 ppm. Die Zuordnung folgt aus den in der Tabelle zusammengestellten chemischen Verschiebungen verwandter Verbindungen.

Damit ist die Bildung des *symm.* Lithiumorganyls **8** aus **7** erwiesen und dem Ester die Struktur **10** zuzuordnen. Es fehlt ein Hinweis auf das Isomere **9**, das sich gleichwohl nebenher gebildet, sich aber den Nachweisreaktionen entzogen haben könnte (s. unten).

Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte) einiger Di- und Trinitroaromaten  
(in CCl<sub>4</sub> mit TMS als innerem Standard)

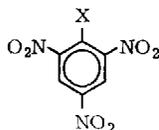
Verbindung	H <sub>a</sub>	H <sub><math>\beta</math></sub>	-CH <sub>3</sub>
 <b>17</b>	1,52		
 <b>7</b>		1,96	
 <b>11</b>	1,54	1,78	
 <b>10</b>		1,80	6,10
 <b>4a</b>	1,48	2,14	7,26
 <b>5a</b>	2,10	2,26	7,49
		(d, J = 8.5 Hz)	
 <b>6a</b>	1,83		7,48

<sup>5)</sup> W. Qvist, Acta Acad. Aboensis, Math. Physica **10** (5) 7, 29 (1936).

## Trinitroaromaten

### Pikryllithium (13b)

Aus Pikrylbromid (**13a**) entsteht mit 1 Moläquivalent Phenyllithium Brombenzol (36–54%), einen Halogen-Metall-Austausch belegend, jedoch kein Phenol (keine Reduktion der Nitrogruppen). Die Carboxylierung führt zu einem Säuregemisch, dessen IR-Spektrum die Anwesenheit geringer Mengen **13c**, damit auch intermediären 2.4.6-Trinitro-phenyllithiums (**13b**) wahrscheinlich macht. Es überwiegen jedoch harzartige Produkte, die zum Teil auf die Basenaddition an das Substrat, zum Teil auf Folgereaktionen des zersetzlichen Lithiumorganyls **13b** zurückgehen dürften.



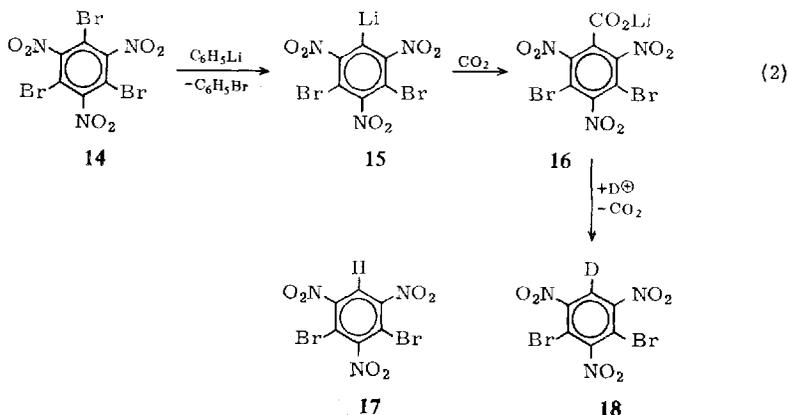
**13a:** X = Br

**b:** X = Li

**c:** X = CO<sub>2</sub>H

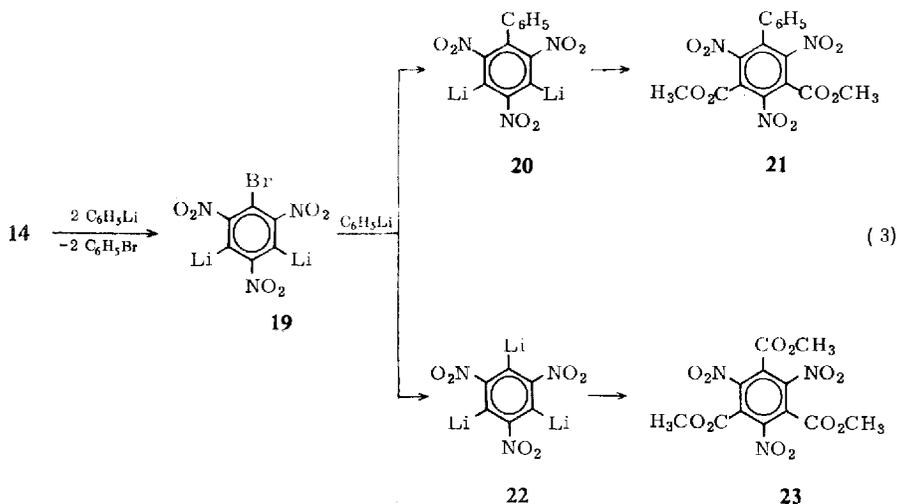
### 3.5-Dibrom-2.4.6-trinitro-phenyllithium (15)

Das sterisch stark behinderte *symm.* Tribromtrinitrobenzol (**14**) setzt sich mit 1 Moläquivalent Phenyllithium weder unter Addition noch unter Reduktion der Nitrogruppen um. Die quantitative Brombenzolausbeute zeigt vollständigen Br/Li-Austausch zum Lithiumorganyl **15** an. Doch liefert die Carboxylierung anstelle der Säure **16** (H statt Li) über 80% des Protonierungsproduktes **17**. Beim Versuch, den Nachweis für **15** durch Deuterolyse mit D<sub>2</sub>O zu **18** zu führen, erhält man keine definierten Produkte. Erst wenn **15** zunächst carboxyliert und anschließend mit D<sub>2</sub>O auf Raumtemperatur erwärmt wird, resultiert laut massenspektrometrischer Analyse ein **18/17**-Gemisch im Verhältnis 3:1. Damit ist gezeigt, daß sich **15** bildet und CO<sub>2</sub> zu **16** aufnimmt (Gl. (2)); doch decarboxyliert das Li-Salz **16** (oder die freie Säure) aus bislang unbekanntenen Gründen leichter als verwandte Verbindungen. Bei Anwesenheit von D<sub>2</sub>O sollte ausschließlich **18** entstehen; der beobachtete Deuteriumverlust kann zumindest teilweise bei der Aufarbeitung eingetreten sein.



### Mehrfach metallierte Trinitroaromaten

Wegen der starken Halogenaktivierung durch die Nitrogruppen gelingt trotz milder Bedingungen der Ersatz aller drei Bromatome von **14**. 3 Moläquivalente Phenyllithium werden glatt umgesetzt und 2.35 bis 2.85 Moläquivalente Brombenzol gebildet. Das nach der Carboxylierung reichlich anfallende Carbonsäuregemisch, durch Kristallisation nicht trennbar, entwickelt bei versuchter Diazomethan-Veresterung nur wenig Stickstoff; wahrscheinlich dominieren die bei Trinitroaromaten bekannten<sup>6)</sup> Diazomethan-*Additionen*. Trotzdem gewinnt man durch chromatographische Trennung zwei Ester, bei denen es sich nach den physikalischen Daten um Trinitrotrimesinsäure-trimethylester (**23**) (Ausbeute 18%) und 2.4.6-Trinitro-3.5-bis-methoxycarbonylbiphenyl (**21**) (Ausbeute 0.3–1%) handelt. Offenbar kommt neben dem *elektrofugen* Br/Li-Tausch auch ein *nucleofuger* Br/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Platzwechsel zum Zuge. Die nach Gl. (3) am Di-Li-Zwischenprodukt **19** angenommene Reaktionsverzweigung ist aus elektronischen Gründen plausibel, wäre aber auch am zuvor besprochenen Primärprodukt **15** denkbar.



Die Existenz des *symm.* Trilithio-trinitro-benzols (**22**) wird durch die Alkylierung mit Äthyljodid zu *symm.* Trinitro-triäthyl-benzol bestätigt. Die verschwindende Ausbeute (2%) steht mit dem Ergebnis von Alkylierungsversuchen an anderen metallierten Nitroaromaten im Einklang und macht zugleich die *Wurtz-Fittig*-Kupplung von **22** mit Brombenzol als möglichen Bildungsweg für **21** unwahrscheinlich.

Mit diesen und den Resultaten der vorangehenden Arbeit<sup>2)</sup> stehen zahlreiche Nitroaromaten, für die sonst elektrophiles Verhalten kennzeichnend ist, in Form ihrer Li-Derivate nunmehr auch als nucleophile Agentien zur Verfügung. Den sich eröffnenden präparativen Möglichkeiten gelten weitere Untersuchungen.

<sup>6)</sup> T. J. de Boer und J. C. van Velzen, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **78**, 947 (1959); T. J. de Boer, *Tetrahedron* [London] **20**, Suppl. 1, 339 (1964).

Zahlreiche Spektren wurden uns von Fräulein Dr. G. Krauß, Frau S. Schneider, Frau G. Rissmann, Fräulein I. Sieburger und Herrn Dr. Ch. Wünsche aufgenommen. Die Arbeit wurde unterstützt durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie und des Wirtschaftsministeriums des Landes Baden-Württemberg. Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, stellte uns Chemikalien zur Verfügung. Der eine von uns (P. B.) genoß ein Stipendium der Studienstiftung des Deutschen Volkes. Allen Genannten sagen wir herzlichen Dank.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Allgemeines

Wir verweisen auf die auch hier geltenden Angaben unter dem gleichen Stichwort in der vorangehenden Arbeit<sup>2)</sup>.

Ausgangsmaterialien: 2-Brom-1,3-dinitro-benzol (**2a**)<sup>7)</sup> wurde 3 mal aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 102°. 4-Brom-1,3-dinitro-benzol (**3a**) war nach Literaturangaben bereitet<sup>8)</sup> und 5 mal aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 71° (das zur Sandmeyer-Reaktion verwendete 2,4-Dinitranilin löst man zweckmäßig zuvor aus Eisessig um und verzichtet auf nachfolgende Trocknung). 5-Brom-2,4-dinitro-toluol (**4a**)<sup>9,10)</sup> war aus Äthanol umgelöst, Schmp. 103°; die Mutterlaugen dieser Ansätze wurden mit überschüss. Anilin behandelt, mit dem **4a** abreagiert<sup>10)</sup>; das übrigbleibende 3-Brom-2,6-dinitro-toluol (**5a**) trennte man schichtchromatographisch ab (Laufmittel: CCl<sub>4</sub>), Ausb. 1.2%, Schmp. 78° (konstant) nach Sublimation (ca. 140°/0.1 Torr) und 2maligem Umkristallisieren aus Methanol; die beim Anreiben der gekühlten Schmelze gebildeten Kristalle schmolzen bei 86° (Lit.-Schmp. 86–87°<sup>11)</sup>); die Verbindung wurde außerdem aus 2,6-Dinitro-*p*-toluidin<sup>12)</sup> durch Bromierung<sup>1,13)</sup> und nachfolgende Desaminierung<sup>1,10)</sup> bereitet. Das gleiche Toluidin wurde in Analogie zu einer Vorschrift von Cadogan et al.<sup>14)</sup> durch Diazotierung in heißem Bromoform in 4-Brom-2,6-dinitro-toluol (**6a**) übergeführt; Roh-Ausb. 54%, Schmp. 87–88° (4 mal aus Methanol, zuerst mit Aktivkohle) (Lit.-Schmp. 89.5–90.5°<sup>11)</sup>). 2,4,6-Tribrom-1,3-dinitro-benzol (**7**), Schmp. 191°, und *symm.* Tribrom-trinitro-benzol (**14**), Schmp. 293–294°, wurden nach Lit.<sup>15)</sup> bereitet und aus Chloroform umkristallisiert. Pikrylbromid (**13a**) gewann man in Anlehnung an die Vorschrift für Pikrylchlorid<sup>16)</sup> aus einem als „4-Brom-1,3-dinitrobenzol“ bezeichneten Präparat der Fa. Schuchardt (München), das überwiegend aus 4-Brom-1-nitro-benzol bestand; die Nitrirung dieses Gemisches<sup>16)</sup> ergab ca. 65% **13a** vom Schmp. 121° (3 mal aus Toluol/Petroläther), Lit.-Schmp. 121°<sup>17)</sup>.

7) H. Lindemann und W. Wessel, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1221 (1925); L. H. Welsh, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3276 (1941); G. S. Hammond, F. J. Modic und R. M. Hedges, ebenda **75**, 1388 (1953).

8) H. H. Hodgson und J. Walker, J. chem. Soc. [London] **1933**, 1620.

9) M. C. Geerling und J. P. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 1011 (1934).

10) H. Lindemann und A. Pabst, Liebigs Ann. Chem. **462**, 24 (1928).

11) W. Qvist und G. A. Ahlgreen, Acta Acad. Aboensis, Math. Physica **14** (1), 34 (1942).

12) Y. Abouzeid und E. Gabaly, Proc. Pharm. Soc. Egypt., Sci. Ed. **35** (7), 43 (1953); zit. nach C. A. **51**, 8673 (1957).

13) Vgl. D. H. Derbyshire und W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] **1950**, 564.

14) J. I. G. Cadogan, D. A. Roy und D. M. Smith, J. chem. Soc. [London] **C 1966**, 1249.

15) Organic Syntheses **13**, 96 (1933); M. E. Hill und F. Taylor, J. org. Chemistry **25**, 1037 (1960).

16) P. F. Frankland und F. H. Garner, J. Soc. Chem. Ind. **39**, T 257 (1920), zit. nach Z. **1920**, III, 792.

17) E. Hertel und G. H. Römer, Z. physik. Chem. (B) **22**, 267 (1933).

## 2. 2,6-Dinitro-phenyllithium (2b)

Nach der allgemeinen Vorschrift<sup>2)</sup> setzte man 1.94 g (7.85 mMol) **2a** in 50 ccm THF bei  $-102$  bis  $-100^\circ$  mit 7.85 mMol *Phenyllithium* (salzhaltig, in Äther) um. Die zuerst weinrote, später dunkelbraune Mischung färbte sich nach der *Carboxylierung* (nach insges. 100 Min.) tomatenrot. Hydrolyse bei Raumtemp. und gewohnte<sup>2)</sup> Aufarbeitung ergaben 1.0 g (61%) 2,6-Dinitro-benzoessäure (**2c**) vom Schmp.  $207^\circ$  (roh und aus Wasser mit Aktivkohle); Lit.-Schmp.  $206.4^\circ$ <sup>18)</sup>. Im NaOH-Auszug fanden sich 0.18 g (3%) *Phenol*.

$C_7H_4N_2O_6$  (212.1) Ber. C 39.63 H 1.90 N 13.21 Gef. C 39.64 H 2.14 N 13.50

Aus einem Kontrollansatz resultierten 68% **2c** und 7% *Phenol* (titrimetrisch bestimmt), aus einem anderen Versuch, der thermolysiert statt carboxyliert wurde, 78% *Brombenzol* (gaschromatographisch ermittelt).

## 3. Nachweis von 2,4-Dinitro-phenyllithium (3b)

2.62 g (10.6 mMol) **3a** in 50 ccm THF versetzte man bei  $-104$  bis  $-100^\circ$  tropfenweise mit 10.8 mMol *Phenyllithium*. Die schwarze Mischung wurde nach 1 Stde. *carboxyliert* und nach weiteren 15 Min. mit 11 mMol 0.96 *m* methanol. Salzsäure versetzt. Die Aufarbeitung der tiefdunklen Mischung lieferte als Säureauszug 0.42 g ölige Kristalle, die zu etwa 70% aus 2,4-Dinitro-benzoessäure (**3c**) bestanden (IR-Spektrum) (Ausb. demnach 13%); nach einmaligem Umkristallisieren aus Toluol/Petroläther mit Aktivkohle Schmp.  $178^\circ$  (Lit.-Schmp.  $181^\circ$ <sup>18)</sup>); identifiziert durch Mischprobe und IR-Spektrenvergleich mit einem authent. Präparat, das ebenfalls bei  $178^\circ$  schmolz.

Im NaOH-Auszug fanden sich neben einer  $NO_2$ -haltigen Beimengung 2.0 mMol (19%) *Phenol*. Der Neutralauszug enthielt 5.5 mMol (52%) *Brombenzol* und 15–20% **3a** (schichtchromatographisch getrennt).

Bei einem Kontrollansatz verzichtete man auf die Zersetzung mit Salzsäure und erhielt bei üblicher Aufarbeitung ca. 23% **3c** (Mischprobe, IR-Spektrum), 50% *Brombenzol* und 11% **3a**. Aus zwei Reaktionen bei  $-112^\circ$  gewann man Säureauszüge, die statt **3c** in vergleichbarer Menge eine harzige, nicht identifizierte Säure enthielten, außerdem entstanden 24% [27%] *Phenol* und 59% [46%] *Brombenzol*.

## 4. 2,4-Dinitro-5-methyl-phenyllithium (4b)

Die Standardumsetzung von 1.60 g (6.1 mMol) **4a** in 50 ccm THF mit 6.1 mMol *Phenyllithium* bei  $-110^\circ$  ergab eine zuerst dunkelblaue, dann schwarze Mischung, die man nach insges. 70 Min. *carboxylierte* und vor der Hydrolyse (mit 12 ccm 0.5 *n*  $H_2SO_4$ ) auf Raumtemp. erwärmte (dunkelrote Färbung).

Der Säureauszug zeigte bei potentiometrischer Titration *einen* Potentialsprung nach 3.84 mMol (entspr. 63% Ausb. an **4c**). Die Säure schmolz nach einmaligem Umlösen aus Benzol (mit Aktivkohle) bei  $168^\circ$  (kein Schmp.-Anstieg bei weiteren Kristallisationen) und nach der Sublimation (ca.  $140^\circ/0.1$  Torr) bei  $169^\circ$ ; Lit.-Schmp.  $178-179^\circ$  (unkorr.)<sup>19)</sup>.

$C_8H_6N_2O_6$  (226.1) Ber. C 42.49 H 2.67 N 12.39 Gef. C 42.69 H 2.75 N 12.78

Der NaOH-Auszug enthielt 1.2 mMol (19%) *Phenol* (unkorrigiert, d. h. einschl. des im *Phenyllithium* eingeschleppten Li-Phenolats) (IR-Spektrum), der Neutralauszug 4.97 mMol (81%) *Brombenzol*.

*Kontrollansatz*: 77% **4c**, 12% *Phenol* (korrigiert) und 83% *Brombenzol*.

<sup>18)</sup> H. A. Sirks, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **27**, 207 (1908).

<sup>19)</sup> A. H. Blatt, *J. org. Chemistry* **25**, 2030 (1960).

## 5. 2,4-Dinitro-3-methyl-phenyllithium (5b)

Die tiefrote Mischung aus 0.55 g (2.1 mMol) **5a** in 50 ccm THF und 2.1 mMol *Phenyllithium* (70 Min. bei  $-112$  bis  $-110^\circ$ ) ergab nach *Carboxylierung* und gewohnter Aufarbeitung 1.72 mMol (82%, titrimetrisch bestimmt) 2,4-Dinitro-3-methyl-benzoesäure (**5c**), die aus Methanol/Wasser (mit Aktivkohle) bei  $189-193^\circ$  und nach Sublimation ( $120^\circ/0.1$  Torr) bei  $190-192.5^\circ$  schmolz; Lit.-Schmp.  $201.5-202.5^\circ$  (unkorr.)<sup>20)</sup>.

$C_8H_6N_2O_6$  (226.1) Ber. C 42.49 H 2.67 N 12.39 Gef. C 42.09 H 2.73 N 12.59

Der NaOH-Auszug enthielt 0.42 mMol (20%, korrigiert) *Phenol*.

Kontrollversuch: 85% **5c** und 19% *Phenol*.

## 6. 3,5-Dinitro-p-tollyllithium (6b)

Die dunkelbraune bis schwarze Mischung aus 1.25 g (4.75 mMol) **6a** in 50 ccm THF und 4.75 mMol *Phenyllithium* hellte sich bei der *Carboxylierung* (nach 1 Stde. bei  $-112$  bis  $-118^\circ$ ) nach Braunorange auf. Im Säureauszug titrierte man 1.95 mMol (41%) 3,5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure (**6c**), die bei  $147-149^\circ$  (1 mal aus verd. Methanol mit Aktivkohle) bzw.  $156-157^\circ$  (nach Sublimation bei  $120^\circ/0.1$  Torr) schmolz; Lit.-Schmp.  $157^\circ$ <sup>21)</sup>.

$C_8H_6N_2O_6$  (226.1) Ber. C 42.49 H 2.67 N 12.39 Gef. C 42.69 H 2.94 N 12.10

Der NaOH-Auszug enthielt 1.40 mMol (30%) *Phenol*, der Neutralteil 3.15 mMol (66%) *Brombenzol*.

## 7. 3,5-Dibrom-2,6-dinitro-phenyllithium (8)

a) *Anschließende Carboxylierung*: Nach der allgemeinen Vorschrift ließ man 7.30 mMol *Phenyllithium* auf 2.54 g (6.27 mMol) **7** einwirken, die in 50 ccm THF gelöst waren, und *carboxylierte* nach 80 Min. bei  $-104$  bis  $-101^\circ$ . Nach Hydrolyse bei Raumtemp. (Schäumen!) trennte man in Säure- und Neutralteil. Letzterer enthielt laut gaschromatogr. Analyse 7.3 mMol (100%, bez. auf *Phenyllithium*, 116%, bez. auf **7**) *Brombenzol*. Der Säureauszug hinterließ 2.15 g eines Säuregemisches, das sich durch Umkristallisieren nicht auftrennen ließ (nach der *Brombenzol*-Ausb. könnte es sich um ein Gemisch aus 84% einer Mono- und 16% einer Dicarbonsäure handeln; mit dieser Annahme entsprechen 2.15 g einer Ausb. von 5.93 mMol oder 95%, bez. auf **7**). Man veresterte einen Teil mit ätherischem *Diazomethan* und trennte schichtchromatographisch mit *Benzol* in 3 Bänder. Aus dem ersten Band ( $R_F$  0.9–1.0) eluierte man mit *Aceton* (p. a.) den einheitlichen *Ester 10* mit Schmp.  $166^\circ$  (aus *Äthanol*). Die beiden anderen Bänder lieferten keine zur Charakterisierung ausreichende Substanzmenge. Aus einem gleichartigen Versuch mit 5.15 mMol **7** und 10.4 ccm 0.4 bis 0.45 *m Phenyllithium* (80 Min. bei  $-110$  bis  $-105^\circ$ ) erhielt man 1.35 g Rohsäure, aus der sich nach der *Diazomethan*-Veresterung säulenchromatographisch (100 g Kieselgel, Elution mit  $CCl_4$ ) als erste Fraktion 0.99 g (58–65%) **10** vom Schmp.  $165-166^\circ$  abtrennen ließen; NMR: s. Tab. S. 1423; Molekülionen des Massenspektrums bei *m/e* 382, 384 und 386 in dem für 2 Br zu fordernden Verh. ( $\sim 1 : 2 : 1$ ).

$C_8H_4Br_2N_2O_6$  (384.0) Ber. C 25.02 H 1.05 Br 41.63 N 7.30

Gef. C 24.84 H 1.20 Br 41.84 N 7.28

b) *Anschließende Protolyse*: Dem Gemisch aus 2.10 g (5.25 mMol) **7** in 50 ccm THF und 5.25 mMol *Phenyllithium* pipettierte man nach 1 Stde. bei  $-110^\circ$  zunächst 1 ccm *Wasser*, später 0.5 ccm *Eisessig* zu. Nach dem Aufwärmen der unverändert schwarz-violetten Mischung auf Raumtemp. extrahierte man die organ. Phase 3 mal mit *Wasser* und engte sie nach dem

<sup>20)</sup> G. H. Harris, P. S. Traylor, B. C. Fischbach und A. W. Baker, J. org. Chemistry **27**, 1917 (1962).

<sup>21)</sup> I. K. Barben und H. Suschitzky, J. chem. Soc. [London] **1960**, 672.

Trocknen ( $MgSO_4$ ) auf 25 ccm ein. Hierin bestimmte man gaschromatogr. 4.65 mMol (89%) *Brombenzol*. Nach vollständigem Verjagen des Solvens im Rotationsverdampfer hinterblieb ein dunkles, beim Stehen durchkristallisierendes Öl. Man chromatographierte an 50 g Kieselgel mit Benzol und kristallisierte die erste Fraktion aus Benzol/Petroläther (1:5). Um die ausgefallenen farblosen Plättchen und gelben Kristalle trennte man schichtchromatographisch (Laufmittel:  $CCl_4$ /Benzol 2:1) in 57 mg Substrat **7** ( $R_F$  0.78–0.88) (Mischprobe) und 417 mg (mindestens 1.3 mMol entspr. 25%) *4.6-Dibrom-1.3-dinitro-benzol* (**11**) vom Schmp. 103–104° (roh) bzw. 115.5–116° (2mal aus  $CCl_4$  mit Aktivkohle); Lit.-Schmp. 117–117.5°<sup>5)</sup>; NMR: s. Tab.

$C_6H_2Br_2N_2O_4$  (325.9) Ber. C 22.11 H 0.62 N 8.60 Gef. C 22.14 H 0.79 N 8.26

#### 8. Umsetzung von Pikrylbromid (**13a**)

Aus 1.62 g (5.50 mMol) **13a** in 50 ccm THF bildete sich mit 5.50 mMol *Phenyllithium* (85 Min. bei –103°) eine vor und nach der *Carboxylierung* schwarze Mischung, die sich schwierig aufarbeiten ließ. Die aus der organ. Phase mit gesättigter wäßr.  $NaHCO_3$ -Lösung (Säureauszug) bzw. verd. Natronlauge („Phenolauszug“ – kein Phenolgeruch beim Ansäuern) gewonnenen Extrakte waren rotbraune, teerige Öle. Den Säureauszug verdünnte man mit THF auf 5 ccm und fand in dieser Lösung u. a. alle IR-Banden, die eine THF-Lösung von authent. *2.4.6-Trinitro-benzoesäure* (**13c**) aufwies. Die potentiometrische Titration des Säureteils mit 0.094 *n* Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid-Lösung zeigte mehrere Potentialsprünge an, deren zweiter erst nach etwa dem berechneten Mehrverbrauch an Maßlösung erschien, als man der Probe eine bekannte Menge **13c** zumischte. Unter der Annahme, daß der erste Sprung von **13c** herrührte, errechnet sich eine Ausb. von 0.7 mMol (13%). – Im Neutralteil fanden sich 3.0 mMol (54%) *Brombenzol*.

Kontrollansatz: 36% *Brombenzol* und 8% **13c**.

#### 9. 3.5-Dibrom-2.4.6-trinitro-phenyllithium (**15**)

a) *Versuchte Carboxylierung*: Man setzte 2.05 g (4.54 mMol) **14** in 55 ccm THF unter Standardbedingungen bei –105° mit 4.54 mMol *Phenyllithium* um und *carboxylierte* nach 80 Min. Man arbeitete den Ansatz auf Säure-, Phenol- und Neutralteil auf. Weder der Säure- noch der Phenolteil enthielten nennenswerte Substanzmengen. Im Neutralteil fanden sich 4.55 mMol (100%) *Brombenzol*. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben mit *Brombenzol* getränkte Kristalle von *2.4-Dibrom-1.3.5-trinitro-benzol* (**17**), die nach 2mal Umlösen aus Chloroform mit Aktivkohle scharf bei 136° schmolzen (Lit.-Schmp. 135°<sup>22)</sup>; NMR: s. Tab.

$C_6HBr_2N_3O_6$  (371.0) Ber. C 19.41 H 0.30 Br 43.15 Gef. C 19.60 H 0.49 Br 42.98

Aus einem weiteren Versuch mit 3.06 g (6.80 mMol) **14** und 8.00 mMol *Phenyllithium* erhielt man im Säureauszug 0.53 g einer Verbindung, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther bei 216° (Zers.) schmolz und nicht näher untersucht wurde (möglicherweise unreine 5-Brom-2.4.6-trinitro-benzol-dicarbonsäure-(1.3), die wegen des Phenyllithium-Überschusses entstanden sein könnte). Der Neutralteil enthielt 8.00 mMol *Brombenzol* (100%, bez. auf Phenyllithium) und hinterließ nach dem Digerieren mit Petroläther (bis 40°) 1.95 g (77% von 6.80 mMol) **17** als Kristallbrei, der nach einmaligem Umlösen aus Chloroform (mit Aktivkohle) bei 129–134° schmolz und nach Mischprobe und IR-Spektrum mit dem oben beschriebenen Produkt identisch war.

b) *Deuterolyse nach Carboxylierung*: Eine Mischung aus 1.71 g (3.80 mMol) **14** in 50 ccm THF und 4.05 mMol *Phenyllithium* (7% Überschuß) *carboxylierte* man nach 1 Stde. bei –110°

<sup>22)</sup> H. O. Jenkins, J. chem. Soc. [London] 1936, 862.

und rührte weitere 15 Min. bei dieser Temp., bevor man 1 ccm (500 mMol) *Deuteriumoxid* zupipettierte und anschließend durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemp. kommen ließ. — Der Säureauszug hinterließ eine geringe Menge der in Vers. 9. a) erwähnten Säure. Im Neutralteil fanden sich 4.00 mMol *Brombenzol*; die nach 9. a) abgetrennten Kristalle ergaben nach schichtchromatographischer Reinigung (Laufmittel:  $\text{CCl}_4/\text{Benzol}$  2:1) 1.18 g (3.20 mMol entspr. 85%) einer **17** + **18**-Mischung ( $R_F$  0.72–0.90), die aus Chloroform in prächtigen, gelben Rhomben kristallisierte; Schmp.  $136^\circ$  (Mischprobe mit dem aus 9. a) erhaltenen **17**); IR (KBr): 3075 (w, C–H) und 2295/cm (m, C–D). Aus dem Intensitätsverhältnis der Massenpeaks bei  $m/e$  371 und 372 errechnete sich ein Mischungsverhältnis von 24% **17** und 76% **18**. Das zur Deuterolyse eingesetzte Deuteriumoxid enthielt laut IR-Spektrum erheblich weniger als 24% H.

#### 10. Nachweis von 1.3.5-Trilithio-2.4.6-trinitro-benzol (**22**)

a) *Durch Carboxylierung*: Man setzte 2.12 g (4.70 mMol) **14** in 50 ccm THF unter Standardbedingungen mit 14.2 mMol *Phenyllithium* um und hielt die tiefdunkelrote Mischung bis zur *Carboxylierung* 100 Min. bei  $-104$  bis  $-100^\circ$ . Nach der Hydrolyse bei Raumtemp. (Schäumen!) trennte man in Neutral- und Säureteil. Der Säureteil wurde mit ätherischem *Diazomethan* verestert und ergab 1.79 g einer halbfesten Masse, die man mit Benzol an 95 g Kieselgel säulenchromatographierte. Als erste Fraktion traten 50 mg (0.3%) *2.4.6-Trinitro-3.5-bis-methoxycarbonyl-biphenyl* (**21**) aus, Schmp.  $184^\circ$ .

NMR: 5 arom. H um  $\tau = 2.44$ , 6H bei 6.02 ppm ( $2\text{OCH}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_{10}$  (405.3) Ber. C 47.41 H 2.74 N 10.37 Gef. C 47.62 H 2.99 N 10.60  
Mol.-Gew. 405 (Massenspektr.)

Als zweite Fraktion der Säulenchromatographie eluierte man 320 mg (18%) *2.4.6-Trinitro-trimesinsäure-trimethylester* (**23**), die man unter vorsichtigem (!) Erwärmen in Methanol (mit Aktivkohle) aufnahm. Beim Aufbewahren des Filtrates in der Tiefkühltruhe bildeten sich schöne, farblose Nadeln vom Schmp.  $179-180^\circ$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_{12}$  (387.2) Ber. C 37.22 H 2.34 N 10.85 Gef. C 37.36 H 2.51 N 10.96  
Mol.-Gew. 387 (Massenspektr.)

Aus mehreren Ansätzen unter ähnlichen Bedingungen isolierte man lediglich ca. 1% **21**, kein **23**. In den Neutralteilen wurden 2.84 bzw. 2.92 Moläquiv. *Brombenzol* (bez. auf **14**) nachgewiesen.

b) *Mit Äthyljodid*: Eine Reaktionsmischung aus 4.75 mMol **14** und 14.3 mMol *Phenyllithium* versetzte man nach 90 Min. bei  $-105$  bis  $-100^\circ$  mit 1.2 ccm (14.5 mMol) *Äthyljodid* in 10 ccm absol. Äther und ließ sie anschließend im Kältebad langsam (ca. 6 Stdn.) auf Raumtemp. kommen. Die auch nach der Zugabe von 20 ccm verd. Schwefelsäure schwarze organ. Phase wurde 2mal mit Wasser extrahiert, dann (ohne Vak.) eingeeengt und mit Aceton auf 25 ccm verdünnt. In dieser Lösung bestimmte man 11.25 mMol (2.37 Moläquiv., bez. auf **14**) *Brombenzol*. 10 ccm dieser Lösung schichtchromatographierte man mit  $\text{CCl}_4$  als Laufmittel und eluierte aus dem obersten Band ( $R_F$  0.85–1.0) 100 mg (umgerechnet 0.085 mMol entspr. 2% Ausb.) *symm.-Trinitro-triäthyl-benzol*, das nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol (mit Aktivkohle) scharf bei  $110^\circ$  schmolz (Lit.-Schmp.  $110^\circ$  22).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$  Mol.-Gew. Ber. 297.3 Gef. 297 (Massenspektr.)